

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA DE $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ NA
DEGRADAÇÃO DA CIPROFLOXACINA SOB
IRRADIAÇÃO POLICROMÁTICA**

TADEU MENDES DE SOUSA COSTA

ORIENTADOR: PROF. DR. GERALDO EDUARDO DA LUZ JÚNIOR

Teresina – PI
2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA DE $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ NA
DEGRADAÇÃO DA CIPROFLOXACINA SOB
IRRADIAÇÃO POLICROMÁTICA**

TADEU MENDES DE SOUSA COSTA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química
Orientador: Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior

Teresina – PI

2018

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE
Ag₃PO₄/SBA-15 NA DEGRADAÇÃO DA CIPROFLOXACINA SOB
IRRADIAÇÃO POLICROMÁTICA**

TADEU MENDES DE SOUSA COSTA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.

Aprovado em 27 de Março de 2018.

Membros da Banca:

Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior
(Presidente da Banca – UESPI)

Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos
(Membro Titular – UESPI)

Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho
(Membro Titular – UFPI)

Prof. Dr. Welter Cantanhede da Silva
(Membro Suplente – UFPI)

Teresina – PI

2018

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais Antônio Mendes da Costa (*in memoriam*) e Danúzia Sampaio de Sousa Costa, meus irmãos e minhas irmãs e, em especial, a minha esposa Débora Cristina e minhas filhas Tainá e Moema pelo incentivo, carinho, compreensão e por estarem sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

- ❖ Inicialmente gostaria de agradecer a Deus e a Ciência, pois sem eles nada teria sentido;
- ❖ Ao meu orientador Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior pela amizade, paciência e principalmente na dedicação dos ensinamentos que foram indispensáveis em me fazer acreditar na realização deste trabalho;
- ❖ A todos os componentes do grupo de Catálise da UESPI, em especial: João, Maciel e Jefferson pela amizade e colaboração;
- ❖ Aos estudantes do PPGQ-UESPI e aos professores Laécio e Reginaldo, pelos momentos de convivência e ensinamentos;
- ❖ Ao laboratório GERATEC/UESPI e aos laboratórios parceiros (LIMAV/UPFI, FISMAT/UFPI e LACAM/UERN);
- ❖ Ao professor Marcílio (*in memoriam*) por ter me ajudado a compreender a importância de ser professor e educador;
- ❖ Aos professores Mendes, Ivan e Samuel, pela amizade e ensinamentos;
- ❖ Aos meus pais, meus irmãos e minhas irmãs, meus sobrinhos e minhas sobrinhas por acreditarem na minha capacidade e me apoiarem em todos os momentos;
- ❖ A minha sogra Sônia, meu sogro Moacir e meus cunhados Moacir e Cristiany, pelo apoio e confiança;
- ❖ Em especial, à minha esposa Débora e minhas filhas Tainá e Moema, pelo amor, carinho e apoio incondicional. Amo vocês;
- ❖ Enfim, a todos aqueles cujos nomes não foram citados, mas que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho fosse desenvolvido.

“A felicidade não se resume na ausência de problemas, mas sim na capacidade de lidar
com eles”
(Albert Einstein)

RESUMO

A ciprofloxacina (CIP) é uma fluorquinolona que suporta os processos convencionais de degradação e, no ambiente, provoca resistência bacteriana. Neste trabalho foi avaliada a fotodegradação da ciprofloxacina sobre os sólidos fosfato de prata (Ag_3PO_4) e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ sob irradiação policromática. Na caracterização dos sólidos, os padrões da difração de raios X (DRX) mostraram boa cristalinidade para o Ag_3PO_4 e a estrutura mesoporosa hexagonal da SBA-15. Além disso, foram utilizados no refinamento Rietveld para a indexação de fases, revelando uma estrutura cúbica de corpo centrado com grupo espacial $\text{P}\bar{4}3\text{n}$ (218) para o Ag_3PO_4 . Os modos vibracionais ativos relativos aos grupos característicos dos sólidos foram identificados utilizando as espectroscopias Raman e infravermelha com Transformada de Fourier (FTIR). As imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC) revelaram predomínio da forma cúbica e tamanho médio de partícula de 498 nm para o Ag_3PO_4 . A espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS) indicou que o Ag_3PO_4 possui energia de banda proibida indireta (E_{BG}), 2,25 eV, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(5\%)$, 2,23 eV, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(10\%)$, 2,21 eV e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(20\%)$, 2,14 eV. A redução dos valores de área específica BET de $582,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (SBA-15) para $373,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(20\%)$), associada com a pequena alteração do diâmetro médio de poro, apontaram que o Ag_3PO_4 ficou impregnado na superfície externa da SBA-15. Os testes catalíticos mostraram que as amostras contendo Ag_3PO_4 , quando irradiadas, originam óxido de prata e prata metálica, evidenciando a fotoinstável do material. Mesmo assim, a fotodegradação da CIP sob radiação policromática, durante 210 min, atingiu 46,51, 56,18, 61,69 e 78,51% de rendimento sobre $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(5\%)$, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(10\%)$, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(20\%)$ e Ag_3PO_4 , respectivamente.

Palavras-chaves: ciprofloxacina, Ag_3PO_4 , SBA-15, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$, fotodegradação.

ABSTRACT

Ciprofloxacin is a fluoroquinolone that is sensitive to the conventional process of degradation and, in the environment, causes bacterial resistance. This study evaluates the ciprofloxacin degradation over the solids silver phosphate and SBA-15 under polychromatic irradiation. In the characterization of the solids, the X-Ray diffraction patterns (XRD) showed good crystallinity degree for both Ag_3PO_4 and the mesoporous hexagonal structure of the SBA-15. Besides, The Rietveld refinement was used in the phase index of Ag_3PO_4 showing a body-centred cubic structure space group $\overline{\text{P43n}}$ (218) for the Ag_3PO_4 . The active vibrational modes related to the characteristic groups of the solids were identified by using Raman spectroscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. The images obtained by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) revealed that cubic forms predominate as well as the average size of the particles, 498 nm for Ag_3PO_4 . The UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) showed that the Ag_3PO_4 has gap band energy (E_{BG}) 2.25 eV, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(5\%)$, 2.23 eV, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(10\%)$, 2.21 eV and the $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(20\%)$, 2.14 eV. The reduction on the specific surface area values (BET) of $582.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (SBA-15) for $373.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(20\%)$) associated with a slight variation in the average pore diameter showed that the Ag_3PO_4 was impregnated on the external surface of the SBA-15. The photocatalytic tests showed that when the samples containing Ag_3PO_4 are irradiated, silver oxide and silver metal are originated from those samples, highlighting the photo-instability of the material. Even so, the photodegradation of CIP under polychromatic irradiation for 210 min, reached yields of 46.51, 56.18, 61.69 and 78,51% over the $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(5\%)$, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(10\%)$, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(20\%)$ and Ag_3PO_4 , respectively.

Key words: ciprofloxacin, Ag_3PO_4 , SBA-15, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$, photodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Principais rotas de entrada de antibióticos no ambiente.....	19
Figura 2.2. Fórmula estrutural da ciprofloxacina.....	21
Figura 2.3. Interconversão das formas de ciprofloxacina (CIP) em função do valor de pH.....	22
Figura 2.4. Principais processos oxidativos avançados.....	27
Figura 2.5. Esquema representativo da ação de um semicondutor na fotodegradação do poluente orgânico representado por “P”.....	28
Figura 2.6. Ilustração do processo fotocatalítico de quebra da água, com a descrição das energias de banda de valência (BV) e de condução (BC) em função do potencial de redução normal de hidrogênio (NHE).....	30
Figura 2.7. Célula unitária dos cristais de Ag_3PO_4	32
Figura 2.8. Influência da morfologia do Ag_3PO_4 na liberação gás oxigênio a partir da fotodecomposição da água.....	33
Figura 2.9. Micrografias de submicrocristais de Ag_3PO_4 com diferentes morfologias: (A) rômica dodecaédrica; (B) cúbica. Difratoograma dos padrões de DRX (C). Espectros de refletância difusa na região UV-vis (D).....	34
Figura 2.10. Representação esquemática dos potenciais de eletrodo máximo da banda de valência (MBV) e mínimo da banda de condução (MBC) do Ag_3PO_4	36
Figura 2.11. Estrutura da SBA-15.....	39
Figura 2.12. Difratoograma de raios X característico da SBA-15.....	40
Figura 2.13. Isoterma de adsorção/dessorção característica da SBA-15.....	40
Figura 2.14. Diagrama representativo das etapas da síntese da SBA-15.....	41
Figura 2.15. Esquema de polimerização do TEOS durante a síntese da SBA-15.....	41
Figura 3.1. Fluxograma geral da síntese do Ag_3PO_4	44
Figura 3.2. Fluxograma geral da síntese da SBA-15.....	45
Figura 3.3. Fluxograma geral da síntese do catalisador $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ (X%).....	46
Figura 3.4. Fluxograma do ensaio fotocatalítico.....	49
Figura 4.1. Padrões de difração de raios X em baixo ângulo das amostras de SBA-15 e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ (X%).....	52
Figura 4.2. Padrões de difração de raios X em médio ângulo das amostras de SBA-15, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ (X%) e de Ag_3PO_4	53
Figura 4.3. Refinamento Rietveld dos padrões de DRX das amostras de Ag_3PO_4 (A) e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ (20%)(B).....	54

Figura 4.4. Célula unitária dos cristais de Ag_3PO_4	55
Figura 4.5. Espectros Raman das amostras de Ag_3PO_4 (a), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(20\%)$ (b), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(10\%)$ (c) e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(5\%)$ (d) e SBA-15 (e).....	57
Figura 4.6. Espectros FTIR das amostras de Ag_3PO_4 , SBA-15 e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ (X%).....	58
Figura 4.7. Micrografia de Ag_3PO_4 (A) e histograma da distribuição do tamanho médio das partículas de Ag_3PO_4 (B).....	59
Figura 4.8. Micrografias das amostras de SBA-15(A), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(5\%)$ (B), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ (10%)(C) e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(20\%)$ (D).....	60
Figura 4.9. Espectros UV-Vis das amostras de Ag_3PO_4 (a), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(20\%)$ (b), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ (10%)(c), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(5\%)$ (d) e SBA-15(e).....	61
Figura 4.10. Energia da banda proibida (E_{BG}) indireta das amostras de Ag_3PO_4 e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ (X%).....	62
Figura 4.11. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e, em detalhe, o <i>inset</i> da distribuição de diâmetro de poros das amostras de SBA-15 e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(X\%)$	63
Figura 4.12. Curvas de absorção da ciprofloxacina na presença de SBA-15(A), fotólise da ciprofloxacina (B), fotodegradação da ciprofloxacina na presença de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(5\%)$ (C), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(10\%)$ (D), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(5\%)$ (E) e de Ag_3PO_4 (F).....	65
Figura 4.13. Curvas de fotodegradação da ciprofloxacina com e sem utilização de fotocatalisadores.....	66
Figura 4.14. Difratoograma em médio ângulo das amostras de Ag_3PO_4 e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ (X%) após o processo fotocatalítico.....	67
Figura 4.15. Possível mecanismo da geração das espécies oxidantes que atuam na fotodegradação da ciprofloxacina.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Ocorrência de ciprofloxacina em matrizes aquosas.....	23
Tabela 2.2. Potenciais padrão em relação ao eletrodo normal de hidrogênio(ENH).....	25
Tabela 2.3. Alguns constituintes da família de materiais do tipo SBA com suas respectivas estruturas de poros.....	39
Tabela 4.1. Parâmetros do refinamento Rietveld dos sólidos Ag_3PO_4 e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ (20%) e os parâmetros do Ag_3PO_4 indexados na base de dados catalográficos.....	55
Tabela 4.2. Propriedades texturais das amostras de SBA-15, Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ (5%), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ (10%) e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ (20%).....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

χ^2 - Fator de ajuste;

AC- *Active carbono*;

Ag₃PO₄-Nps- Nanopartículas de fosfato de prata;

AMB- Biochar (carvão produzido a partir de biomassa) modificado com amino;

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária;

a_o - Parâmetro mesoporoso;

BC- Banda de condução;

BET- Brunauer-Emmett-Teller;

BJH - Barret-Joyner-Halenda;

BV- Banda de valência;

CIP- Ciprofloxacina;

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente;

Cu-Nws- Nanofios de cobre;

DFT- Teoria do funcional da densidade;

DNA- Ácido desoxirribonucleico;

Dp - Diâmetro médio de poros;

DRS- Espectroscopia de reflectância difusa;

DRX- Difração de raios X;

e⁻ - Elétron;

eV- Elétron-volt

E_{BG} - Energia de banda proibida (*band gap*);

ECDC- *European Centre for Disease Prevention and Control*;

ENH- Eletrodo normal de hidrogênio;

ETAs- Estações de tratamento de água;

ETEs- Estações de tratamento de esgotos;

FDA- *Food and Drug Administration*;

FTIR- *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier);

GO- Óxido de grafeno;

h⁺ - Lacuna ou buraco;

ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*;

IUPAC- *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada);

MBC- Mínimo da banda de condução;

MBV- Máximo da banda de valência;

MCM-41- Mobil Composição da Matéria N° 41

MEV-EC- Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo;

OMS- Organização Mundial de Saúde;

pH- Potencial hidrogeniônico;

PhACs- Compostos farmacêuticos ativos;

POAs- Processos oxidativos avançados;

R_B - Fator de Bragg;

RB- Rodamina B;

R_{exp} - Fator de perfil ponderado esperado;

R_p - Fator de perfil;

R_{wp} - Fator de perfil ponderado;

SBA-15- *Santa Bárbara Amorphous* N° 15;

S_{BET}- Área superficial específica obtida pelo método BET;

S_{externa}- Área externa.

SNIS- Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento;

TEOS- Tetraetilortosilicato;

UV-vis- Ultravioleta visível;

V_p – Volume poroso;

w – Espessura de parede;

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	15
CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1 Poluição das águas	17
2.2 Contaminação da água por antibióticos	18
2.3 Ciprofloxacina (CIP)	21
2.4 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	24
2.5 Fotocatálise heterogênea	27
2.6 Fosfato de prata (Ag_3PO_4)	31
2.7 SBA-15	38
2.8 Objetivos	42
2.8.1 Geral	42
2.8.2 Específicos	42
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL	43
3.1 Materiais utilizados	43
3.2 Síntese dos sólidos utilizados nos ensaios fotocatalíticos	43
3.2.1 Síntese do Ag_3PO_4	43
3.2.2 Síntese do suporte catalítico (SBA-15)	44
3.2.3 Impregnação do Ag_3PO_4 na SBA-15	46
3.3 Caracterização dos sólidos catalíticos	47
3.3.1 Difração de Raios X (DRX)	47
3.3.2 Espectroscopia Raman	47
3.3.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	47
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC)	48
3.3.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS)	48
3.3.6 Adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2)	48
3.4 Ensaio Fotocatalítico	49
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 Caracterização	51
4.1.1 Difração de raios X (DRX)	51

4.1.2 Espectroscopia Raman.....	56
4.1.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	57
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC).....	58
4.1.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS).....	60
4.1.6 Adsorção/dessorção de nitrogênio (N ₂)	62
4.2 Fotodegradação da ciprofloxacina (CIP)	64
4.3 Possível Mecanismo da Fotodegradação	67
CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	70
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS	71
APÊNDICE A- Possível mecanismo de formação do Ag ₃ PO ₄ usando como precursores AgNO ₃ e Na ₂ HPO ₄	84
APÊNDICE B- Proposta de mecanismo das reações de hidrólise do TEOS, seguida da reação de condensação em meio fortemente acidificado pelo HCl.....	86

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A poluição das fontes e dos reservatórios de águas naturais por contaminantes químicos têm-se acentuado com o crescimento demográfico e industrial [1, 2]. Dentre os diversos tipos de poluentes, destacam-se as quinolonas, fármacos que mesmo em pequenas concentrações, podem aumentar a resistência bacteriana, patogênicas para a fauna e flora dos ecossistemas aquáticos [3, 4]. Neste contexto, destaca-se a ciprofloxacina (CIP), uma fluorquinolona bastante solúvel em água e muito usada na medicina humana e veterinária. Trata-se de um antibiótico com amplo espectro de atividade antibacteriana que atua nas fases germinativas e proliferativas, inibindo a ação das enzimas topoisomerases bacteriana do tipo II, conhecida como DNA-girase, e do tipo IV, responsáveis pela replicação, transcrição e recombinação do DNA bacteriano [5, 6]. É um fármaco com várias aplicações, com destaque para o uso no combate às infecções urinárias, respiratórias e gastrointestinais [7]. Por apresentar elevada estabilidade e resistência aos processos convencionais de degradação microbiológica, física e química, seu monitoramento ambiental despertou interesse [5].

Neste sentido, pesquisas apontam os processos oxidativos avançados (POAs) como alternativa eficiente na degradação da CIP do meio aquático [5, 8-10]. Diante dos tipos de POAs, enfatiza-se a fotocatalise heterogênea, processo em que um semicondutor ao ser irradiado com energia igual ou acima do valor de sua energia de banda proibida ou *band gap* (E_{BG}) forma um par elétron (e^-) / lacuna (h^+) capaz de facilitar a formação de espécies oxidantes tais como os radicais hidroxila (*OH) e superóxido ($^*O_2^-$) que, juntos com a lacuna (h^+), atuam na degradação dos poluentes [11].

Dentre os vários tipos de materiais semicondutores, o fosfato de prata (Ag_3PO_4) tem se mostrado bastante eficiente na degradação de poluentes orgânicos estáveis sob irradiação de luz visível [12-16]. Estudos tem apontado que as espécies oxidantes, h^+ e $^*O_2^-$, são muito importantes na ação fotocatalítica, quando se usa o Ag_3PO_4 como fotocatalisador [12, 17-21]. Por outro lado, por apresentar elevada instabilidade sob fotoiluminação, dificuldade na separação de nanopartículas e elevado custo, o uso prático deste fotocatalisador quando puro é prejudicado [13].

Contudo, a distribuição do Ag_3PO_4 em um suporte adequado pode elevar sua ação fotocatalítica e aumentar a sua estabilidade, já que o suporte tende a ajudar na separação do par elétron/buraco, elevar a difusão do poluente, proporcionar uma melhor distribuição dos sítios ativos e dificultar a perda do catalisador [11, 13, 15, 22-24]. Neste contexto, a peneira *Santa Bárbara Amorfous*, SBA-15 [25], tem-se mostrado um excelente suporte para o Ag_3PO_4 [12, 13]. Por ser uma peneira molecular mesoporosa, com diâmetro médio de poros variando de 2 a 30 nm, elevada área superficial, estabilidade térmica e hidrotérmica, a SBA-15 apresenta-se como um material promissor nos trabalhos de adsorção e catálise [26, 27].

Assim, este trabalho descreve a síntese de Ag_3PO_4 na qual foi utilizada nitrato de prata (AgNO_3) e hidrogenofosfato de sódio (Na_2HPO_4) como precursores e, como solvente, apenas água, fato bastante importante em relação à preservação do ambiente, pois não precisou de surfactantes orgânicos. Além da síntese e caracterização do Ag_3PO_4 , também se relata a preparação e caracterização da sílica mesoporosa SBA-15, assim como, a impregnação do Ag_3PO_4 neste suporte, resultando nos compósitos $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(\text{X}\%)$, em que $\text{X} = 5, 10$ e 20 , representam as porcentagens em massa de Ag_3PO_4 . Enfim, destaca-se que estes materiais foram obtidos com a finalidade de degradar a CIP presente nos meios aquáticos através da fotocatalise heterogênea sob irradiação policromática e, desta forma, contribuir com a remediação ambiental. Então, para um melhor entendimento dos resultados, fez-se um breve comentário sobre os seguintes tópicos: poluição das águas, contaminação da água por antibióticos, ciprofloxacina, processos oxidativos avançados, fotocatalise heterogênea, fosfato de prata e SBA-15.

Capítulo 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Poluição das águas

A água é um ótimo solvente e, portanto, o meio aquoso se torna fundamental para o transporte dos nutrientes necessários às células, assim como, auxilia na excreção dos resíduos metabolizados e não-metabolizados. Além disso, destaca-se que a transparência da água em comprimentos de onda nas regiões do visível e em parte do ultravioleta, permite a incidência de luz necessária para a ocorrência de processos fotossintéticos e fotocatalíticos sob os corpos de água [28, 29].

Trata-se de um recurso natural renovável que cobre mais de 70% da superfície terrestre, sendo mais de 97,5% de água salgada. Do total de água doce, 68,9% ficam nos pólos, geleiras e icebergs e o restante fica nos lagos e rios, na atmosfera e nos leitos subterrâneos [30]. Considerando toda água doce superficial existente no nosso planeta, 13,7% ficam no Brasil e, deste total, 73% estão na Região Amazônica, restando apenas 27% para atender as necessidades de 95% da população brasileira [31, 32].

A melhoria de vida da sociedade é acompanhada de uma maior produção de energia e de substâncias químicas nas indústrias têxteis, alimentícias, farmacêuticas e outras atividades de produção, elevando o consumo de água. Assim, apesar da Lei nº 11.445, de 5 de Janeiro de 2007 regulamentar diretrizes nacionais do saneamento básico no Brasil, provavelmente não esteja ocorrendo a execução de políticas públicas ambientais na maioria das cidades, já que de acordo com o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), apenas 42% da população brasileira tem seus esgotos tratados [33]. Todavia, o uso da água não sendo feito de maneira sustentável, eleva a necessidade de produção e o descarte de resíduos no solo e nos ambientes aquáticos, aumentando os níveis de contaminação da água [33].

A contaminação da água é capaz de enfraquecer ou até mesmo destruir os ecossistemas naturais, prejudicando a biodiversidade e matando mais pessoas do que todas as demais formas de violência, incluindo as guerras, por ano [34]. Entretanto, a população de maneira equivocada tem-se preocupado somente com a poluição de águas superficiais. Porém, o tratamento de águas

subterrâneas apesar de muito difícil, também requer muita atenção, pois é uma fonte de água bastante usada na agricultura, atividades industriais e no abastecimento público [33].

Neste contexto, a poluição das fontes e dos reservatórios de águas naturais por contaminantes químicos e biológicos deve ser tratada como um problema ambiental no âmbito mundial, destacando-se principalmente contaminantes químicos que apresentam elevada estabilidade química. A saber, estão incluídos os compostos farmacêuticos ativos (PhACs), utilizados na medicina humana e veterinária, que são resistentes aos processos convencionais utilizados nas estações de tratamento de esgotos (ETEs) [2]. Ressalta-se que o lançamento de esgotos domésticos, dos efluentes de indústrias farmacêuticas e o descarte inadequados de fármacos vencidos, são considerados as principais rotas de poluição dos recursos hídricos por resíduos farmacêuticos [35, 36].

Dentre os tipos de fármacos, destacam-se os antibióticos, analgésicos, esteroides e hormônios [37]. Entretanto, apesar da maioria dos fármacos serem capazes de prejudicar a fauna e a flora ambiental, enfatiza-se que a presença de antibióticos, mesmo em pequenas concentrações, pode estimular o desenvolvimento de bactérias cada vez mais resistentes no meio ambiente e, com isso, aumentar os problemas de saúde pública [38].

2.2 Contaminação da água por antibióticos

De acordo com a portaria nº 3916/MS/GM publicada em 30 de outubro de 1998, fármaco é a substância química que atua como princípio ativo do medicamento [39]. Dentre os diversos tipos de fármacos, destacam-se os antibióticos (antimicrobianos), que podem ser definidos como substâncias naturais ou sintéticas que podem inibir o crescimento ou, até mesmo, provocar a morte de fungos e bactérias, sendo muito usados na medicina humana e veterinária [40]. São denominados de bactericidas, quando matam as bactérias e, bacteriostáticos, quando apenas inibem o seu metabolismo e a sua multiplicação [41].

Após a ingestão, as moléculas que formam os antibióticos devem ser metabolizadas principalmente no fígado e nos rins e, desta forma, o organismo é considerado o responsável por eliminar o excesso do fármaco e de outros compostos tóxicos [42]. Outrossim, destaca-se que muitos antimicrobianos por serem ácidos ou bases fracas, exercem influência significativa na forma como são manipulados no organismo, já que as diferenças de pH podem modificar o comportamento dos mesmos [43]. Porém, ressalta-se que uma parte do medicamento ingerido

é excretado via urina e fezes sem sofrer nenhuma metabolização, contaminando o meio ambiente, principalmente os recursos hídricos [44].

A Figura 2.1 mostra as principais rotas de dispersão dos antibióticos no meio ambiente, na qual se aponta como parte das vias de entradas de resíduos destes fármacos, as estações de tratamento de esgotos (ETEs) e as estações de tratamento da água (ETAs) [45]. Por outro lado, ressalta-se que a presença de antimicrobianos, mesmo em doses não letais, são capazes de modificar a carga genética dos microrganismos, elevando a resistência das bactérias em relação ao fármaco exposto e, portanto, exigindo o uso de antibióticos cada vez mais potentes e de difícil degradação [46].

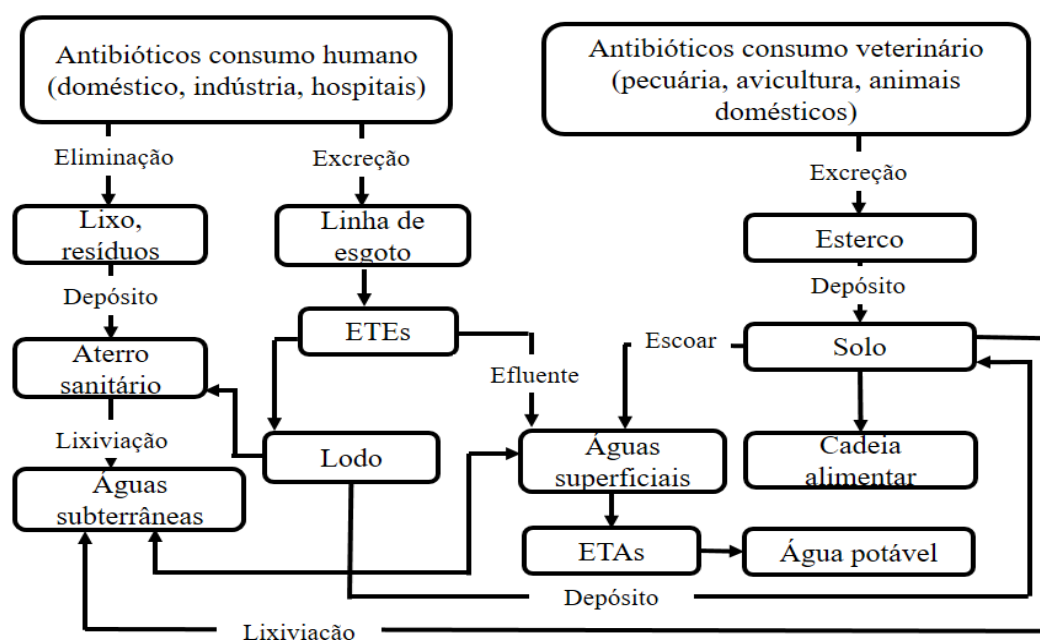


Figura 2.1. Principais rotas de entrada de antibióticos no ambiente [45].

Deste modo, tratar os efluentes contendo fármacos e seus metabólitos é muito importante na conservação dos recursos hídricos e, para o tratamento ser eficaz, torna-se necessário desenvolver métodos de tratamento robustos em que se aplique os recursos naturais de forma sustentável [47]. Por outro lado, além do elevado custo, o tratamento de efluentes contendo PhACs se torna difícil por serem constituídos de misturas contendo substâncias recalcitrantes e tóxicas [2, 48]. Mesmo assim, vale ressaltar que existe a possibilidade de eliminação de alguns antibióticos pelos processos naturais de biodegradação e de degradação abiótica [49].

O tratamento de esgotos domésticos e industriais é fundamental para preservar e manter a saúde do meio ambiente. Porém, quando se trata da remoção de fármacos, o conhecimento de suas propriedades físico-químicas é importante na compreensão de sua remoção e seu destino. Neste sentido, destaca-se que os compostos polares por apresentarem maior afinidade com a água, tendem a ficar na fase líquida. Enquanto que os compostos apolares, assim como os de baixa polaridade, por apresentarem grande afinidade como o lodo, preferem ficar na fase sólida [2].

O fato de um antibiótico não ser encontrado numa estação de tratamento de esgoto, não significa necessariamente que tenha sido eliminado, ou ainda, que a água esteja adequada para consumo, já que o fármaco e seus metabólitos, que podem inclusive apresentar toxicidade mais elevada, podem conter elevada concentração no lodo [50]. Com isso, o uso do lodo digestivo, proveniente das ETEs como adubo, deve ser considerado uma fonte de contaminação do ambiente por fármacos [51].

Desta forma, a dificuldade em remover a maioria dos antibióticos do meio ambiente, mesmo tendo conhecimento de suas características físico-químicas, ainda desperta muitas dúvidas em relação à sua real capacidade em causar efeitos tóxicos para os seres vivos [52]. Este fato se agrava por não existir uma regulamentação para estes produtos quando presentes em águas para consumo, em relação aos efluentes industriais ou domésticos, sugerindo que o descarte irresponsável seja prejudicial a fauna e a flora do ambiente [52].

No Brasil, foi aprovada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), em 26 de outubro de 2010, a resolução RDC 44/2013, que exigiu que a venda de antibióticos só ocorresse com a prescrição e retenção da dosagem deste tipo de medicamento [53]. Ressalta-se também que, esta resolução também abrange os antibióticos de uso humano prescritos pelos médicos veterinários para os animais. Porém, de acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), mais de 50% das prescrições médicas dos antibióticos são feitas de forma inadequada [54].

Enfim, o uso de antibióticos de forma irracional pode acelerar os mecanismos de defesa das bactérias, reduzindo a eficiência destes medicamentos [55]. Por outro lado, estes fármacos também têm contribuído para aumentar a qualidade e a expectativa de vida dos seres; a saber, conforme a OMS, em torno de 25% das mortes estão relacionadas com diversos tipos de infecção, sendo que este percentual, gira em torno de 45% nos países em desenvolvimento [56].

Dentre os diversos antibióticos, destaca-se a ciprofloxacina (CIP), uma fluorquinolona muito usada na terapia de infecções urinárias e diarreias bacterianas, assim como, no tratamento de doenças sexualmente transmissíveis [57]. Na forma de cloridrato de ciprofloxacino, é a única

droga aprovada pela *Food and Drug Administration* (FDA) no combate ao bioterrorismo provocado pelo antraz ou carbúnculo, doença provocada pelo *Bacillus anthracis* [7].

Conforme a FDA, as quinolonas são divididas em quatro gerações e, nesta classificação, a CIP pertence a terceira geração [58]. Entretanto, para o *European Centre for Disease Prevention and Control* (ECDC), as quinolonas apresentam apenas três gerações, ficando a CIP na segunda geração [59]. Destaca-se que na Europa, a CIP é o antibiótico mais prescrito do grupo das fluorquinolona [60]. Um estudo realizado em 2010 mostrou que este antibiótico representou 73% do consumo total das quinolonas de segunda geração na Europa [61].

2.3 Ciprofloxacina (CIP)

A ciprofloxacina (CIP), cujo nome IUPAC *International Union of Pure and Applied Chemistry* é ácido 1-ciclopropil-6-flúor-1,4-dihidro-4-oxo-7-(piperazin-1-il)-quinolino-3-carboxílico, representado pela Figura 2.2, é um fármaco que pertence ao grupo das fluorquinolonas e apresenta as seguintes características: elevada solubilidade em água, baixa solubilidade em etanol e praticamente insolúvel em acetona. Sua primeira síntese foi realizada em 1983 pela Bayer, porém, sua comercialização oral foi aceita pela FDA apenas no final da década de 80 e, somente em 1991, a formulação intravenosa foi aprovada [6, 7].

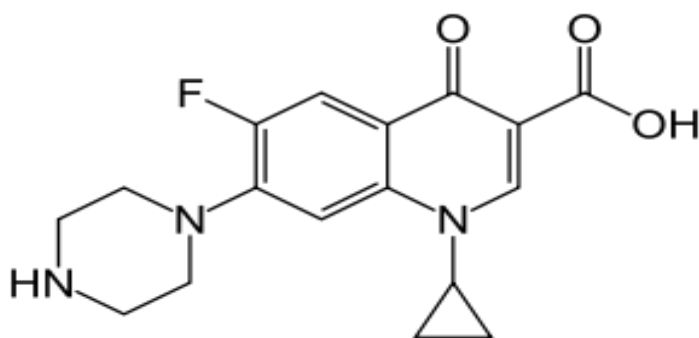


Figura 2.2. Fórmula estrutural da ciprofloxacina [7].

No Brasil, o uso deste medicamento foi regulamentado em 30 de julho de 2013 pela portaria GM/MS Nº 1555 e, conforme a nota técnica de número 361/2014 publicada em janeiro de 2014 no Brasil, o cloridrato de ciprofloxacino é a substância ativa de vários medicamentos, por exemplo, ciprobacter®, ciproxan®, ciproflonax®, oflofloxin®, cipro®, entre outros, cujos nomes variam conforme laboratório de origem [62].

Trata-se de um antibiótico muito utilizado na medicina humana e veterinária por apresentar amplo espectro de atividade antibacteriana que atua nas fases germinativas e proliferativas [5, 6]. Possui atividade contra microorganismos gram-negativos e gram-positivos, sendo esta ação bactericida resultante da inibição das enzimas topoisomerases bacteriana do tipo II, conhecida como DNA-girase, e do tipo IV, que são responsáveis pela replicação, transcrição e recombinação do DNA bacteriano [7]. A inibição da duplicação dos microorganismos é impedida pela realização de ligações de hidrogênio entre grupos aceitadores de elétrons presentes na molécula da CIP com o DNA-girase das bactérias [6].

A CIP apresenta múltiplos grupos funcionais ionizáveis com cinco espécies em equilíbrio cuja espécie predominante depende do pH apresentado pelo meio aquoso conforme mostra a Figura 2.3. Destaca-se que a espécie zwitteriônica predomina no pH neutro, a forma catiônica no meio ácido e a forma aniônica no meio alcalino [61]. Desta maneira, não é adequado representar a CIP usando a forma não iônica (Figura 2.2) nos mecanismos de reação. Apresenta caráter anfótero com $pK_a = 6,1$ (grupo carboxílico) e $pK_a = 8,7$ (grupo amino) e sua forma zwitteriônica predomina em solução aquosa devido a desprotonação do grupo carboxílico e da protonação do grupo amino [8, 63]. Seu ponto isoelétrico apresenta pH igual a 7,4 [60].

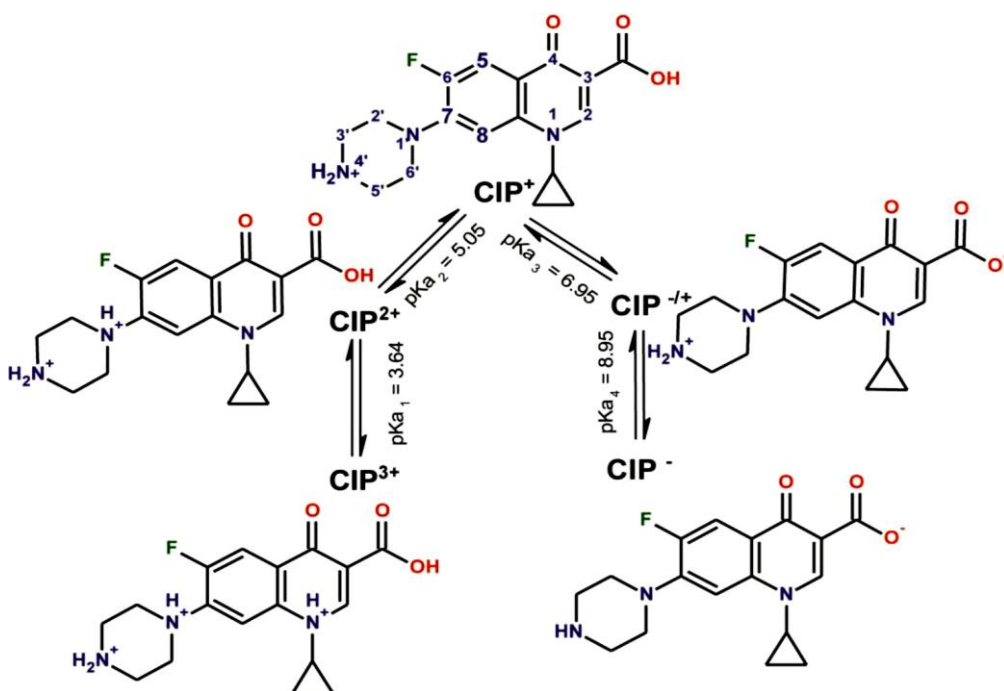


Figura 2.3. Interconversão das formas de ciprofloxacina (CIP) em função do valor de pH [61].

A CIP é um fármaco bastante estável, cuja meia-vida de eliminação muda conforme a idade e o estado de saúde do paciente, podendo variar de 3 h a 7 h em adultos jovens, de 3,3 h a 6,8 h em adultos geriátricos (60-91) anos de idade, podendo atingir o valor de 12,6 h em

adultos com problemas renais [64]. Por apresentar elevada estabilidade, a CIP apresenta resistência aos processos de degradação microbiológica, física e química e, portanto, pode provocar sérias consequências ao ambiente, principalmente aquático, devido desenvolver bactérias mais resistentes [5], elevando os efeitos tóxicos na fauna e na flora com grandes impactos nos ecossistemas aquáticos [61].

A taxa de excreção de um antibiótico não metabolizado no organismo varia conforme a dose administrada, a idade e a condição de saúde do paciente, ficando em geral entre 40 a 90% do valor ingerido [36]. Com relação a dose administrada da CIP nos seres humanos, cerca de 45 a 62% é excretada pela urina, enquanto que 15 a 25% é excretada na forma não metabolizada nas fezes [65]. Fatos que, associados ao descarte inadequado de medicamentos no meio, justificam a presença deste antibiótico principalmente nos recursos hídricos.

Existem vários estudos que mostram a presença deste antibiótico em águas tratadas e não tratadas conforme informado na Tabela 2.1, comprovando a necessidade de se fazer pesquisas com o objetivo de mineralizar a CIP [66]. Neste contexto, destacam-se os processos oxidativos avançados, já que este fármaco não é considerado biodegradável e sua aparente redução observada nas estações de tratamento de esgotos, decorre de sua elevada sorção no lodo. Ressalta-se que por volta de 70% da CIP que entra nas ETEs ficam adsorvidos no lodo bruto [67].

Tabela 2.1. Ocorrência de ciprofloxacina em matrizes aquosas.

Fármaco (Classe terapêutica)	Concentração (ng L⁻¹)	Matriz/País
Ciprofloxacina (Antibiótico)	119	Água de rio/Brasil
	20	Água superficial/EUA
	418,8-667,1	Afluente de ETE/Portugal
	100,8-309,2	Efluente de ETE/Portugal
	28x10 ⁶ -31x10 ⁶	Efluente de indústria/Índia

Fonte: adaptado de [66].

A literatura tem mostrado que a fotodegradação da CIP envolve principalmente a fotossustituição do átomo de flúor por um grupo hidroxila, ou então, a clivagem da piperazina [68]. Entretanto, Salma e seus colaboradores [61] verificaram que primeiro acontece a defluoração e depois a degradação no anel piperazina durante a ação fotocatalítica da ciprofloxacina. Ademais, destaca-se que o processo de fotodegradação exige o conhecimento prévio da capacidade de absorção luminosa do poluente e que, o espectro de absorção da ciprofloxacina apresenta picos de absorção máxima em 272 nm e 323 nm [9]. Entretanto, vale

ressaltar que as condições de pH do sistema influenciam na espécie predominante da CIP, deslocando o seu espectro de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) de 275 nm (pH= 5,5) para 270 nm (pH = 8,1) [69].

Também é importante saber que no processo de fotodegradação, a CIP é transformada a partir de reações com fortes agentes oxidantes, tais como o ânion radical superóxido ($^{\bullet}\text{O}_2^-$), o buraco ou lacuna fotogerado (h^+) e o radical hidroxila ($^{\bullet}\text{OH}$). Porém, os estudos têm mostrado que os buracos (h^+) e o $^{\bullet}\text{O}_2^-$ são os principais oxidantes responsáveis na fotodegradação da CIP [5, 9, 60, 61].

2.4 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

No Brasil, a resolução CONAMA Nº430/2011 regulamenta o lançamento de efluentes, indicando os limites máximos de parâmetros, tais como, os valores de carga orgânica que podem ser despejados. Porém, ainda não existe uma legislação específica em relação aos limites das concentrações de antibióticos [70]. Associado a este fato, destaca-se que os métodos convencionais utilizados nas estações de tratamento de esgotos não são eficientes na remoção completa dos fármacos e de seus metabólitos [71].

Nas remediações de efluentes convencionais mais utilizadas, faz-se um tratamento preliminar usando processos físicos, químicos ou biológicos, em que ocorre apenas a depuração de efluentes através de transferência de fase sem, no entanto, destruir o contaminante. Diante disso, torna-se necessário aplicar os processos oxidativos avançados no tratamento da água e seus efluentes, pois os mesmos são capazes de degradar os contaminantes e não apenas transferi-los de fase [72].

Os POAs consistem em tecnologias baseadas na geração de espécies com elevado poder oxidante em quantidade suficiente para degradar parcialmente ou totalmente a matéria orgânica em fase aquosa e em fase líquida, assim como, alguns poluentes inorgânicos, tais como o HCN e o H_2S [73]. Entre as vantagens destes processos podemos citar: são limpos e pouco seletivos; podem ser viáveis na remoção de contaminantes em baixa concentração e, principalmente, são capazes de provocar a mineralização total dos poluentes. Por outro lado, também apresentam desvantagens, por exemplo: nem todos são aplicáveis em grande escala; possuem custos muito elevados; possuem restrições nos casos de elevada concentração de poluentes e, por não serem seletivos, também mineralizam substâncias benéficas para o ambiente [74]. Além disso, a oxidação incompleta dos poluentes pode formar subprodutos mais tóxicos do que a substância primitiva [75].

Dentre as diversas espécies oxidantes formadas nos POAs, destacam-se o radical hidroxila ($^*\text{OH}$), a lacuna ou buraco (h^+), o ânion-radical superóxido ($^*\text{O}_2^-$), entre outros. O radical hidroxila por apresentar elevado potencial padrão de redução, perdendo apenas para o flúor, conforme Tabela 2.2, baixa seletividade e elevada reatividade, é capaz de mineralizar uma grande variedade de compostos orgânicos, inclusive, os recalcitrantes, bem como, inativar microrganismos presentes nos efluentes [6]. Por outro lado, a elevada reatividade deste radical também pode ser considerada um inconveniente devido promover a degradação de substâncias consideradas não poluentes [76].

Tabela 2.2. Potenciais padrão em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH).

Espécie Química	Potencial Padrão de Redução (V)
Flúor (F_2)	+3,06
Hidroxila ($^*\text{OH}$)	+2,80
Oxigênio nascente [O]	+2,42
Ozônio (O_3)	+2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	+1,77
Permanganato (MnO_4^-)	+1,68
Oxigênio (O_2)	+1,23
Hidroperoxila (HO_2^*)	+1,42

Fonte: adaptado de [74].

Por não ser seletivo, o radical hidroxila é capaz de interagir com diversas regiões da molécula do poluente e, desta forma, dependendo da estrutura química do analito, torna-se complicado a identificação dos subprodutos gerados na degradação [77].

As principais rotas de degradação dos contaminantes orgânicos usando o radical hidroxila são: abstração de átomo de hidrogênio, transferência eletrônica e adição eletrofílica [78]. Conforme mostram as equações (1) e (2), a retirada de hidrogênio forma um radical (R^*) que, reage com o O_2 dissolvido na água e forma o radical peróxido (RO_2^*), o qual pode iniciar uma série de reações em cadeia mineralizando o poluente que, neste caso, predominam os hidrocarbonetos alifáticos [78, 79].



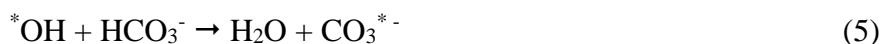
A adição eletrofílica tende a ocorrer nas moléculas contendo ligações pi (π) em que o radical hidroxila ao reagir com a molécula orgânica forma novos radicais, como exemplo temos a descoloração de clorofenóis representada pela equação (3) [80].



A transferência eletrônica tende a ocorrer em moléculas com elevado impedimento estérico, assim como, nos hidrocarbonetos halogenados, formando íons hidróxidos ($\cdot\text{OH}$), conforme mostra a equação (4) [79, 80].



Ressalta-se ainda que a presença dos íons carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-) [81], bem como altas concentrações de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) capturam o radical hidroxila, prejudicando os processos degradativos que são desencadeados por este oxidante, conforme mostram as equações (5), (6) e (7) [82].



Espécies oxidantes, destacando-se o radical hidroxila, podem ser obtidas em sistemas homogêneos ou heterogêneos, na presença ou não de radiação, sendo que os principais tipos estão representados na Figura 2.4 [83].

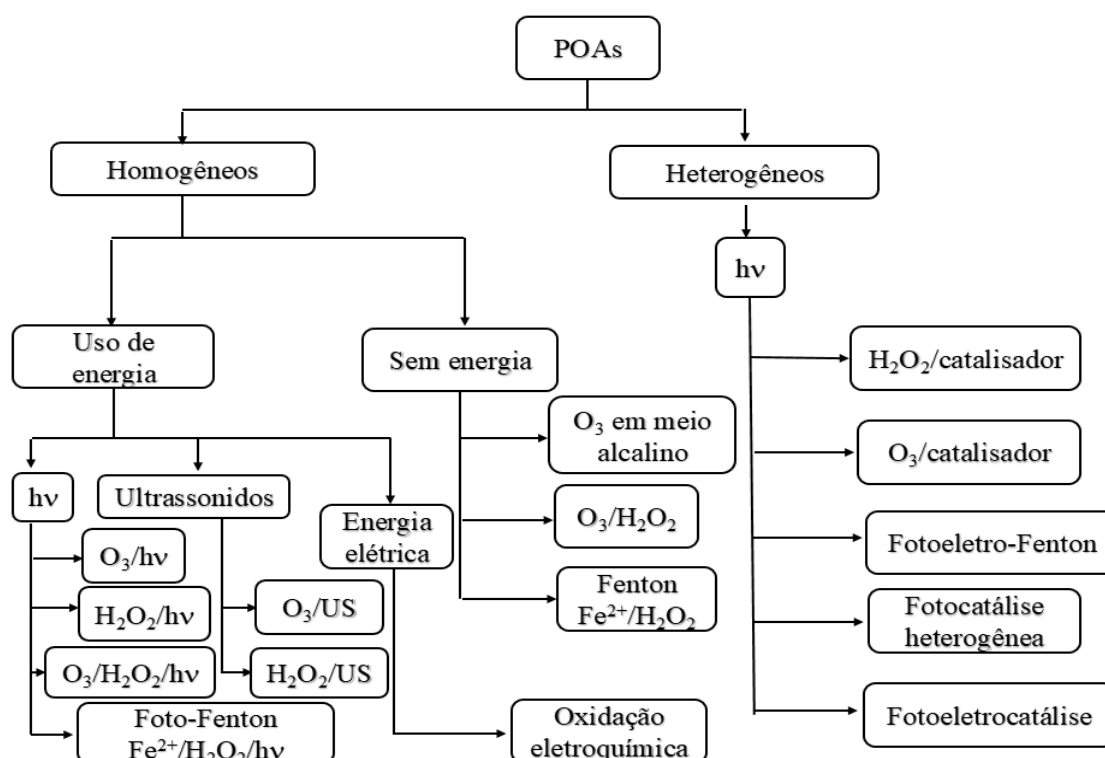


Figura 2.4. Principais processos oxidativos avançados. Fonte: adaptado de [83].

2.5 Fotocatálise heterogênea

O primeiro relato sobre fotocatalise heterogênea ocorreu em 1964 e, tratou de estudos da oxidação de monóxido de carbono (CO) usando superfície iluminada de óxido de zinco [84]. Entretanto, mais estudos foram impulsionados após a publicação publicação, em 1972, do trabalho sobre foto-hidrólise da água catalisada por TiO_2 realizada pelos pesquisadores Fujishima e Honda, que buscavam a obtenção de combustíveis alternativos [85].

Trata-se de um processo fundamentado na fotoativação de um semicondutor, material que apresenta uma descontinuidade de energia entre a banda de valência (BV), de menor energia e ocupada e, a banda de condução (BC), de maior energia e vazia, as quais são separadas por uma região denominada de banda de energia proibida (*band gap*) [86].

O processo fotocatalítico, representado pela Figura 2.5 [87], tem seu início quando o semicondutor absorve fóton com energia ($h\nu$) igual ou superior à energia de *band gap* (E_{BG}), proporcionando a transferência de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e, desta forma, gerando o par elétron (e^-) / lacuna (h^+), conforme mostra a equação (8) [13].

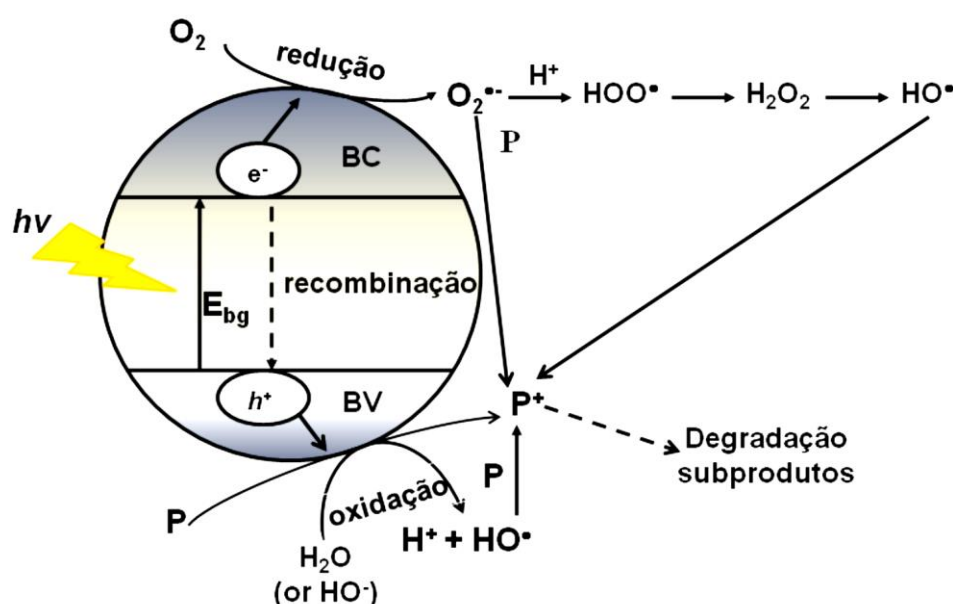
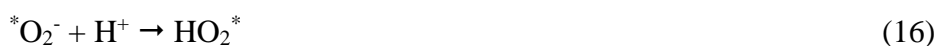


Figura 2.5. Esquema representativo da ação de um semicondutor na fotodegradação do poluente orgânico representado por “P” [87].

As cargas fotogeradas, e^- / h^+ , podem sofrer recombinação interna dissipando a energia absorvida na forma de calor, conforme equação (9), ou ainda, promover reações de oxido-redução gerando sítios oxidantes e redutores capazes de reagir com espécies que se encontram adsorvidas na superfície do catalisador e/ou que estejam presentes na interface sólido-líquido [88]. Dentre estes processos, destacam-se as reações de oxidação dos íons hidróxido ($\cdot\text{OH}$) e da água (H_2O) promovidas pela lacuna (h^+), equações (10) e (11) respectivamente, formando radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), bem como, reação de redução do oxigênio dissolvido ($\cdot\text{O}_2^*$) com o elétron presente na banda de condução, equação (12), formando o ânion radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), que pode induzir outras reações formando radicais hidroxilas ou então atacar diretamente o poluente [86].



Por outro lado, ressalta-se que as espécies oxidantes e redutoras podem desencadear uma série de reações secundárias (equações 13-18) que também podem originar radicais hidroxilas [89].



Os radicais hidroxilas, junto com as espécies $^*O_2^-$ e h^+ , são os principais oxidantes responsáveis pela degradação dos poluentes orgânicos presentes no sistema reacional, aqui representados pelas equações (19 - 21) [13, 20]. Por sua vez, destaca-se que a degradação utilizando os radicais formados a partir das cargas fotogeradas, como o *OH , é dito indireta. Ao passo que a oxidação do poluente na superfície do catalisador usando a lacuna (h^+) como oxidante, é considerado direta [90].



É importante frisar que a eficiência do tratamento de efluentes usando fotocatalise heterogênea depende principalmente dos seguintes fatores: fotoativação e geração do par e^- / h^+ ; separação e transferência de cargas da superfície do fotocatalisador para as espécies adsorvidas; reações na superfície do fotocatalisador e da taxa de recombinação das cargas fotogeradas. Sendo assim, a soma e o sinergismo destes fatores em termos termodinâmicos e cinéticos, determinam a viabilidade e a eficiência do processo fotocatalítico [91].

Em relação ao aspecto termodinâmico, torna-se necessário conhecer os potenciais de eletrodo das espécies adsorvidas no catalisador para, então, avaliar a possibilidade de serem reduzidas ou oxidadas. Por exemplo, na quebra da água ilustrada na Figura 2.6 [92], para ocorrer a oxidação da água (H_2O/O_2) cujo potencial padrão de redução é 1,23 V em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH), o sítio oxidante da BV deve apresentar potencial de redução acima de 1,23 V. Para que ocorra a reação de redução do íon H^+ ($2H^+/H_2$), com potencial padrão

de redução igual a 0,00 V em relação ao ENH, o sítio redutor da BC deve ter potencial de redução menor que 0,00 V [93].

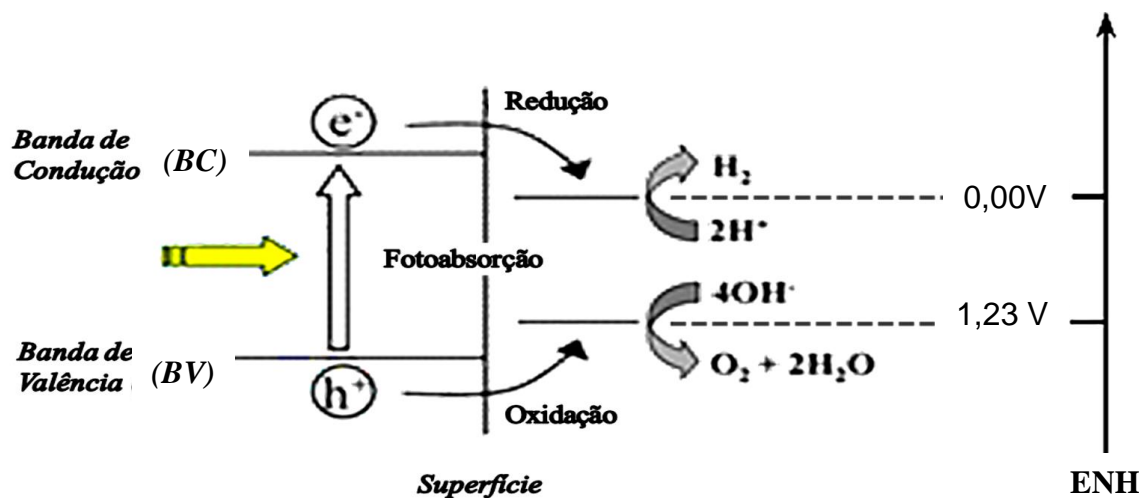


Figura 2.6. Ilustração do processo fotocatalítico de quebra da água contendo as energias de banda de valência (BV) e de condução (BC) em função do potencial de redução normal de hidrogênio (ENH). Fonte: adaptado de [92].

Ressalta-se que os h^+ fotogeradas na BV apresentam potenciais de redução entre +1,0 e + 3,5 V em relação ao ENH; sendo, portanto, excelentes oxidantes. Por outro lado, os potenciais de redução dos elétrons (e^-) presentes na BC, ficam entre -1,5 a + 0,5 V em relação ao ENH, sendo bons redutores [94]. Destaca-se que os valores dos potenciais do elétron e da lacuna variam de acordo com o semicondutor e com as condições do sistema, tais como o pH [95].

Também vale enfatizar que a E_{BG} não pode ser considerada isoladamente como a força motriz das reações fotocatalíticas, mas apenas a energia exigida para a fotoativação do sistema. Assim como, os potenciais de redução das bandas de valência e de condução dos semicondutores representam apenas as condições termodinâmicas das fotorreações possíveis de cada portador de carga, ou seja, elétrons e lacunas fotogeradas. Porém, a eficiência e a seletividade do processo, assim como, os produtos finais da reação também são influenciados por parâmetros cinéticos de natureza intrínseca e extrínseca [96].

Como exemplo de parâmetros intrínsecos temos a velocidade de formação e de destruição dos portadores de carga (e^- / h^+), que estão correlacionadas com outras características que influenciam na atividade catalítica do fotocatalisador, tais como fases cristalógraficas, planos de superfície, tamanho de cristalito, morfologia e defeitos na rede cristalina do sólido catalítico. Enquanto que, como parâmetros extrínsecos, destacam-se a natureza dos reagentes, concentração e pH da solução, massa do catalisador, fonte de radiação e temperatura [97].

A natureza do reagente e do catalisador influencia no equilíbrio, adsorção↔dessorção, o qual é fundamental na fotocatalise heterogênea [21]. Enquanto que, concentrações elevadas do poluente, podem dificultar a ação catalítica devido o mesmo absorver uma parte da radiação que deveria incidir na superfície do catalisador [98]. Também, ressalta-se que uma elevada massa de catalisador provoca espalhamento excessivo da radiação pelas partículas em suspensão e, desta forma, reduzem a energia transferida para o catalisador [99].

Por sua vez, a presença de oxigênio é muito importante, pois além de capturar elétron formando o radical $^*O_2^-$ e, assim, dificultar a recombinação do par e^- / h^+ , também é capaz de reagir com os radicais orgânicos formados durante o processo, possibilitando a completa mineralização dos poluentes [100]. Por outro lado, a temperatura não deve ser muito elevada para não prejudicar a adsorção, que na maioria é exotérmica, bem como favorecer a expulsão do O_2 que se encontra dissolvido [101]. A mudança de pH pode afetar as características superficiais do catalisador, assim como, as propriedades dos poluentes orgânicos [102].

Além destes fatores, deve-se destacar que uma maior energia da superfície do catalisador, associada a uma maior diferença de mobilidade entre a lacuna e o elétron, dificultam o processo de recombinação do par e^-/h^+ . Então, a sinergia entre a grande mobilidade das lacunas e a elevada energia de superfície, aumenta a ação catalítica do material [103].

Dentre os vários fotocatalisadores, o dióxido de titânio (TiO_2) por apresentar fotoestabilidade, baixa toxicidade, ser abundante, possuir elevada estabilidade química e baixo custo, tem sido muito utilizado. Porém, devido sua fotoatividade ser mais acentuada na região do ultravioleta, sua aplicação fica limitada a menos de 4% da radiação solar [104]. Portanto, buscando aproveitar melhor a radiação natural, a literatura [12-16] tem mostrado que o Ag_3PO_4 apresenta atividade catalítica na região visível, a qual compreende em torno de 43% da radiação solar [104].

2.6 Fosfato de prata (Ag_3PO_4)

O fosfato de prata é uma substância muito utilizada como emulsão fotográfica e, no campo farmacêutico, atua como agente antibacteriano [103]. Apresenta produto de solubilidade, K_{ps} , igual a $1,6 \times 10^{-18}$, o que indica facilidade de precipitação em solução aquosa e, conseqüentemente, formação de partículas relativamente grandes devido a sua facilidade de aglomeração [21]. Entretanto, ressalta-se que a redução da concentração das soluções dificulta a agregação das partículas e, portanto, contribui para a formação de partículas menores [105].

Também, vale destacar que a diminuição de temperatura reduz a velocidade de nucleação, levando à formação de partículas menores.

Este semicondutor apresenta estrutura cúbica de corpo centrado, grupo espacial $\overline{P432}$, com parâmetros de célula $a = b = c = 6,010\text{\AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [15, 93]. Quando puro e com tamanho de partícula entre 0,5 a 2 μm , apresenta valores de E_{BG} que varia de 2,36 (indireta) para 2,43 eV (direta), bem como absorve luz em comprimentos de onda até próximo de 530 nm, propriedades que o caracterizam como semicondutor capaz de aproveitar luz visível [14, 106]. Destaca-se que os valores de E_{BG} do Ag_3PO_4 tendem a aumentar com a redução de tamanho das partículas [107], assim como, a faixa de comprimento de onda em que o mesmo absorve varia com a morfologia [108-110]. Ainda com relação a estrutura, a Figura 2.7 mostra que a célula unitária do Ag_3PO_4 é formada por clusters de $[\text{PO}_4]$ e $[\text{AgO}_4]$, ambos tetragonais. Também vale ressaltar que os comprimentos das ligações (P-O) e (Ag-O) são iguais a 1,518 \AA e 2,386 \AA , respectivamente, sugerindo que a ligação P-O seja mais forte [93].

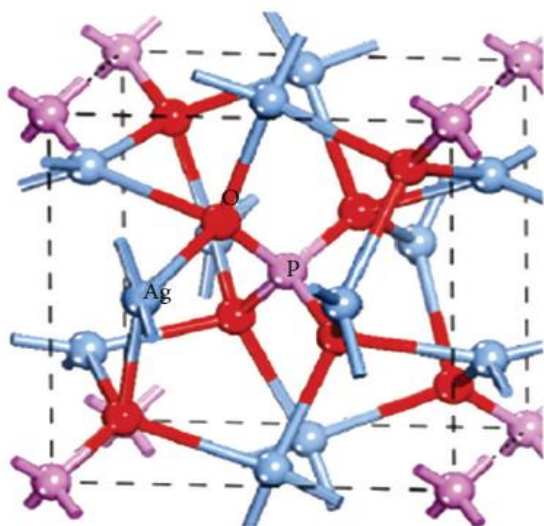


Figura 2.7. Célula unitária dos cristais de Ag_3PO_4 [15].

Conforme já relatado, o Ag_3PO_4 , por ser capaz de absorver luz visível, pode aproveitar uma grande parte da radiação solar para decompor água liberando gás oxigênio (O_2), bem como, degradar contaminantes orgânicos [14]. Sob irradiação de luz visível, pode chegar a rendimento quântico de até 90% na geração de O_2 a partir da decomposição da água em comprimentos de onda acima de 420 nm, enquanto que para a maioria dos fotocatalisadores, este rendimento fica abaixo de 20% [110]. Porém, ressalta-se que o Ag_3PO_4 tetraédrico apresenta maior facilidade em decompor a água do que o mesmo nas morfologias cúbica e rômica dodecaédrica sob irradiação de luz visível, conforme apresentado na Figura 2.8 [103].

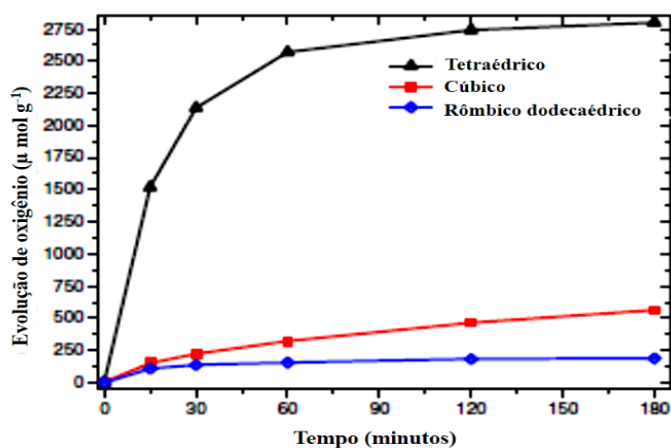


Figura 2.8. Influência da morfologia do Ag_3PO_4 na liberação gás oxigênio a partir da fotodecomposição da água. Fonte: adaptado de [103].

A morfologia do Ag_3PO_4 pode ser prevista a partir da razão entre as intensidades dos primeiros picos no difratograma dos padrões de difração de raios X (DRX). Por exemplo, o difratograma da Figura 2.9 (C) revela que a razão entre as intensidades dos picos relativos aos planos (110) e (200) é maior na forma rômbica dodecaédrica (Figura 2.9 (A)) do que na forma cúbica (Figura 2.9 (B)), sugerindo a formação inicial do plano (110) no Ag_3PO_4 rômbico e, do plano (200), para o Ag_3PO_4 cúbico. Destaca-se também que a Figura 2.9 (D) aponta que o Ag_3PO_4 rômbico dodecaédrico apresenta maior absorção de luz do que o cúbico [108]. Além de influenciar na absorção de luz, a morfologia também altera a área superficial, característica fundamental na interpretação dos resultados catalíticos. Por exemplo, a área de superfície do Ag_3PO_4 rômbico dodecaédrico é $2,18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ao passo que, na forma cúbica é $2,32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Porém, os estudos mostram que a degradação de poluentes orgânicos é mais acentuada quando se usa o Ag_3PO_4 rômbico dodecaédrico do que o cúbica sob irradiação de luz visível, corroborando com a hipótese da atividade catalítica depender de várias características do semicondutor [108].

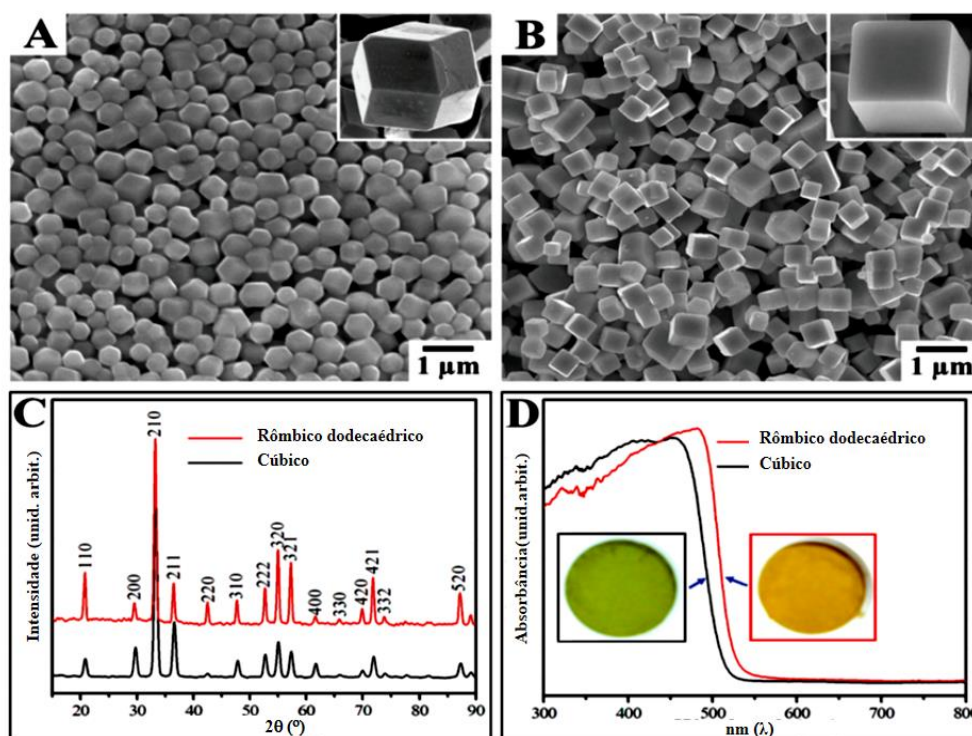


Figura 2.9. Micrografias de submicrocristais de Ag_3PO_4 com diferentes morfologias: (A) rômbica dodecaédrica; (B) cúbica. Difratoograma dos padrões de DRX (C). Espectros de refletância difusa na região UV-vis (D). Fonte: adaptado de [108].

É importante destacar que o tipo de sal precursor pode afetar a pureza, a morfologia, o tamanho de partícula e a atividade fotocatalítica de Ag_3PO_4 . Por exemplo, utilizando fosfato de sódio (Na_3PO_4) como precursor, o meio pode atingir um pH alcalino, favorecendo a formação de AgOH , que por ser instável, decompõe-se em óxido de prata (Ag_2O) e água. A presença de Ag_2O como impureza inibe o crescimento do Ag_3PO_4 , efeito conhecido como *zener pinning* e, desta forma, o Ag_3PO_4 obtido a partir do Na_3PO_4 tende a ser menor do que usando Na_2HPO_4 e NaH_2PO_4 [111]. Por outro lado, o sal hidrogenofosfato de sódio (Na_2HPO_4) não apresenta caráter alcalino suficiente para precipitar o AgOH , enquanto que o di-hidrogenofosfato de sódio (NaH_2PO_4), por apresentar caráter ácido maior do que o Na_2HPO_4 , não fornece condições adequadas para a formação do hidróxido de prata. Então, a literatura aponta que o Ag_3PO_4 obtido a partir do Na_2HPO_4 apresenta melhor resultado catalítico quando comparado ao fosfato de prata preparado usando Na_3PO_4 e NaH_2PO_4 como precursor de fosfato [111]. Para esclarecer a formação do Ag_3PO_4 a partir dos precursores, AgNO_3 e Na_2HPO_4 , veja o APÊNDICE A.

Enfim, os resultados fotocatalíticos e a estabilidade de um semiconductor não devem ser atribuídos apenas a área de superfície e à capacidade de absorção de radiação. Também é

importante destacar outros parâmetros, tais como: energia da superfície de cada plano do cristal; mobilidade das cargas fotogeradas; tamanho de partículas, estrutura eletrônica e potenciais de eletrodo de suas bandas de valência e de condução [112].

Por exemplo, na fotodegradação do bisfenol (BPA) usando partículas de Ag_3PO_4 com tamanhos de 50, 200, 400 e 500 nm, o melhor resultado fotocatalítico e a maior estabilidade foram obtidas com as partículas de 400 nm. O menor tamanho das partículas de Ag_3PO_4 favorece o processo de aglomeração e, além disso, por ser mais instável, facilita a formação de prata metálica que, em grande quantidade, bloqueia a superfície do Ag_3PO_4 e, conseqüentemente, reduz sua capacidade de absorver luz [113]. A elevada fotoinstabilidade do Ag_3PO_4 pode levá-lo a reação de óxido-redução devido a presença do próprio par e^- / h^+ fotogerado, conforme equação (22) [14].



Porém, a formação de prata metálica (Ag) em pequena quantidade pode aumentar a estabilidade do Ag_3PO_4 devido ao efeito da ressonância plasmônica na superfície, que ajuda no transporte do elétron da BV para a BC, dificultando a recombinação do par e^- / h^+ [17].

Com relação à energia nas faces do cristal, a teoria do funcional da densidade (DFT) mostra que a energia de superfície da plano (110) igual a $1,31 \text{ J m}^{-2}$ é maior que o valor obtido para o plano (200) que é de $1,12 \text{ J m}^{-2}$, indicando assim, uma maior reatividade da face (110) em relação à face (200) [108]. Os resultados teóricos também revelaram que lacunas fotogeradas mais leves implicam numa maior mobilidade e, portanto, o transporte para a superfície fica mais direto e, desta forma, a recombinação do par e^- / h^+ fica mais difícil, aumentando a estabilidade e a atividade catalítica. Desta forma, a combinação da grande mobilidade das lacunas com a elevada energia de superfície, resulta num efeito sinérgico que pode ajudar na explicação da atividade fotocatalítica dos planos do cristal não serem equivalentes [103].

O conhecimento da estrutura eletrônica do Ag_3PO_4 também é importante para compreender sua atividade fotocatalítica. A Figura 2.10 mostra os potenciais da BV e da BC, assim como, seus respectivos orbitais para o Ag_3PO_4 . Nesta figura, percebe-se que a BV deste semicondutor é constituída pelos estados (2p) do oxigênio e (4d) da prata. Por outro lado, a BC apresenta os estados (5s e 5p) da prata, os quais se encontram hibridizados, provocando a dispersão de energia e favorecendo a transferência dos elétrons para a superfície em todas as direções [93, 110, 114]. Também, destaca-se que a presença de “estados d” na banda de

condução dificulta a mobilidade dos elétrons, favorecendo a recombinação do par e^- / h^+ e, conseqüentemente, reduz a atividade fotocatalítica. Por sua vez, a presença dos íons ($3Ag^+$ e PO_4^{3-}) inibe a presença dos orbitais d na BC do Ag_3PO_4 , contribuindo na separação dos orbitais $Ag(5s)$ presentes na BC dos orbitais $Ag(4d)$ e $O(2p)$ que se encontram na BV. Assim, o elevado desempenho fotocatalítico do Ag_3PO_4 também pode ser atribuído a ausência de caráter d na BC [110].

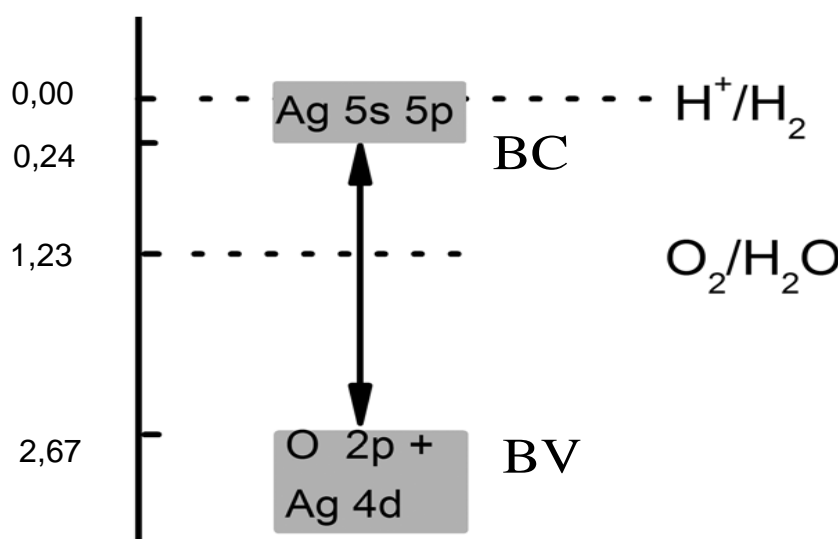


Figura 2.10. Representação esquemática dos potenciais de eletrodo máximo da banda de valência (MBV) e mínimo da banda de condução (MBC) do Ag_3PO_4 . Fonte: adaptado de [93].

A capacidade de óxido-redução de um semiconductor depende dos seguintes potenciais de eletrodo: máximo da banda de valência (MBV) e mínimo da banda de condução (MBC). Para o Ag_3PO_4 , Figura 2.10, o potencial (MBV) em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a 2,67 V, o qual sendo maior do que o potencial de redução da água (1,23 V), justifica a capacidade do Ag_3PO_4 em oxidá-la, liberando gás oxigênio (O_2), conforme reação: $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$. Por outro lado, devido o potencial (MBC) deste semiconductor ser igual a 0,24 V, portanto, maior que o potencial de redução do par ($2H^+/H_2$) que é 0,00 V, explica o porquê do mesmo não ser capaz de reduzir água produzindo gás hidrogênio [14].

Diante do que foi discutido sobre o Ag_3PO_4 , pode-se afirmar que se trata de um excelente fotocatalisador na região visível do espectro eletromagnético. Porém, por apresentar elevado custo e baixa estabilidade na presença de luz, sua aplicação como fotocatalisador se torna limitada quando o mesmo se encontra puro. Portanto, tem-se realizado estudos com o objetivo de buscar materiais que aumentem a estabilidade e a atividade catalítica do Ag_3PO_4 [12, 13].

Por exemplo, a presença de carbono esférico aumenta a absorção de luz e ajuda na separação do par e^- / h^+ , elevando a atividade e a estabilidade fotocatalítica do Ag_3PO_4 , mas em excesso, o carbono recobre a superfície do Ag_3PO_4 e, assim, dificulta a absorção de luz [112].

Por outro lado, o material Ag_3PO_4 -Nps/Cu-Nws apresentou elevada estabilidade sob irradiação de luz visível, devido a captura dos elétrons fotogerados por nanofios de cobre (Cu-Nws) na interface entre Ag_3PO_4 e cobre (Cu), dificultando assim, a recombinação do par e^- / h^+ e, dessa forma, aumentando a estabilidade das nanopartículas de fosfato de prata (Ag_3PO_4 -Nps). Neste estudo, a taxa de degradação da CIP após 2,5 h foi de 30% usando apenas Ag_3PO_4 Nps (10 nm), enquanto que, aplicando Ag_3PO_4 Nps / Cu-Nws, chegou-se a 85% no mesmo tempo [9]. Também, foi comprovado que a degradação da CIP usando o composto CeO_2/Ag_3PO_4 é mais acentuada do que usando apenas o Ag_3PO_4 , como fotocatalisador [16].

Por sua vez, o bom resultado obtido na degradação da rodamina B (RB) usando $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$ -30% pode ser atribuído ao fato deste material ter maior área superficial do que o Ag_3PO_4 puro, pois um bom equilíbrio entre os processos de adsorção e dessorção é o primeiro passo nos processos de fotocatalise heterogênea. Também, pode-se sugerir que a interação entre $g-C_3N_4$ e Ag_3PO_4 tenha facilitado a transferência de elétrons, favorecendo o processo fotocatalítico [21].

É importante destacar que a formação de heteroestruturas favorece a separação do par e^- / h^+ , elevando a estabilidade e atividade fotocatalítica do material. Por exemplo, no composto $Ag/Ag_3PO_4/AC$, o *active carbon* (AC) contribui para uma melhor absorção de luz, enquanto que a prata metálica facilita a separação do par e^- / h^+ . Então, o material $Ag/Ag_3PO_4/AC$ tende a ser um excelente fotocatalisador [18]. Outrossim, o composto $Ag/Ag_3PO_4/AMB$, mostrou-se mais eficiente na fotodegradação da amoxicilina atingindo uma taxa de degradação igual a 80% em 120 min, maior do que 65%, taxa encontrada usando apenas Ag_3PO_4 como fotocatalisador [20].

O composto Ag_3PO_4/GO apresentou elevada estabilidade e a taxa de degradação da rodamina B na presença de luz visível foi de 100% em apenas 22 min, enquanto que, o Ag_3PO_4 puro conseguiu degradar 99% do corante no tempo de 48 min. Diante deste resultado, foi sugerido que a presença de óxido de grafeno (GO) favorece a transferência dos elétrons e, assim, a recombinação do par e^- / h^+ se torna mais difícil, justificando a melhor eficiência catalítica do Ag_3PO_4/GO [112]. Estudos também apontam que a dispersão do Ag_3PO_4 na superfície de grafeno, dificulta a aglomeração, assim como, aumenta o poder de absorção de luz do Ag_3PO_4 . Além disso, facilita a separação do par e^- / h^+ , fato que pode estar associado com a condutibilidade elétrica do grafeno [115].

Dentre os vários tipos de suportes em que o Ag_3PO_4 pode ser impregnado, destaca-se a peneira molecular SBA-15 que, por apresentar estabilidade térmica e hidrotérmica e interagir com o Ag_3PO_4 , é considerada segura para o meio ambiente e para a saúde do ser humano [12]. Além disso, por apresentar elevada área superficial, a SBA-15 aumenta a difusão dos poluentes, assim como, melhora a distribuição dos sítios ativos [13].

Por exemplo, o bom desempenho da fotodegradação dos corantes rodamina B (RB) e alaranjado de metila usando o $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ como fotocatalisador, foi atribuído ao sinergismo entre a elevada capacidade de adsorção dos corantes na SBA-15 com a grande capacidade de absorção de luz visível do Ag_3PO_4 . A elevada área superficial da SBA-15 promove uma melhor distribuição dos sítios ativos e, desta forma, dificulta a recombinação do par e^- / h^+ [13]. Também foi revelado que nanopartículas de Ag_3PO_4 suportadas na SBA-15 apresentam acentuada atividade fotocatalítica em relação à degradação do corante rodamina B na presença de luz visível [13].

2.7 SBA-15

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC-1972) classifica os materiais porosos de acordo com o diâmetro médio dos poros em: microporos ($d < 2 \text{ nm}$); mesoporos ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) e macroporos ($> 50 \text{ nm}$) [116]. Dentre os diversos materiais porosos, destacam-se os constituídos a base de sílica devido apresentarem elevada resistência mecânica, alta estabilidade térmica e hidrotérmica e baixa reatividade química [117]. Em busca de materiais que, além destas características, também apresentassem uniformidade no tamanho e arranjo espacial de poros, pesquisadores da *Mobil Oil Research* sintetizaram no início da década de 90 uma família de materiais ordenados denominada de M41S e, nesta classe de materiais, a MCM-41, foi considerada a primeira peneira mesoporosa constituída de poros ordenados numa simetria hexagonal [118].

Em 1998, na Universidade de Santa Bárbara (Estados Unidos), ZHAO e colaboradores [25] conseguiram sintetizar materiais denominados de SBA (*Santa Bárbara Amorphous*), sílicas mesoporosas amorfas com estrutura hexagonal de poros e elevada estabilidade térmica e hidrotérmica. Dentre os vários tipos de SBA apresentados na Tabela 2.3, destaca-se a SBA-15 por apresentar poros altamente ordenados com diâmetros entre 2 e 30 nm, área de superfície variando de 600 a 1000 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$, bem como, inércia química e transparência na região do visível [25]. Além disso, devido ter uma espessura de paredes de poros que varia de 3 a 6 nm, possui

maior estabilidade térmica e hidrotérmica em relação à MCM-41, cuja espessura de parede gira em torno de 0,5 a 1,5 nm [119].

Tabela 2.3. Alguns constituintes da família de materiais do tipo SBA com suas respectivas estruturas de poros.

SBA	Estrutura de Poros
1	Cúbico
2	Hexagonal/cúbico 3D
3	Hexagonal 2D
7	Hexagonal 3D
15	Hexagonal 2D
16	Cúbico 3D

Fonte: adaptado de [26].

A SBA-15 apresenta poros hexagonais distribuídos unidirecionalmente com mesoporos interligados por microporos, conforme Figura 2.11, permitindo o alojamento e a dispersão de moléculas hóspedes dentro de seus canais [26]. Portanto, dentre as várias aplicações desta peneira, destaca-se seu uso em processos de adsorção de fármacos [120, 121], para liberação controlada de medicamentos [122] e como fase estacionária em cromatografia [123]. Porém, apesar de não apresentar sítios ativos, outras características como estrutura porosa, elevada área superficial, inércia química, estabilidade térmica e hidrotérmica, sugerem que este material seja um promissor suporte catalítico [26].

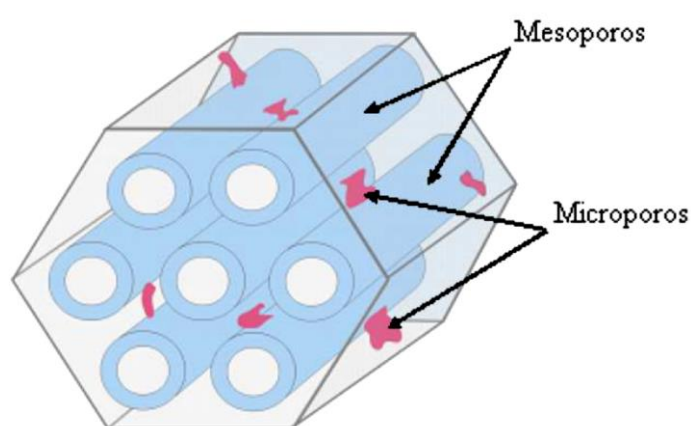


Figura 2.11. Estrutura da SBA-15 [26].

Segundo Zhao e colaboradores [25] a presença dos planos cristalográficos (100), (110) e (200) presentes no difratograma de raios X em baixo ângulo da SBA-15 conforme Figura 2.12 [124], são característicos de estruturas hexagonais com grupo espacial $P6mm$. Por outro lado,

a isoterma tipo IV mostrada na Figura 2.13, associada à histerese do tipo I, indica que a SBA-15 apresenta mesoporos cilíndricos e de tamanho uniforme [125].

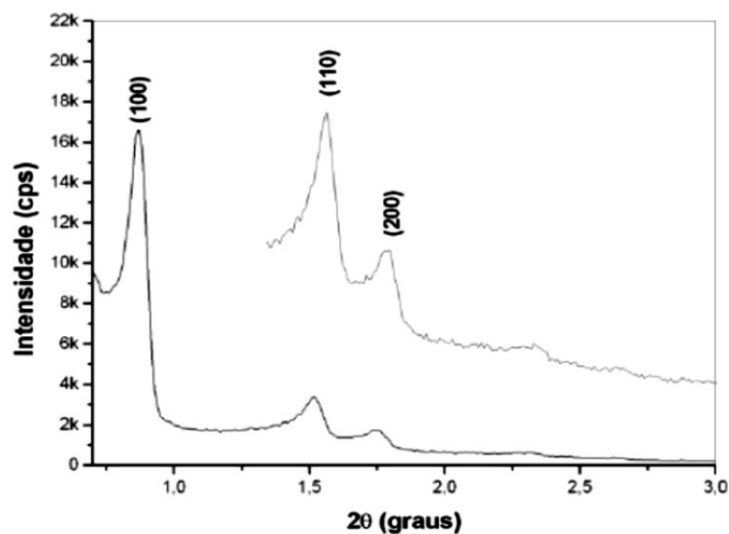


Figura 2.12. Difratoograma de raios X característico da SBA-15 [124].

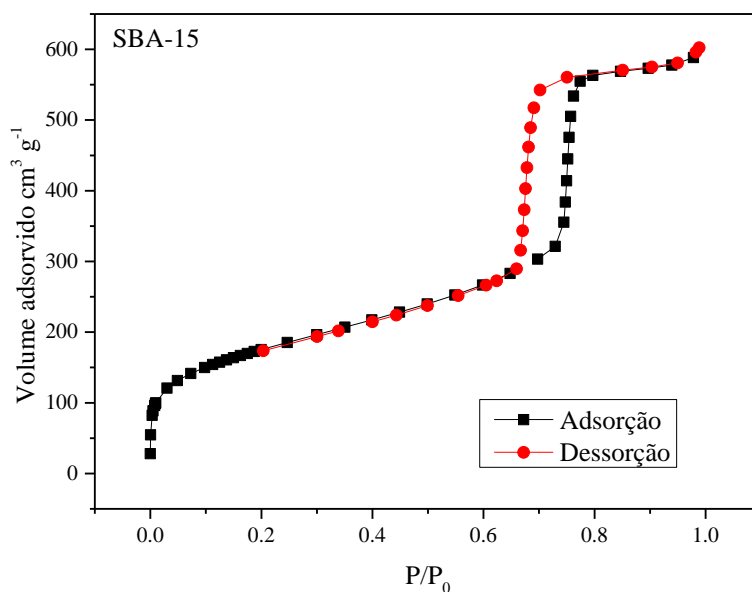


Figura 2.13. Isotherma de adsorção/dessorção característica da SBA-15 [125].

A SBA-15 é sintetizada principalmente pelo método sol-gel usando um solvente aquoso fortemente acidificado com HCl e, como direcionador da rede de sílica, o mais utilizado é o surfactante neutro Pluronic[®] P-123, que é um copolímero tribloco composto por uma parte hidrofóbica central de polioxipropileno (PPO) e por dois blocos periféricos hidrofílicos de polioxietileno (PEO), representado pela fórmula (PEO)₂₀(PPO)₇₀(PEO)₂₀ e como fonte de

sílica, o precursor orgânico tetraetilortosilicato (TEOS), cuja fórmula é $(C_2H_5O)_4Si$ [25]. Esta síntese pode ser representada pela Figura 2.14.

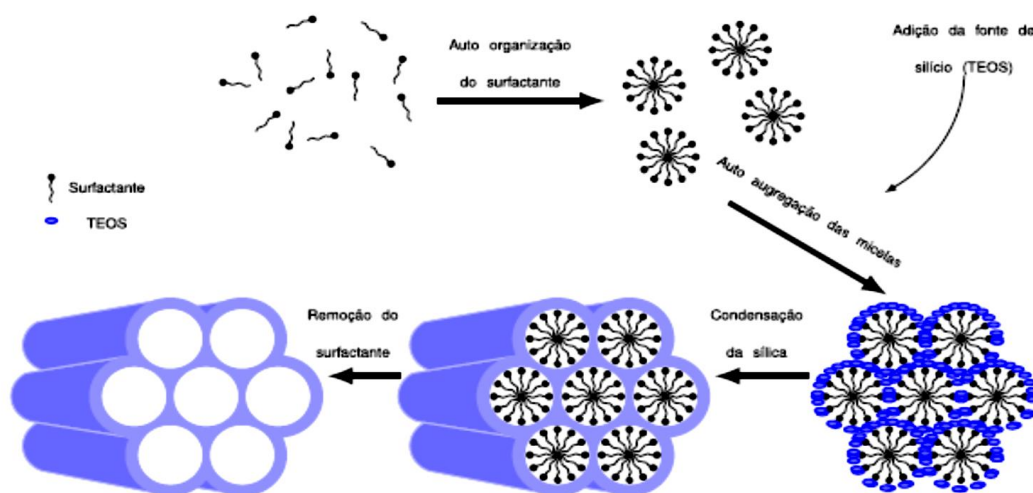


Figura 2.14. Diagrama representativo das etapas da síntese da SBA-15 [126].

Na síntese da SBA-15, o surfactante é inicialmente solubilizado em solução aquosa fortemente ácida sob agitação e ligeiro aquecimento permitindo um processo de auto-organização para formar micelas esféricas [26]. Depois, a fonte de sílica (TEOS) adicionada tende a migrar para a parte hidrofílica das micelas, dando início às reações de hidrólise e de condensação, conforme reações apresentadas na Figura 2.15. Para um melhor entendimento destas reações, veja o APÊNDICE B.

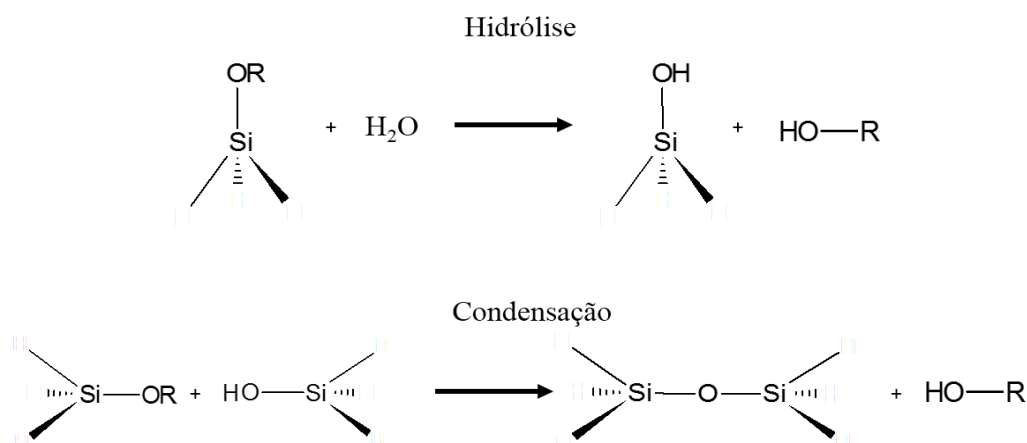


Figura 2.15. Esquema de polimerização do TEOS durante a síntese da SBA-15 [127].

Então, na medida que estas reações acontecem, observa-se a formação de mesoestruturas cilíndricas hexagonais que são intensificadas pelo tratamento hidrotérmico

realizado a 100 °C [26, 126]. Após estas etapas, a retirada do excesso do direcionador orgânico é feita lavando o material obtido com etanol que, depois de seco, é submetido a um processo de calcinação para retirar as micelas aprisionadas no material inorgânico e, desta forma, abre-se os mesoporos que se encontram interligados pelos microporos [25, 26, 126, 128], conforme mostrado na Figura 2.11.

Destaca-se que apesar de apresentar elevada área superficial, grande espessura de paredes de poros, inércia química e elevadas estabilidade térmica e hidrotérmica, a SBA-15 não apresenta sítios catalíticos e, portanto, torna-se necessário fazer impregnação destes sítios para que a mesma possa atuar em processos de catálise [129]. Dentre os processos de impregnação, destaca-se o método pós-síntese por evaporação que, segundo Ciola [130], a quantidade de solvente adicionada deve superar o volume de poros do suporte. Neste método, após a dissolução do suporte e do sítio ativo, o sistema é agitado e levemente aquecido até a evaporação completa do solvente para, depois, fazer o tratamento térmico adequado [131].

Ressalta-se que apesar de muito utilizado, este método apresenta como desvantagem a possibilidade em bloquear parte dos poros da peneira e, assim, reduzir a sua capacidade de adsorção, mas por outro lado, quando preparadas adequadamente, permite uma boa dispersão dos sítios ativos na superfície do suporte [132].

2.8 Objetivos

2.8.1 Geral

Sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica do material nanoestruturado do tipo $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ na degradação da ciprofloxacina em meio aquoso sob irradiação policromática.

2.8.2 Específicos

- Sintetizar e caracterizar nanocristais de fosfato de prata (Ag_3PO_4);
- Sintetizar e caracterizar a peneira molecular SBA-15;
- Preparar e caracterizar a peneira molecular SBA-15 suportada com nanocristais de fosfato de prata ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$), nas razões mássicas 5, 10 e 20%;
- Avaliar a atividade catalítica do Ag_3PO_4 e dos compósitos $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15(X\%)}$ na fotodegradação da ciprofloxacina sob irradiação policromática.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais utilizados

Nitrato de prata (AgNO_3) a 99% (m/m); hidrogenofosfato de sódio (Na_2HPO_4) a 99% (m/m); tetraetilortossilicato (TEOS) a 98% (m/m) e o pluronic P123 foram adquiridos da Sigma-Aldric. O ácido clorídrico (HCl) a 37% (m/m) e o álcool etílico a 95% (v/v) pertenciam às marcas VETEC e DINÂMICA, respectivamente. A ciprofloxacina ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$) foi adquirida do laboratório ISOFARMA Indústria Farmacêutica Ltda na concentração de 2 mg mL^{-1} (0,2%). Destaca-se que todas as soluções estoque utilizadas no trabalho foram preparadas com água deionizada no equipamento Purelab Option-Q Elga (marca DV-25). Todos os outros reagentes utilizados apresentaram grau analítico.

3.2 Síntese dos sólidos utilizados nos ensaios fotocatalíticos

3.2.1 Síntese do Ag_3PO_4

Ag_3PO_4 foi sintetizado a partir da reação de precipitação entre soluções aquosas $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2HPO_4 e de AgNO_3 na proporção molar de 1: 3, respectivamente. Resfriou-se o sistema a $4 \text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de água e na ausência de luz e, em seguida, colocou-se 1,0 mL de solução de Na_2HPO_4 , 3,0 mL da solução de AgNO_3 e água deionizada até completar 500,0 mL de solução. O sistema foi deixado em repouso durante 72 h na ausência de luz, destacando-se que a temperatura subiu naturalmente atingindo um valor em torno de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Após esta etapa, o excesso do sobrenadante foi retirado e o sólido amarelo obtido foi colocado numa cápsula de porcelana e seco em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h. O pó seco foi recolhido e guardado ao abrigo da luz. O fluxograma representado na Figura 3.1 resume a síntese do Ag_3PO_4 .

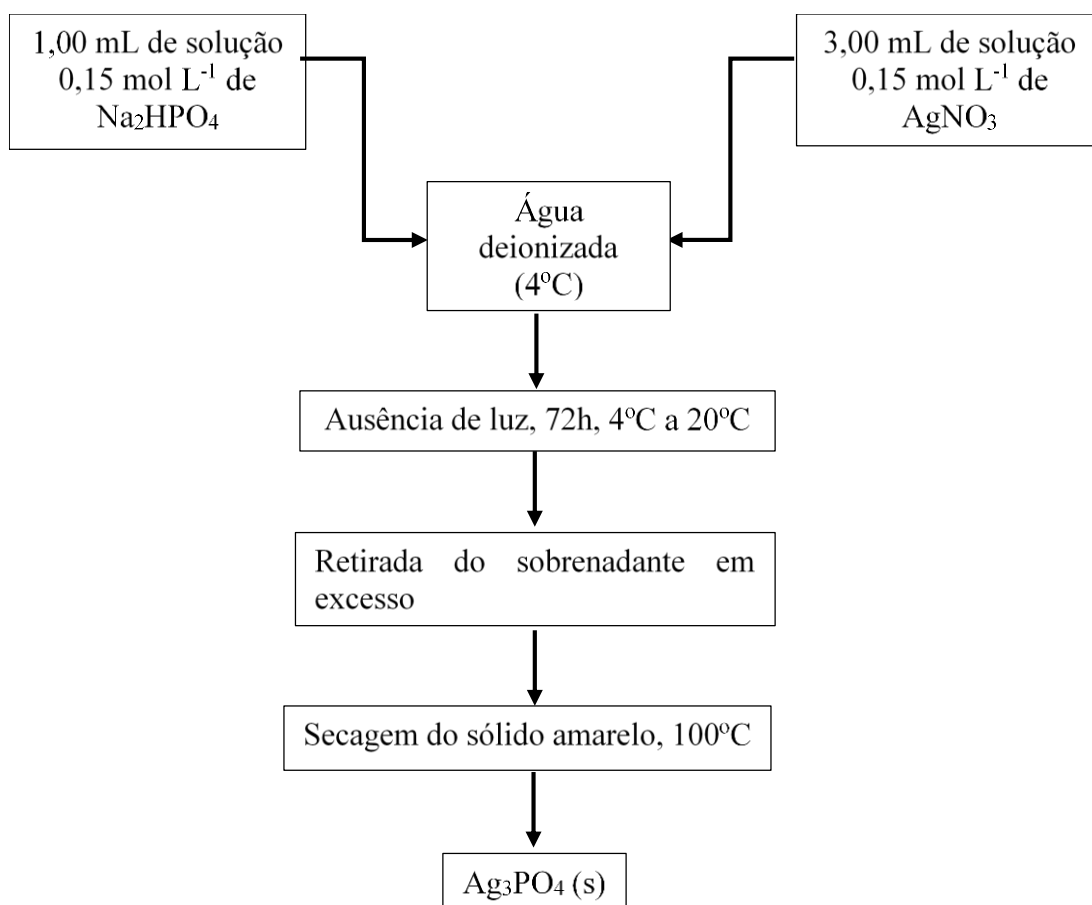


Figura 3.1. Fluxograma geral da síntese do Ag_3PO_4 .

3.2.2 Síntese do suporte catalítico (SBA-15)

A peneira molecular SBA-15 foi preparada pelo método hidrotérmico proposto por Zhao [25] e seus colaboradores no final da década de 1990, em que se usa os precursores tetraetilortosilicato (TEOS), copolímero tribloco pluronic (P123), ácido clorídrico (HCl) e água deionizada na seguinte razão molar: 1,000 TEOS: 0,015 P123: 2,750 HCl: 166,0 H_2O . Com base nesta proporção, determinou-se as quantidades destas substâncias para preparar 100 g de gel. Em seguida, fez-se a dissolução do direcionador pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) em água deionizada e ácido clorídrico sob agitação magnética durante 2 h a 40°C . Ao sistema obtido, adicionou-se a fonte de sílica (TEOS) mantendo o sistema em agitação por mais 24 h a 40°C . Decorrido este período, a amostra foi transferida para um frasco de teflon e colocada numa autoclave de aço inoxidável, ficando o sistema em repouso 48 h a 100°C . Depois, a amostra foi resfriada e o produto obtido foi filtrado a vácuo, lavado cinco vezes com álcool etílico e, posteriormente, seco em estufa a 100°C durante 24 h. Para remover o surfactante e desbloquear

os poros da SBA-15, o pó obtido foi calcinado a 550 °C durante 4 h sob fluxo de ar (100,0 mL min⁻¹). A síntese da SBA-15 está resumida no fluxograma mostrado na Figura 3.2.

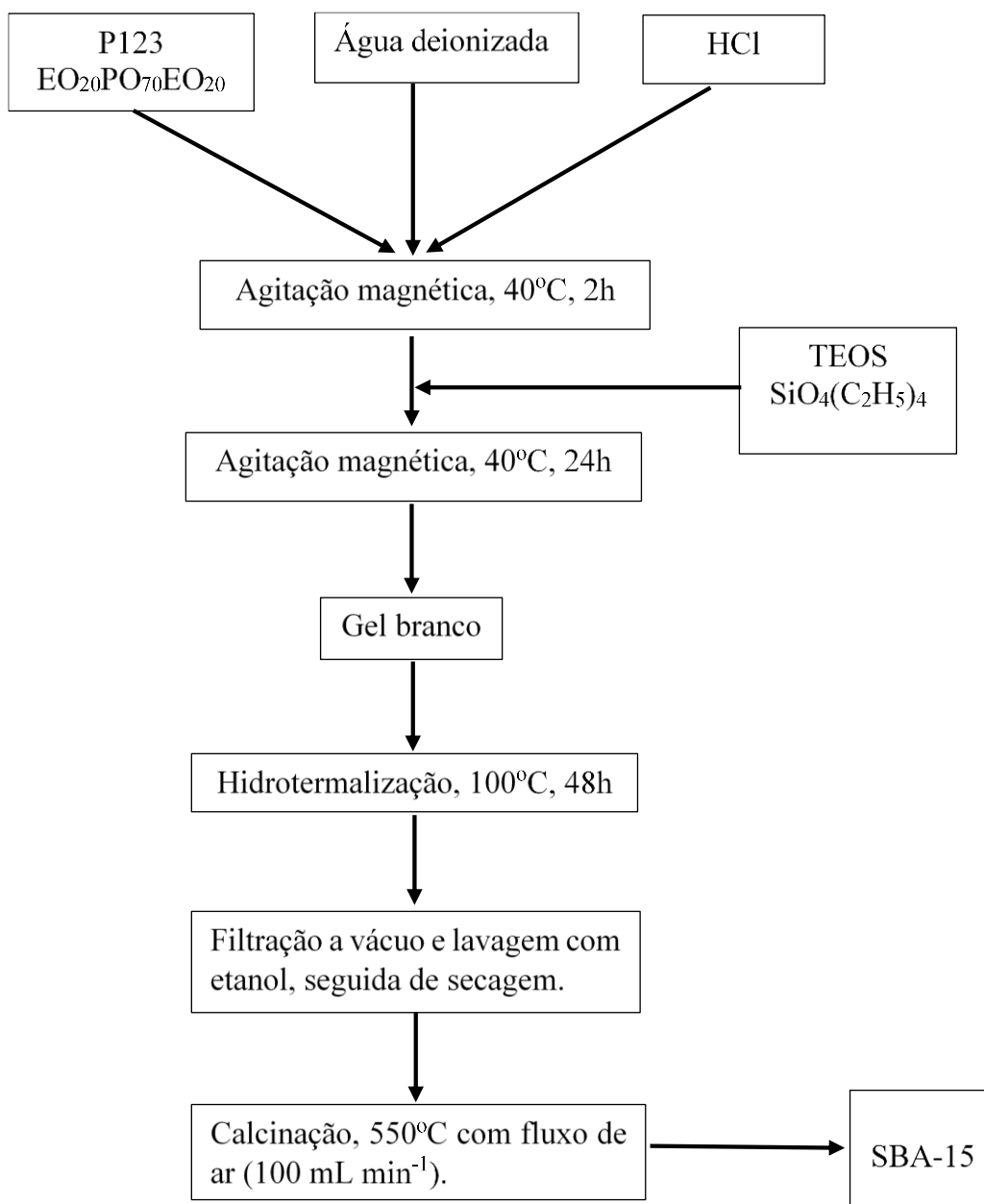


Figura 3.2. Fluxograma geral da síntese da SBA-15.

3.2.3 Impregnação do Ag_3PO_4 na SBA-15

Ag_3PO_4 foi suportado na SBA-15 nas proporções mássicas de 5%, 10% e 20% via impregnação úmida usando o método pós-síntese, conforme ilustrado na Figura 3.3. Inicialmente, fez-se a pesagem das massas de Ag_3PO_4 e de SBA-15 para preparar 0,500 g do catalisador suportado, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15(X\%)}$, atendendo as citadas proporções. Em cada caso, colocou-se a massa de SBA-15 em 50,00 mL de água deionizada, sonicando-se o sistema obtido durante 15 minutos. A seguir, adicionou-se a massa de Ag_3PO_4 e a suspensão resultante foi submetida a sonicacão (dispersão em ultrassom) por mais 20 minutos. Após esta etapa, o sistema foi agitado magneticamente a 80 °C até evaporar a água e seco a 100 °C durante 6 h.

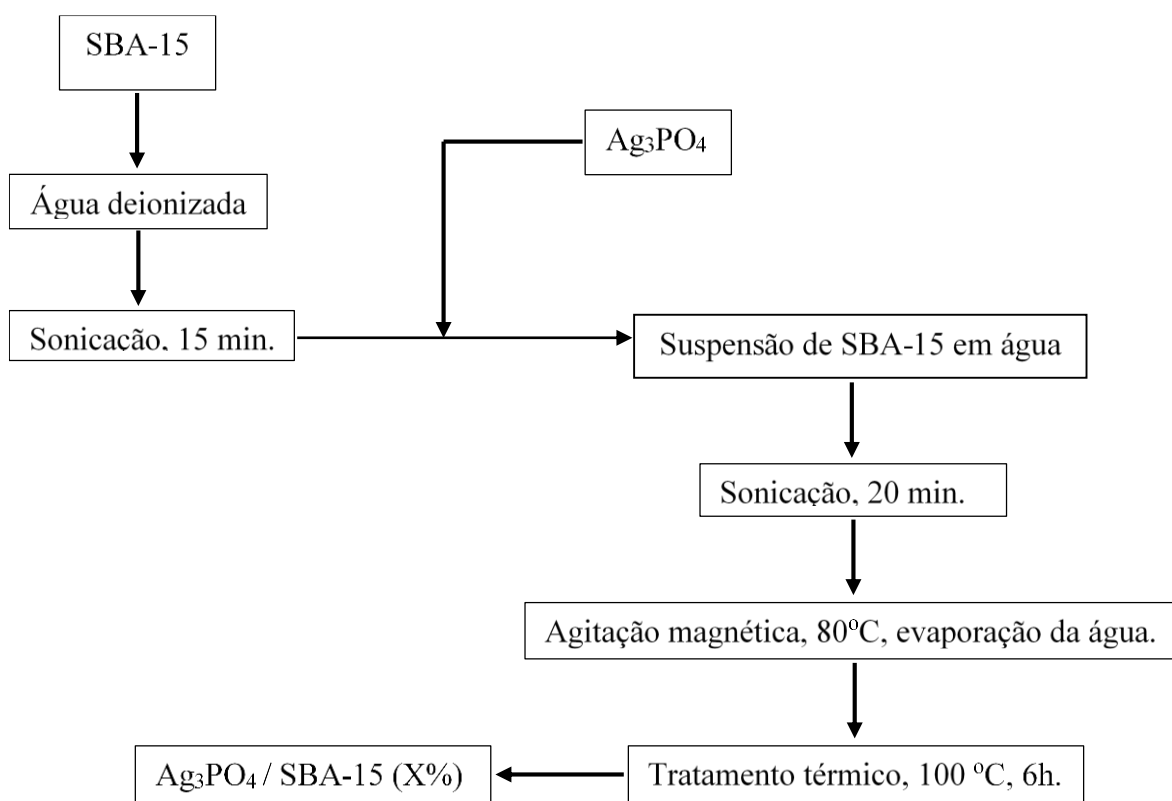


Figura 3.3. Fluxograma geral da síntese do catalisador $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15(X\%)}$.

3.3 Caracterização dos sólidos catalíticos

A compreensão das propriedades de um fotocatalisador requer o conhecimento de várias propriedades, dentre as quais destacam-se: estrutura cristalina, morfologia, tamanho de partículas, grupos e ligações responsáveis por seus modos vibracionais, composição química, propriedades ópticas e texturais. Sendo assim, torna-se necessário o uso de diversas técnicas de caracterização de sólidos e no presente trabalho foram abordadas algumas técnicas que, em conjunto, forneceram importantes informações no estudo dos sólidos Ag_3PO_4 , SBA-15 e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15(X\%)}$ e suas relações com a degradação da CIP presente em solução aquosa.

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Padrões de difração de raios X (DRX) pelo método do pó foram medidos em equipamento da Shimadzu, modelo XRD 6000 (Japão), utilizando $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm) como fonte de radiação, filtro de níquel, aplicando tensão de aceleração e corrente iguais a 40 kV e 30 mA, respectivamente. As leituras de 2θ foram obtidas nas faixas de $0,5-5^\circ$ (baixo ângulo) e $10-110^\circ$ (médio ângulo), com passo de $0,02^\circ$, tempo de 1 s e velocidade de varredura 1° min^{-1} . Difrátogramas em médio ângulo foram refinados pelo método Rietveld, utilizando o software Toolbar FullProf Suite Program[®], versão (3.00).

3.3.2 Espectroscopia Raman

Espectros Raman foram obtidos utilizando um equipamento da marca Bruker e modelo Senterra equipado com microscópio Olympus BX50 com resolução automática em 3 cm^{-1} , na região espectral de 200 a 1200 cm^{-1} , laser de 532 nm e potência de saída de 5 mW .

3.3.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos aplicando o método da diluição em pastilhas de KBr, na faixa de $400-4000 \text{ cm}^{-1}$, utilizando um espectrômetro Shimadzu IR PRESTIGE-21 com resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com fonte de elétrons por emissão de campo (MEV-EC), equipamento de marca FEI, modelo Quanta FEG 250 e, a partir das micrografias obtidas, estimou-se a morfologia, ao passo que a distribuição do tamanho de partícula foi obtida com o auxílio do editor gráfico Gimp[®] versão 2.8, a partir da contagem em média de 200 partículas de Ag_3PO_4 .

3.3.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS)

A espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) foi realizada em espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-2600 na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, sendo programado para reflectância difusa, destacando-se que, com os resultados obtidos estimou-se os valores de E_{BG} aplicando as funções de Kubelka-Munk conforme proposto na literatura [93].

3.3.6 Adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2)

As análises de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de SBA-15, Ag_3PO_4 e de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15(X\%)}$ foram feitas utilizando um equipamento ASAP2020 da Micrometrics. Em cada análise, em torno de 100 mg de amostra foi degaseificada a 250 °C, sob vácuo, durante 10 h. Destaca-se que as isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas numa faixa de pressão (p/p_0) de 0,01 a 0,95, numa temperatura em torno de 77 K. Por outro lado, a área superficial específica, assim como, a área externa foram determinadas usando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller) [132]. O diâmetro médio (D_p) e a distribuição dos poros foram obtidos pelo método BJH (Barret-Joyner-Halenda) [133], enquanto que, o método single point ^[134] foi utilizado para obter o volume total de poros (V_p). Por sua vez, o parâmetro mesoporoso, a_0 , foi conseguido com o auxílio das distâncias interplanares (d) associadas ao plano cristalográfico (100) do difratograma em baixo ângulo e, em seguida, determinou-se a espessura de parede (w) [26].

3.4 Ensaio Fotocatalítico

O desempenho fotocatalítico dos materiais Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(5\%)$, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(10\%)$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(20\%)$ foi avaliado na fotodegradação da CIP em solução aquosa 10 mg L^{-1} , utilizando como fonte de luz visível uma lâmpada de vapor metálico da marca OSRAM e potência nominal de 400 W, localizada a uma distância de 30 cm em relação à suspensão contendo o antibiótico e o catalisador. Em cada teste catalítico, 100 mg de catalisador foram dispersos em 100 mL da solução do fármaco a 10 mg L^{-1} , mantido sob agitação magnética e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O equilíbrio de adsorção/dessorção foi atingido ao longo de 30 min e com o sistema ao abrigo da luz. Depois deste tempo, o sistema foi irradiado por 210 min. Para acompanhar a fotodegradação, alíquotas de 3,0 mL foram coletadas ao longo do processo e centrifugadas por 10 minutos, sendo o sobrenadante analisado num espectrofotômetro de UV-vis (Shimadzu, modelo UV-2006 com duplo feixe). A fotólise da solução de CIP, assim como, a medida da capacidade de adsorção da SBA-15 em relação à CIP, seguiu o mesmo procedimento, o qual pode ser representado pela Figura 3.4.

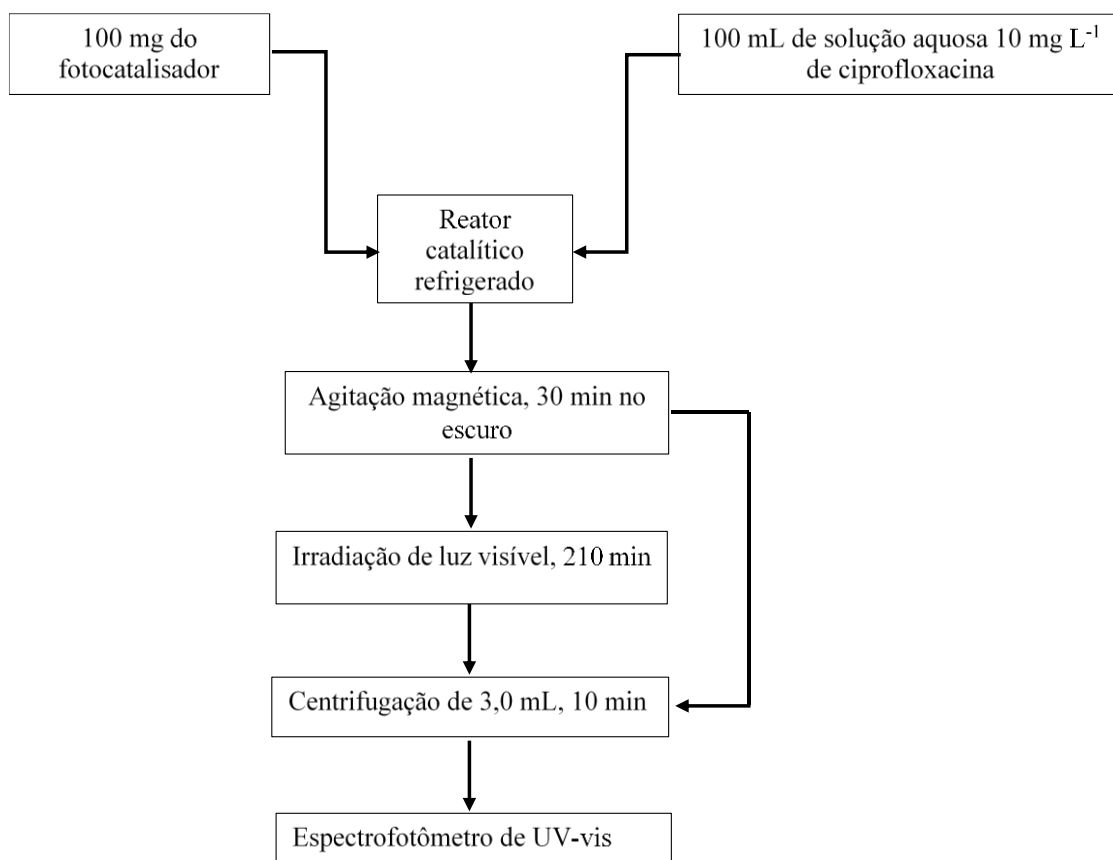


Figura 3.4. Fluxograma do ensaio fotocatalítico.

Vale ressaltar que a taxa percentual de degradação da ciprofloxacina foi calculada utilizando a seguinte equação: **Taxa de degradação (%) = $\left(\frac{C_0 - C}{C_0}\right) \times 100$** , onde C_0 é a concentração inicial da ciprofloxacina e C , a concentração medida a cada intervalo de tempo durante a irradiação.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização

4.1.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) foi utilizada na identificação da organização estrutural da SBA-15, assim como na avaliação do grau de cristalinidade, na indexação das fases e determinação do tamanho aparente dos cristalitos de Ag_3PO_4 .

Na Figura 4.1, que apresenta os padrões de difração da SBA-15 e das amostras de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15(X\%)}$ a baixo ângulo, observou-se três picos de difração indexados aos planos cristalográficos (100), (110) e (200), que podem ser atribuídos à organização periódica dos poros de materiais mesoporosos com estrutura hexagonal bidimensional e grupo espacial $P6mm$ presente na SBA-15 [25, 26].

A presença dos três picos característicos da SBA-15 nas amostras impregnadas sugere que não ocorreu destruição de sua estrutura. Porém, verificou-se uma diminuição na intensidade desses picos nestas amostras, o que pode estar associada a um possível bloqueio dos poros da SBA-15 pelo Ag_3PO_4 .

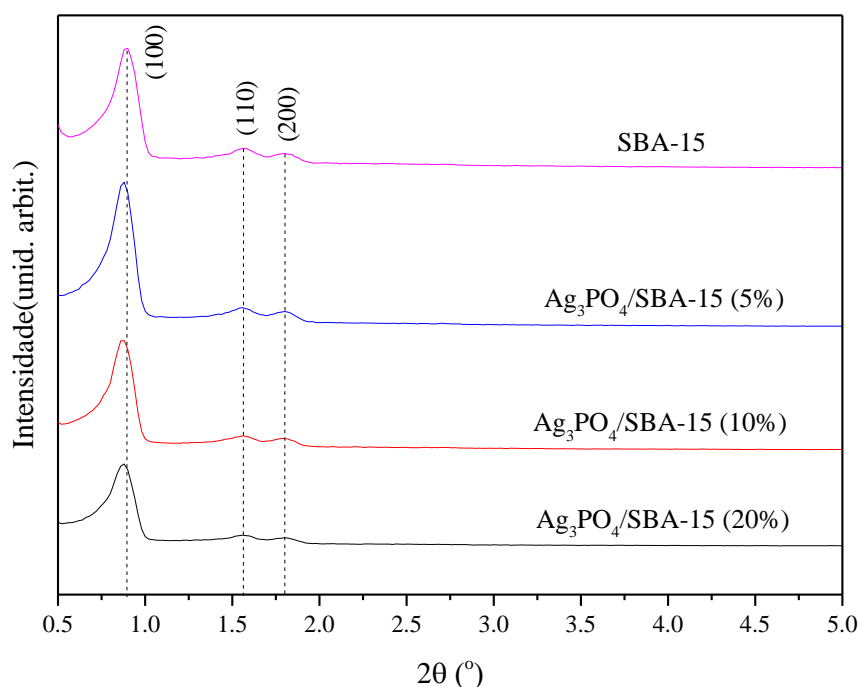


Figura 4.1. Padrões de difração de raios X em baixo ângulo das amostras de SBA-15 e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ (X%).

Nos padrões de difração em médio ângulo, ilustrados na Figura 4.2, verifica-se um “pico largo” em torno de $22,5^\circ$ e ausência de picos estreitos em relação a SBA-15, fatos que corroboram com sua estrutura amorfa [24]. Por outro lado, em relação ao Ag_3PO_4 , já se constata a presença de picos estreitos e finos, indicando que o mesmo possui estrutura cristalina [55]. Destaca-se que, a maior intensidade do pico referente ao plano (200) em relação à do plano (110), sugere uma preferência pela morfologia cúbica para o Ag_3PO_4 , assim como, o fato do plano (210) ter apresentado um pico mais intenso, indica maior densidade atômica, mas não necessariamente, melhor atividade catalítica neste plano [108].

Em relação às amostras impregnadas, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15(X\%)}$, a ausência de deslocamento dos picos característicos do Ag_3PO_4 , sugere que a presença de SBA-15 não alterou sua cristalinidade [20]. Além disso, verifica-se que a redução da intensidade dos picos acompanhou a diminuição da quantidade de Ag_3PO_4 , concordando com Jiafeng e colaboradores [19]. Outrossim, a presença de um “pico largo” no difratograma destas amostras pode ser atribuída à presença de sílica amorfa (SBA-15) [24], corroborando com o resultado obtido para a SBA-15.

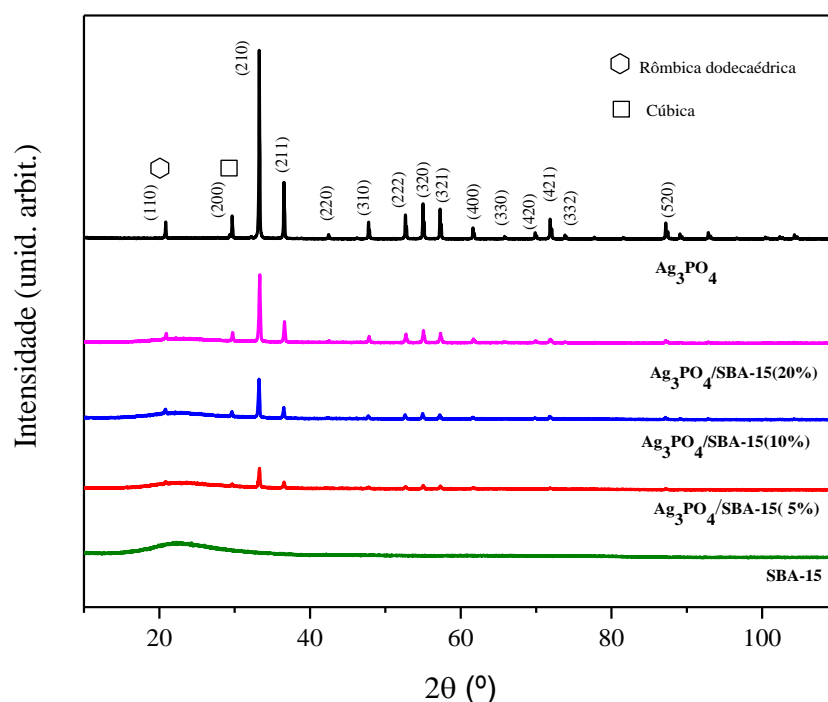


Figura 4.2. Padrões de difração de raios X em médio ângulo das amostras de SBA-15, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ (X%) e de Ag_3PO_4 .

Os padrões de difração de raios X em médio ângulo foram refinados pelo método Rietveld utilizando o software *Toolbar FullProf Suite Program*® versão 3.00 com o objetivo de caracterizar estruturalmente o cristal Ag_3PO_4 . A rotina Rietveld usa o método dos mínimos quadrados e consiste em fazer uma investigação para aproximar de forma mais fiel possível o padrão calculado (teórico) do observado (experimental), sendo o mesmo acompanhado por índices de confiabilidade, tais como: R_p (fator de perfil), R_{wp} (fator de perfil ponderado), R_{exp} (fator de perfil ponderado esperado), R_B (fator de Bragg) e χ^2 (fator de ajuste). Destaca-se que o valor ideal de χ^2 é 1,0, e que o mesmo representa o quadrado da razão (R_{wp}/R_{exp}) [135, 136].

Ressalta-se ainda que, quando se faz refinamento dos padrões de difração de raios X, os valores aceitáveis dos parâmetros R_{wp} e R_{exp} devem ser inferiores a 30% e o valor de χ^2 deve ser menor que 1,7 [137]. Entretanto, além destes critérios numéricos, deve-se acompanhar no gráfico a convergência dos picos, propostos pelo modelo adotado, com os obtidos no difratograma experimental [138]. É importante frisar que os índices de confiabilidade R_{wp} , R_{exp} e o χ^2 monitoram a qualidade do refinamento em relação ao perfil do difratograma, mas não se relacionam com a estrutura cristalina do material, que é avaliada pelo R_B [135] que, para ser confiável, deve ficar menor que 5% [137].

Neste refinamento, a função de perfil de pico foi modelada usando a convolução Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt axial divergence asymmetry (pV-TCHZ). A convergência das linhas de Bragg com os picos de difração mostrada na Figura 4.3 (A e B), associada com os valores obtidos dos índices de qualidade R_p , R_{wp} , R_{exp} , χ^2 e R_B presentes na Tabela 4.1, apontam para o sucesso da rotina utilizada neste refinamento [138].

Os valores dos parâmetros e volume de célula mostrados na Tabela 4.1 sugerem que o Ag_3PO_4 sintetizado deve apresentar estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), grupo espacial $P\bar{4}3n$ (218), que se encontra indexada na base de dados ICSD (N° 200972) [139].

Por outro lado, o “pico largo” presente na Figura 4.3(B) sugere a presença de SBA-15, corroborando com os resultados apresentados na Figura 4.2. Também vale ressaltar que a maior presença de ruídos (background) foi verificada nos planos contendo uma maior densidade atômica, fato que pode estar relacionado com a maior dispersão dos raios X.

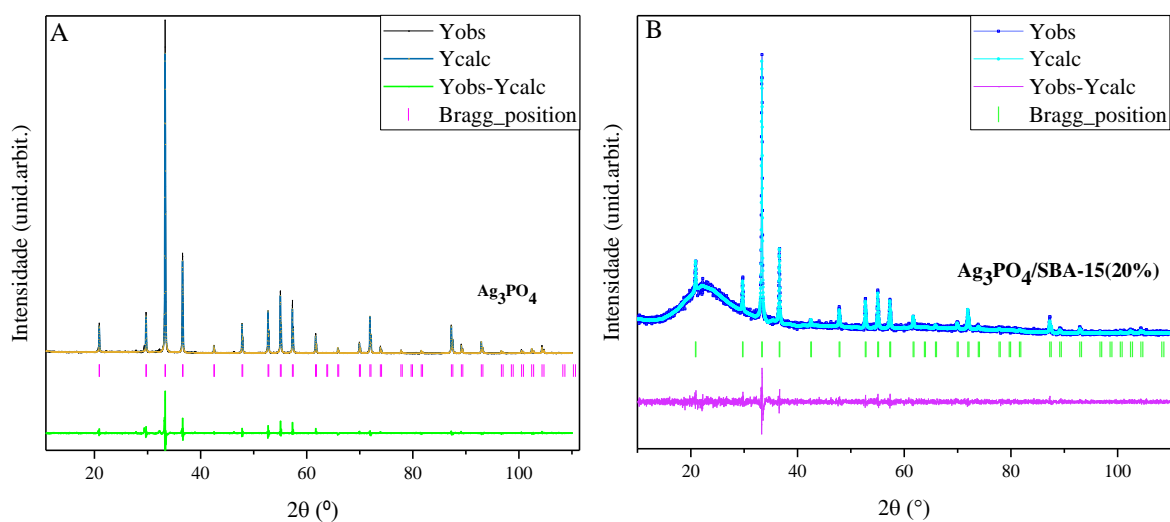


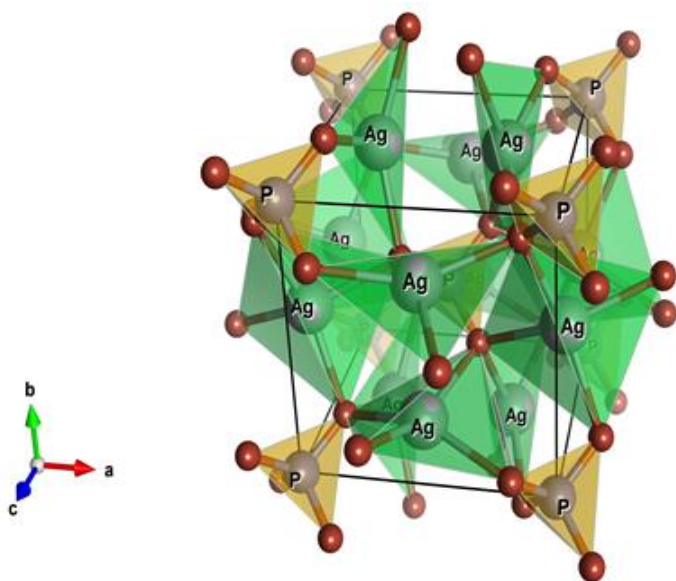
Figura 4.3. Refinamento Rietveld dos padrões de DRX das amostras de Ag_3PO_4 (A) e $Ag_3PO_4/SBA-15$ (20%)(B).

Tabela 4.1. Parâmetros do refinamento Rietveld dos sólidos Ag_3PO_4 e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ (20%) e os parâmetros do Ag_3PO_4 indexados na base de dados catalográficos.

Amostra	Parâmetros de célula (Å)			Índices de qualidade					Volume de célula (Å ³)
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	*R _p	*R _{wp}	*R _{exp}	*χ ²	*R _B	
Ag₃PO₄	6,0115	6,0115	6,0115	10,4	13,2	10,31	1,64	4,35	217,24
Ag₃PO₄/SBA-15(20%)	6,0116	6,0116	6,0116	10,4	13,2	10,31	1,64	4,44	217,25
ICSD N° 200972	6,0095	6,0095	6,0095	-	-	-	-	-	217,03

*R_p (fator de perfil), *R_{wp} (fator de perfil ponderado), *R_{exp} (fator de perfil ponderado esperado), *R_B (fator de Bragg) e *χ² (fator de ajuste). Os valores de R_p, R_{wp}, R_{exp} e R_B são dados em %.

Os parâmetros de célula e estruturais obtidos no refinamento Rietveld foram aplicados no programa VESTA[®] 3.3.9. Como resultado, obteve-se a célula unitária representada na Figura 4.4, formada por clusters de [PO₄] e [AgO₄], ambos tetragonais, com a presença de grupos fosfatos na superfície da rede cristalina do Ag_3PO_4 , sugerindo que a mesma seja negativa.

**Figura 4.4.** Célula unitária dos cristais de Ag_3PO_4 .

A difração de raios X também foi utilizada na determinação do tamanho de cristalito com o auxílio da equação de Scherrer (1), encontrando-se um valor próximo de 99 nm. Neste cálculo, β representa o alargamento da linha de difração que deve ser medido a meia altura do pico de maior intensidade, enquanto que o comprimento de onda da radiação usada (Cu-K α) e o ângulo de Bragg são representados respectivamente por λ e θ . Por fim, k é uma constante que depende do formato do cristalito e, em geral, apresenta o valor 0,94 para pós [140].

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

4.1.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada na identificação a curto alcance dos grupos presentes na rede cristalina e na superfície do catalisador, através da interpretação dos modos vibracionais resultantes da variação na polarizabilidade das ligações [141, 142]. Vale salientar que o Ag_3PO_4 $\overline{\text{P43n}}$ possui 18 modos vibracionais Raman ativos, conforme equação $\Gamma = 2A_1 + 4E + 12T_2$ [143]. Entretanto, alguns apresentam dificuldades de identificação em decorrência da sobreposição de bandas ou ainda por apresentar baixa intensidade [143].

Nos espectros Raman apresentados na Figura 4.5, destacam-se os seguintes modos Raman ativos: 77 e 223 cm^{-1} , atribuídos aos modos externos de rotação e translação associados ao grupo fosfato $[\text{PO}_4]$, corroborando com o resultado apresentado na Fig.3.4; 955 e 997 cm^{-1} , que sugerem a presença de estiramento assimétrico das ligações (O-P-O) presentes no grupo $[\text{PO}_4]$ [143]; 909 cm^{-1} , associada a vibrações simétricas da ligação do oxigênio terminal no $[\text{PO}_4]$ [20, 143]; 406, 555 e 709 cm^{-1} , associadas ao estiramento simétrico das ligações (P-O-P) do grupo $[\text{PO}_4]$ [20, 144].

Nas amostras impregnadas, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(\text{X}\%)$, observou-se um deslocamento na banda 909 cm^{-1} , que pode indicar uma interação entre o Ag_3PO_4 e a SBA-15. Além disso, a redução da intensidade desta banda acompanhou a diminuição da quantidade de Ag_3PO_4 . Ressalta-se que a ausência de bandas no espectro da SBA-15, corrobora com a sua estrutura amorfa [25].

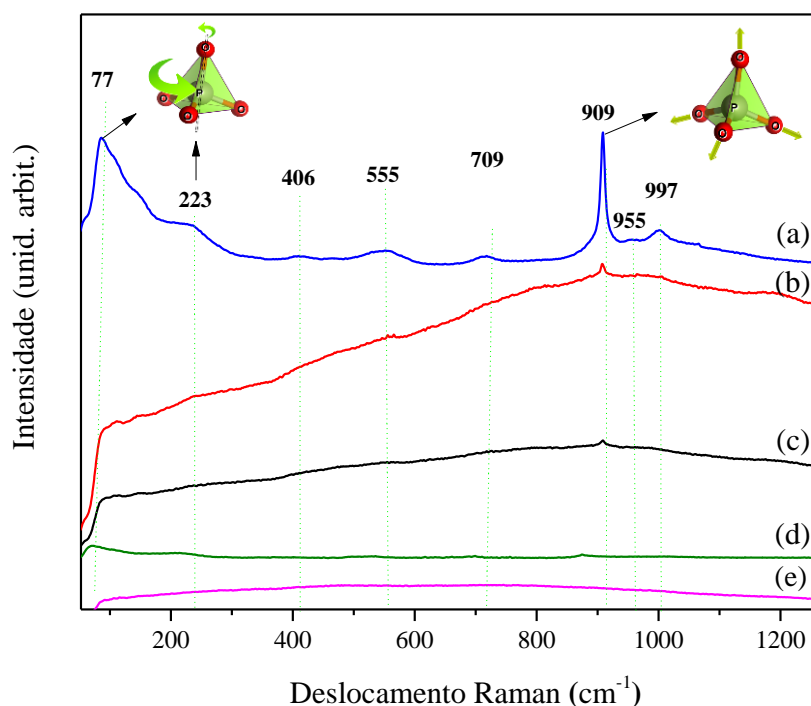


Figura 4.5. Espectros Raman das amostras de Ag_3PO_4 (a), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(20\%)$ (b), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(10\%)$ (c) e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(5\%)$ (d) e SBA-15 (e).

4.1.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada na identificação dos grupos característicos da rede de sílica (SBA-15) e do Ag_3PO_4 , relacionados com vibrações associadas às mudanças do momento dipolar [141, 142]. Os resultados mostrados na Figura 4.6 revelam a presença das bandas em aproximadamente 470, 804 e 1090 cm^{-1} na SBA-15, que são relacionadas com estiramentos assimétricos associados às ligações (Si-O-Si) [12]. Já no espectro do Ag_3PO_4 , constatou-se às seguintes bandas: 564 cm^{-1} , que pode ser atribuída às vibrações relacionadas com a flexão na ligação (O=P-O) [21]; 850 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento simétrico (P-O-P) e a banda 1400 cm^{-1} , relacionada ao estiramento da ligação dupla (P=O) [144]. Também foi observada a banda 1087 cm^{-1} , que pode estar associada com o estiramento assimétrico dos grupos $[\text{PO}_4]$ [19].

Vale ressaltar que as bandas características da SBA-15 e do Ag_3PO_4 também foram observadas nos compósitos $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(X\%)$, por outro lado, a banda 1087 cm^{-1} deve ter sido sobreposta pela banda 1090 cm^{-1} presente na SBA-15, resultados que sugerem a existência de interação entre Ag_3PO_4 e SBA-15 [18]. Também foi observado bandas nas regiões próximas

de 3470 e de 1634 cm^{-1} nos sólidos Ag_3PO_4 , SBA-15 e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15(X\%)}$, as quais estão relacionadas, respectivamente, com vibração de estiramento de grupos (O - H) e deformação angular (H - O - H), indicando a presença de moléculas de água na superfície destes sólidos [12, 18, 144].

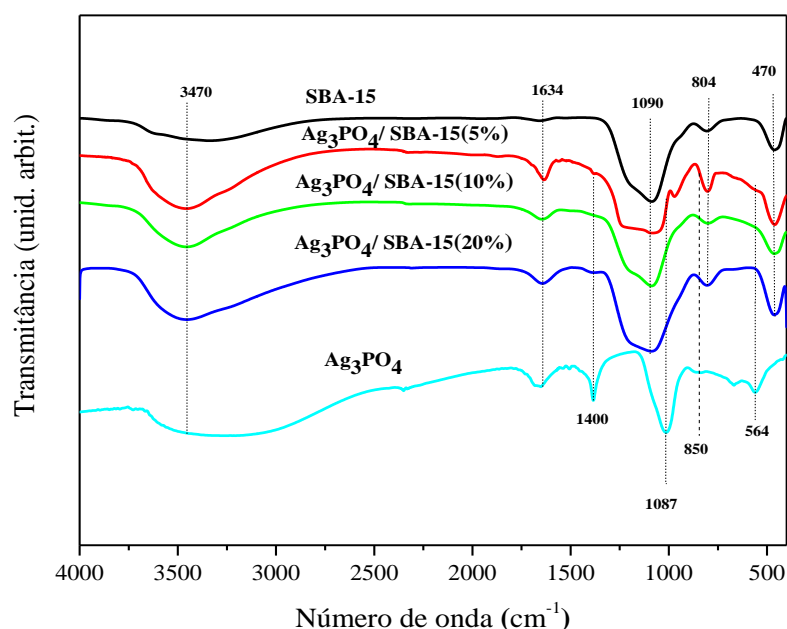


Figura 4.6. Espectros FTIR das amostras de Ag_3PO_4 , SBA-15 e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15 (X\%)}$.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC)

A microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC) foi utilizada na identificação da morfologia e tamanho médio das partículas do Ag_3PO_4 , assim como, na verificação do comportamento da superfície topográfica da SBA-15 e dos compósitos $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15(X\%)}$.

A micrografia presente na Figura 4.7 (A) revela que a morfologia das partículas de Ag_3PO_4 predominam na forma cúbica, corroborando com os resultados previstos a partir dos padrões de raios X em médio ângulo, conforme Fig. 4.2. Porém, observa-se também a presença da forma rômica dodecaédrica. Ressalta-se que as formas rômica dodecaédrica e cúbica do Ag_3PO_4 apresentam elevada capacidade na degradação de poluentes orgânicos [108, 111].

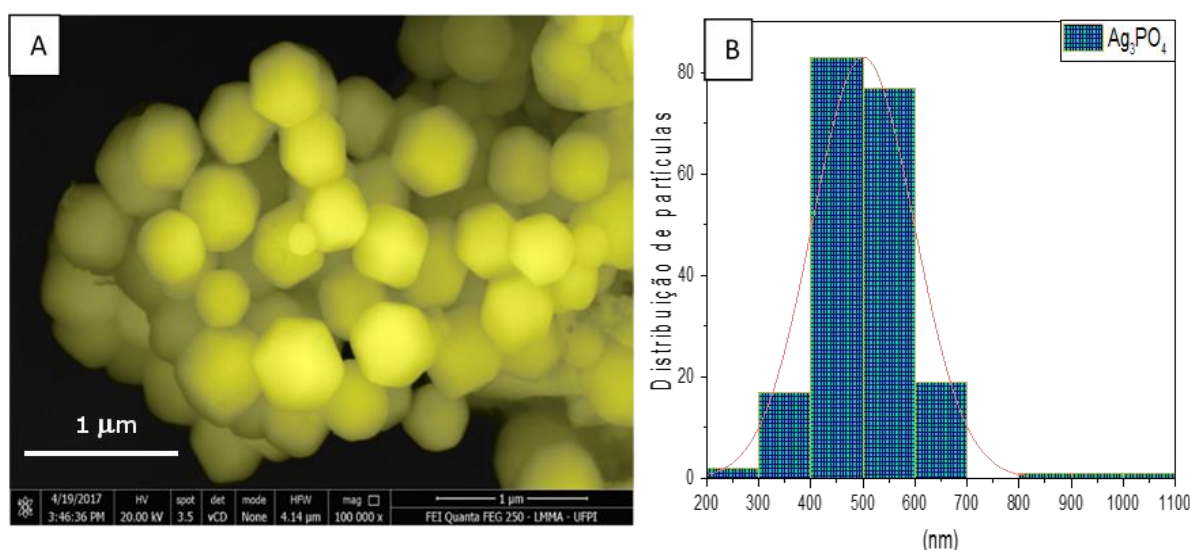


Figura 4.7. Micrografia de Ag_3PO_4 (A) e histograma da distribuição do tamanho médio das partículas de Ag_3PO_4 (B).

O histograma apresentado na Figura 4.7 (B) mostra o valor de 498 nm com desvio de ± 97 nm para o tamanho médio das partículas de Ag_3PO_4 . Entretanto, destaca-se a possibilidade de algumas partículas maiores serem decorrentes da aglomeração de partículas menores [145], corroborando com o tamanho de cristalito que foi obtido aplicando a equação de Scherrer (Eq 1) que ficou por volta de 99 nm.

Ao analisar as micrografias dos compósitos mostrados na Figura 4.8 (A - D), percebe-se que a SBA-15 apresenta morfologia fibrosa em forma de novelo de lã, contendo longos tubos cilíndricos, conforme descrito na literatura [127].

A morfologia da SBA-15 não sofreu mudanças significativas com a impregnação do Ag_3PO_4 , o qual está representado pelos pontos brancos na Figura 4.8 (B - D), indicando que a maior parte do catalisador ficou distribuída na superfície externa do suporte [17]. Por outro lado, foi observado que houve dispersão do Ag_3PO_4 na superfície do suporte, fato que favorece a distribuição dos sítios ativos e, de certo modo, contribui para o aumento da eficiência do catalisador, pois tais fatos dificultam a recombinação do par e^- / h^+ [16] e a ancoragem dos poluentes sobre o catalisador [21]. Ressalta-se também que, a intensidade de aglomeração do Ag_3PO_4 na superfície da SBA-15 ocorreu de forma proporcional à quantidade de Ag_3PO_4 usado na impregnação.

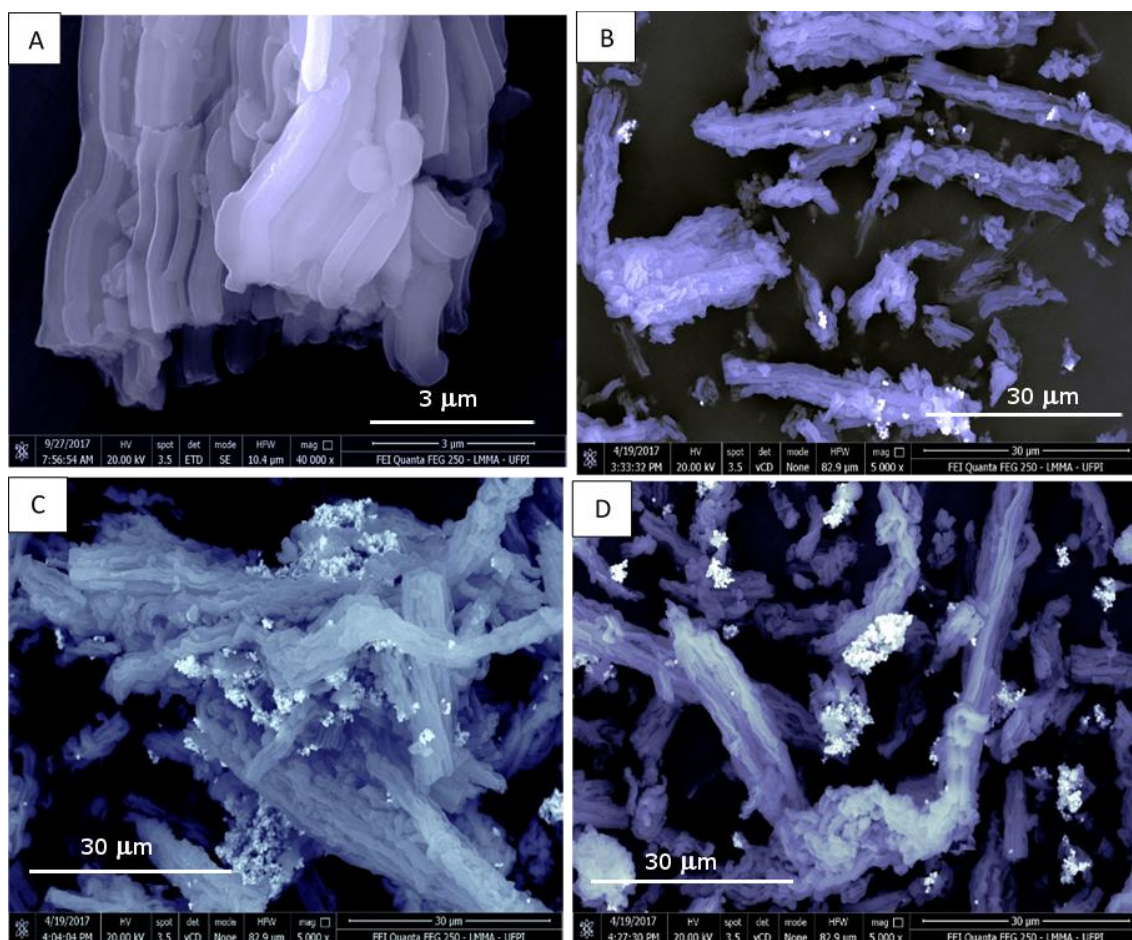


Figura 4.8. Micrografias das amostras de SBA-15(A), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(5\%)$ (B), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(10\%)$ (C) e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(20\%)$ (D).

4.1.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS)

A espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS) foi utilizada para detectar a região de absorção de radiação no espectro eletromagnético, assim como, os valores de energia proibida (E_{BG}) dos sólidos. Os resultados observados estão apresentados na Figura 4.9 e revelam que o Ag_3PO_4 apresenta absorção de energia até próximo de 520 nm, característica de Ag_3PO_4 com morfologia cúbica [108], corroborando com o resultado de MEV, apresentado na Figura 4.7. Por outro lado, verifica-se que a SBA-15 não apresentou absorção significativa, fato que concorda com o comportamento deste suporte [127].

Em relação aos compósitos, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(X\%)$, constatou-se uma redução significativa da capacidade de absorção de radiação na região do UV-Vis, conforme resultado apresentado na Figura 4.9. Destaca-se, entretanto, que a intensidade desta redução foi proporcional à diminuição do teor de Ag_3PO_4 usado na impregnação. Desta forma, pode-se

sugerir que a capacidade de absorção de luz nesta região do espectro está relacionada com a quantidade de Ag_3PO_4 que foi suportada na SBA-15 [12,13].

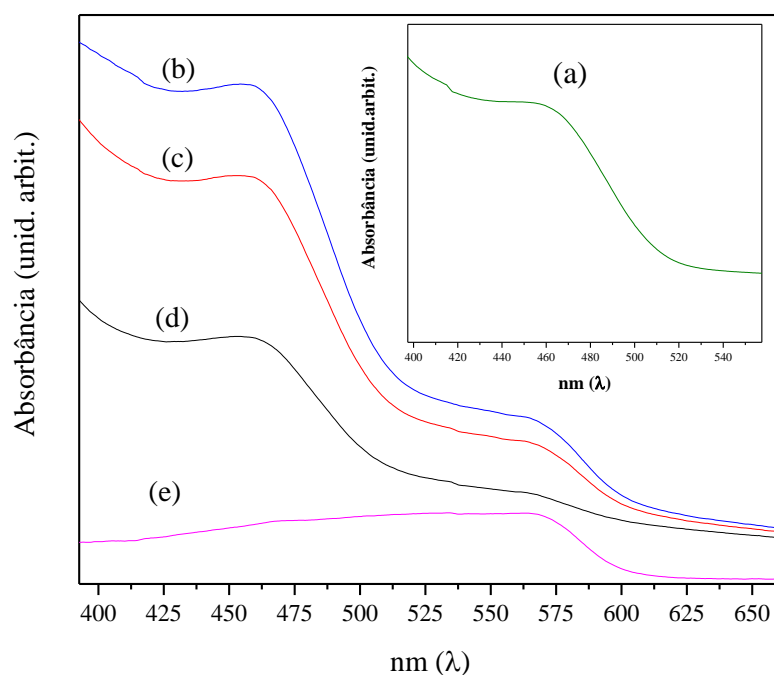


Figura 4.9. Espectros UV-Vis das amostras de Ag_3PO_4 (a), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(20\%)$ (b), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(10\%)$ (c), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(5\%)$ (d) e SBA-15(e).

A Figura 4.10 ilustra os valores de E_{BG} indireto do Ag_3PO_4 e dos compósitos $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(X\%)$, na qual se observa uma redução nos sólidos $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(X\%)$ em relação ao valor apresentado pela amostra de Ag_3PO_4 (2,25 eV), sendo mais acentuada no compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(20\%)$ em que se encontrou 2,14 eV. Este resultado sugere que o material suportado necessita de uma menor quantidade de energia para formar o par e^- / h^+ , assim como, aponta a existência de interação entre Ag_3PO_4 e SBA-15 [21, 146].

Conforme Dinh e colaboradores [107], os valores de E_{BG} do Ag_3PO_4 aumentam com a redução do tamanho das partículas sintetizadas, pois contribui para uma maior transferência de carga entre os pontos quânticos favorecendo o aumento de E_{BG} , principalmente o indireto [147, 148]. Portanto, baseado nos resultados de MEV-EC e nos valores de E_{BG} , levanta-se a hipótese de que a aglomeração das partículas de Ag_3PO_4 nas amostras impregnadas pode ter contribuído para reduzir os pontos quânticos deste semicondutor. Também é importante frisar que o Ag_3PO_4 é considerado um semicondutor de gap indireto [14, 146].

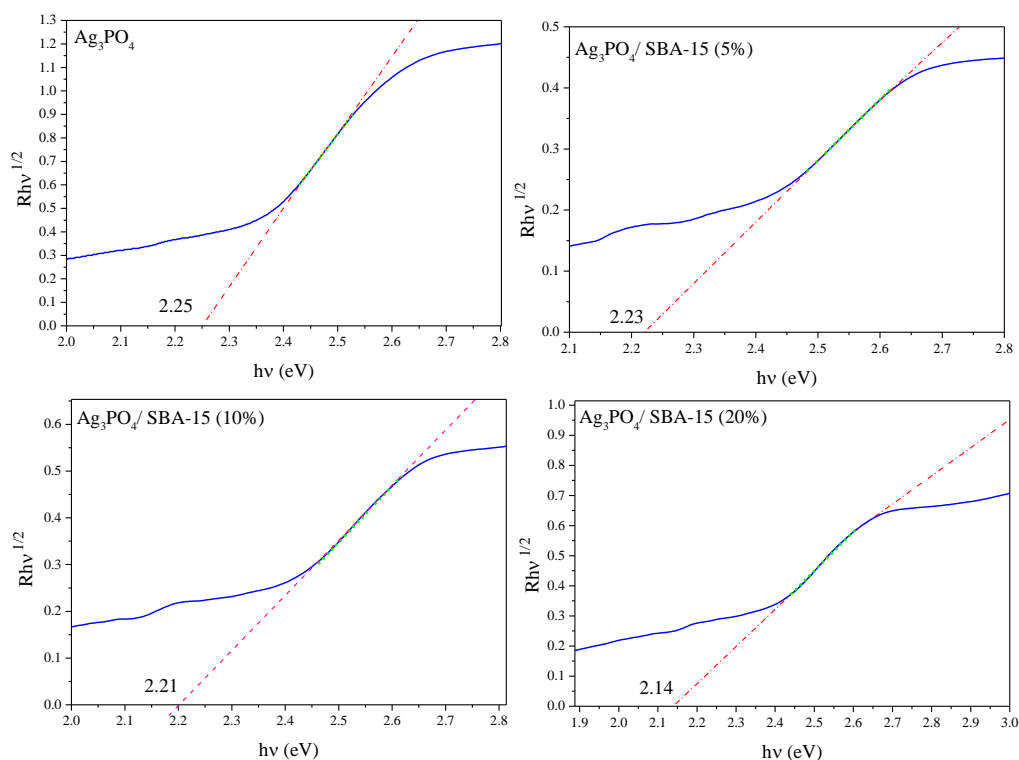


Figura 4.10. Energia de banda proibida (E_{BG}) indireto das amostras de Ag_3PO_4 e $Ag_3PO_4/SBA-15$ (X%).

4.1.6 Adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2)

As medidas de adsorção/dessorção de N_2 foram utilizadas na determinação das propriedades texturais, tais como área específica (BET), área externa, diâmetro médio de poros e volume poroso da SBA-15 e dos compósitos $Ag_3PO_4/SBA-15(X\%)$.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 apresentadas na Figura 4.11 (A-D), revelam que as amostras de SBA-15 e dos compósitos $Ag_3PO_4/SBA-15$ apresentaram isotermas do tipo IV com histerese do tipo I, indicando comportamento de materiais mesoporosos com poros cilíndricos uniformes [13, 25]. No *inset* presente na Figura 4.11 (A-D), observa-se que o diâmetro médio dos poros de todas as amostras ficaram em torno de 6 nm, corroborando com o comportamento das isotermas, fatos que levam a hipótese de que o Ag_3PO_4 impregnado tenha ficado preferencialmente na superfície externa da SBA-15 e, portanto, não tenha modificado a estrutura interna deste suporte [13], concordando com os resultados de DRX mostrado na Figura 4.1.

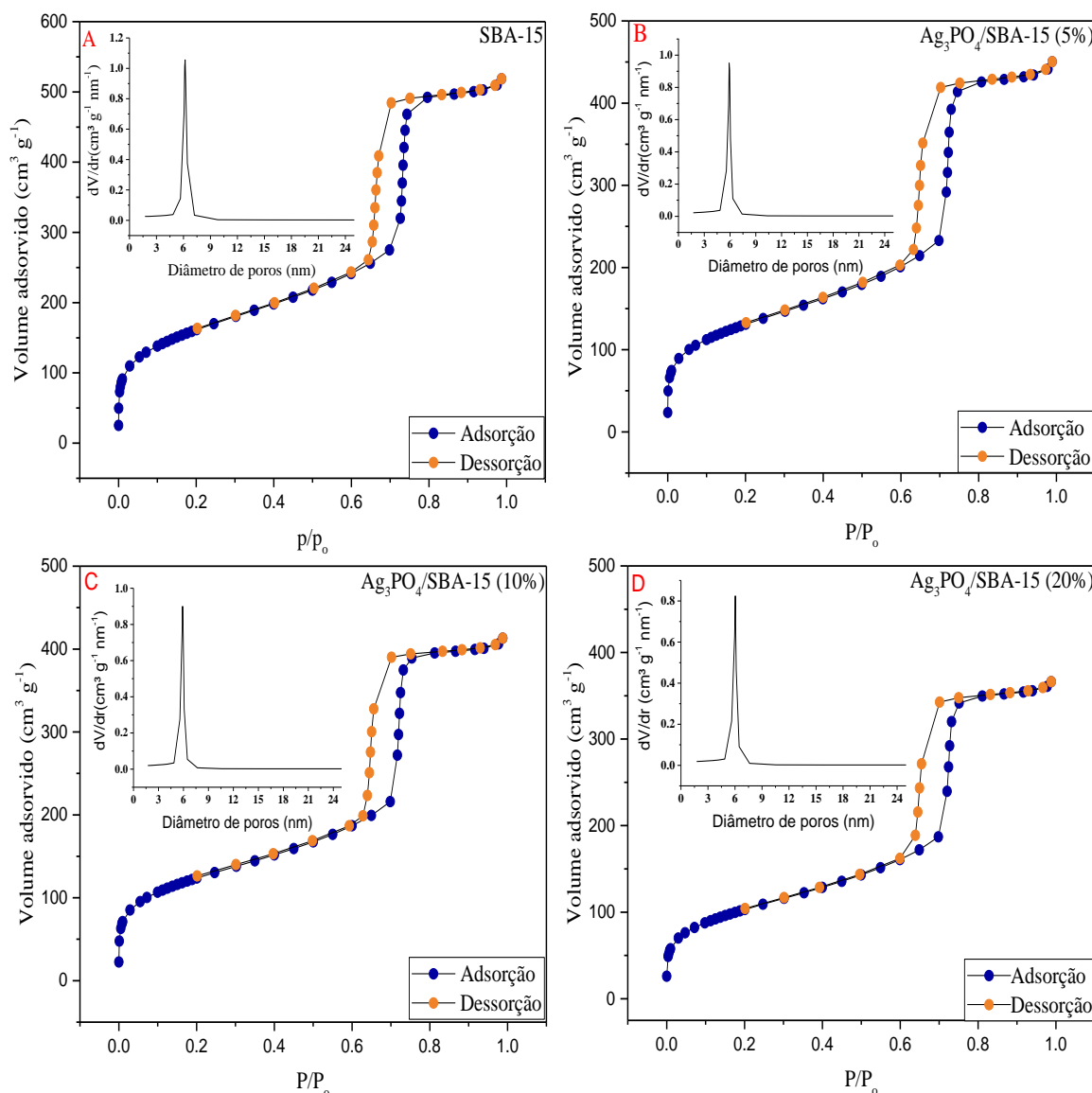


Figura 4.11. Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 e, em detalhe, o *inset* da distribuição de diâmetro de poros das amostras de SBA-15 e $Ag_3PO_4/SBA-15(X\%)$.

A Tabela 4.2 apresenta os valores das seguintes propriedades texturais: área superficial específica (S_{BET}), área externa ($S_{externa}$), diâmetro médio de poros (D_p), volume poroso (V_p) que foram obtidos a partir das isothermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K, bem como, o parâmetro mesoporoso (a_0) e a espessura de parede (w), que foram obtidos com auxílio dos resultados de DRX em baixo ângulo. Nos compósitos, a redução das áreas BET e externa, assim como, do volume poroso acompanhou o aumento do teor de Ag_3PO_4 e, portanto, provavelmente tenha ocorrido pelo bloqueio dos poros proporcionados pela deposição das partículas do Ag_3PO_4 [12, 13]. Além disso, a pequena modificação nos valores do diâmetro médio de poros, do parâmetro mesoporoso e da espessura de parede, sugere que as partículas de Ag_3PO_4 não

tenham adentrado nos canais da SBA-15, o que já se esperava, pois o tamanho médio das partículas sintetizadas de Ag_3PO_4 ficou em torno de 498 nm conforme resultados apontados na MEV-EC, muito superior ao diâmetro médio de poros da SBA-15 que foi de aproximadamente 6 nm.

Tabela 4.2. Propriedades texturais das amostras de SBA-15, Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15(5\%)}$, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15(10\%)}$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15(20\%)}$.

Amostra	* $S_{\text{(BET)}}$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{(externa)}}$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{(poro)}}$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	* D_p nm	* a_0 nm	* w nm
SBA-15	582,1	501,1	0,80	6,17	10,3	4,18
$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15 (5\%)}$	471,9	406,2	0,70	6,14	10,2	4,03
$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15 (10\%)}$	445,0	368,6	0,64	6,17	10,1	3,91
$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15 (20\%)}$	373,3	329,8	0,57	6,16	10,1	3,92

* $a_0 = 2d_{(100)}/\sqrt{3}$; * $w = a_0 - D_p$; * $S_{\text{(BET)}}$: Área específica superficial obtida pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller); *Valores extraídos do BJH (Barret-Joyner-Halenda) desorção diâmetro médio dos poros.

4.2 Fotodegradação da ciprofloxacina (CIP)

Os espectros de UV-vis da CIP sob irradiação policromática na ausência e na presença de Ag_3PO_4 representadas na Figura 4.12 (A-F), revelam um deslocamento das bandas de absorção características da CIP apenas nas amostras contendo Ag_3PO_4 , conforme ilustra a Figura 4.12 (C-F). Porém, este comportamento não foi observado na presença apenas da SBA-15 e nem na fotólise, conforme mostrado nas Figuras 4.12 (A) e 4.12 (B), respectivamente. Verificou-se que a intensidade deste deslocamento aumentou com a elevação do teor de Ag_3PO_4 . Tal fato pode ser explicado pela elevação de pH (5,5 para 6,5) que aconteceu nos sistemas contendo Ag_3PO_4 [149, 150]. Levanta-se a hipótese deste aumento de pH ser decorrente da hidrólise do fosfato, conforme reação: $\text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$. Ressalta-se que o comportamento da banda de absorção da CIP em relação à mudança de pH da solução está associado com o deslocamento de equilíbrio dos múltiplos grupos funcionais formadores deste fármaco [68, 149]. Observou-se também uma redução na intensidade da banda de absorção do fármaco na região em torno de 275 nm, sugerindo a sua degradação.

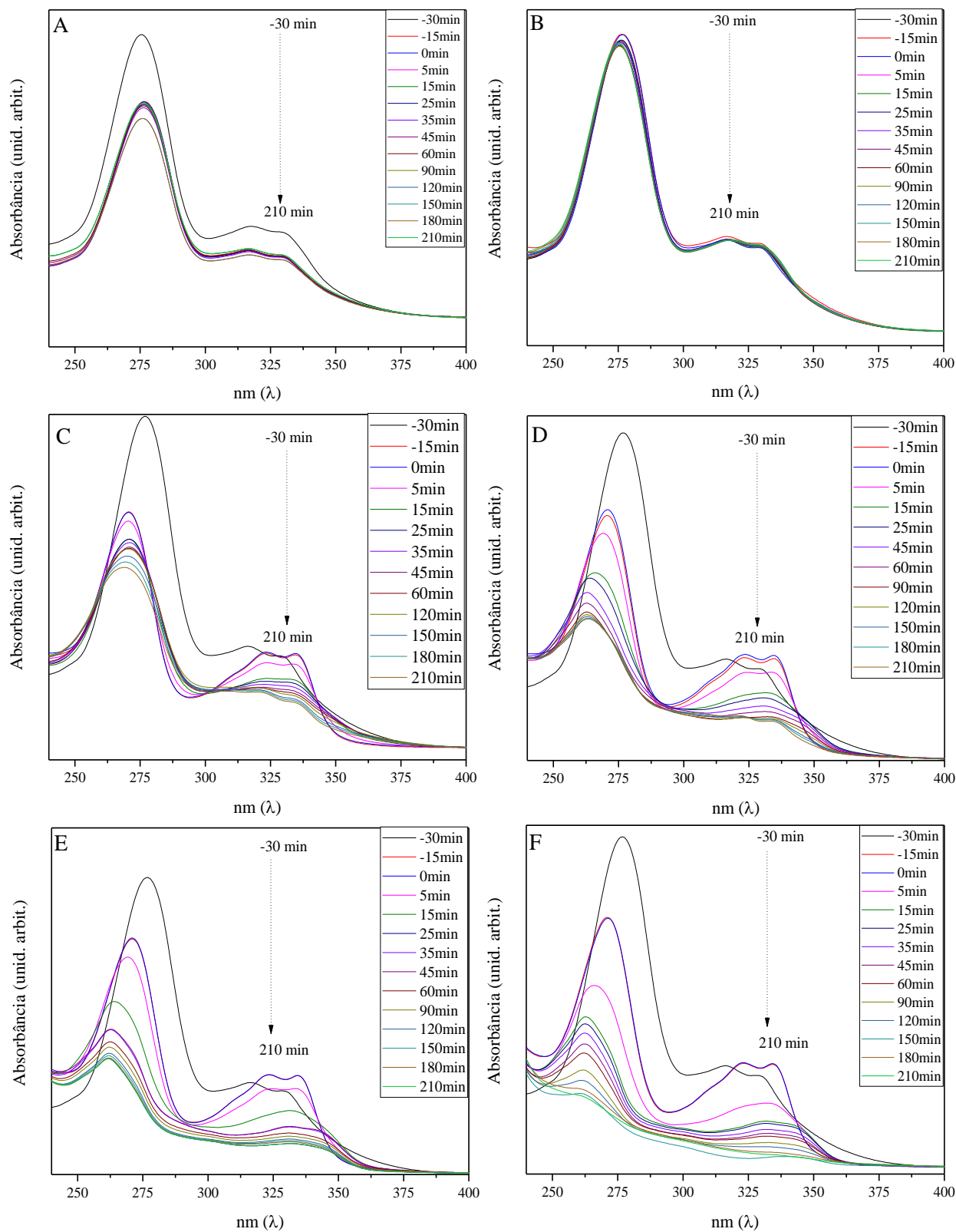


Figura 4.12. Curvas de absorção da CIP na presença de SBA-15(A), fotólise da ciprofloxacina (B), fotodegradação da ciprofloxacina na presença de $Ag_3PO_4/SBA-15(5\%)$ (C), $Ag_3PO_4/SBA-15(10\%)$ (D), $Ag_3PO_4/SBA-15(20\%)$ (E) e de Ag_3PO_4 (F).

A taxa de degradação da CIP mostrado na Figura 4.13 apresentou as seguintes porcentagens de degradação: 4,40% (fotólise); 46,51% ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(5\%)$); 56,18% ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(10\%)$); 61,96% ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(20\%)$) e 78,51% (Ag_3PO_4). Por outro lado, o valor em torno de 31,43% na presença apenas SBA-15 pode ser atribuído ao processo de adsorção, pois a mesma não apresenta atividade fotocatalítica [26]. Também, a pequena degradação no ensaio em branco (fotólise), indica que este antibiótico é muito estável diante da luz policromática [9]. Entretanto, nas amostras impregnadas, o aumento da porcentagem de degradação da CIP seguiu a elevação do teor de Ag_3PO_4 . Diante dos resultados e considerando a elevada fotoinstabilidade e o elevado preço do Ag_3PO_4 , pode-se sugerir que o compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}(X\%)$ seja um catalisador viável para a fotodegradação da CIP, especialmente os compósitos contendo 10 e 20% de Ag_3PO_4 .

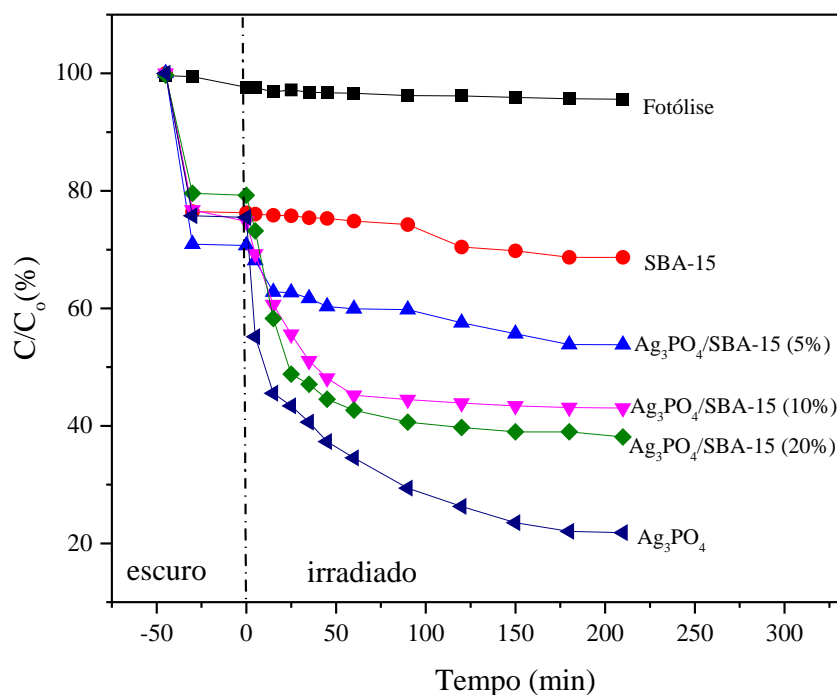


Figura 4.13. Curvas de fotodegradação da ciprofloxacina com e sem utilização de fotocatalisadores.

Também vale destacar que o equilíbrio envolvendo adsorção e dessorção entre o fármaco e a superfície do catalisador foi atingido após 30 min no escuro e, depois, a suspensão contendo o catalisador, quando irradiada com luz visível artificial, sofreu um escurecimento nos instantes iniciais, fato que pode estar relacionado à formação de prata metálica [9, 17], confirmando a fotoinstabilidade deste catalisador [14]. A formação de prata metálica (Ag) foi constatada no difratograma dos pós obtidos depois da fotodegradação, mostrado na Figura 4.14. Neste difratograma, além de Ag, também se verifica a presença de óxido de prata (Ag_2O),

sugerindo que parte da prata metálica formada tenha sofrido oxidação devido o meio possuir espécies oxidantes, tais como $^*O_2^*$, $^*O_2^-$, *OH e h^+ . Ressalta-se que a presença das substâncias, Ag e Ag_2O , não foram verificadas no difratograma obtido dos pós antes do processo da fotodegradação, conforme mostrado na Figura 4.2.

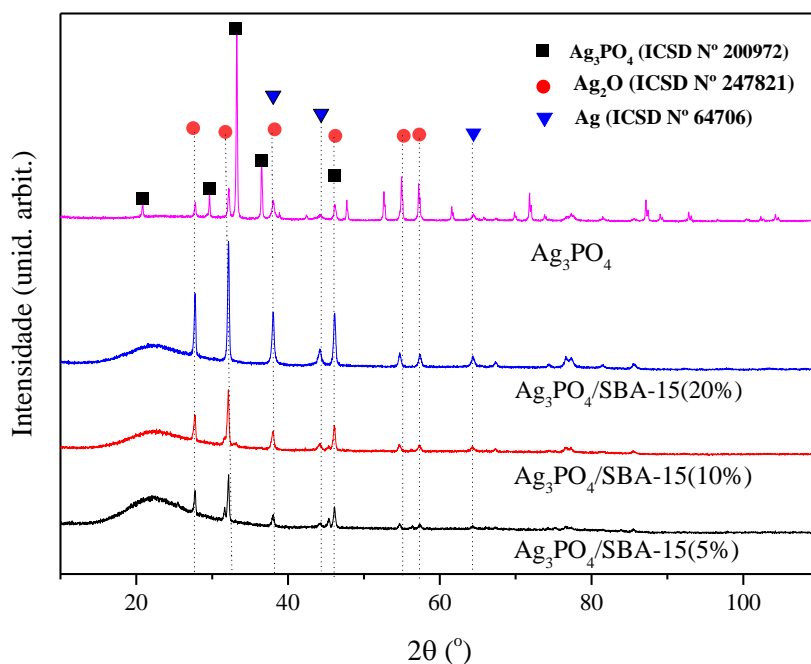


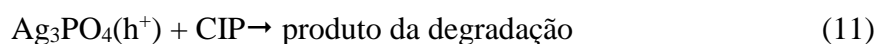
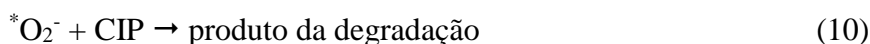
Figura 4.14. Difratograma de raios X em médio ângulo das amostras de Ag_3PO_4 e $Ag_3PO_4/SBA-15$ (X%) após o processo fotocatalítico.

4.3 Possível Mecanismo da Fotodegradação

Inicialmente ocorreu no escuro o equilíbrio entre os processos de adsorção e dessorção para garantir a quantidade máxima do fármaco na superfície do catalisador. A seguir, fótons de luz policromática com valor igual ou acima do valor de E_{BG} atingiram os sítios ativos do Ag_3PO_4 proporcionando a formação do par, elétron (e^-)/lacuna (h^+). Posteriormente, os elétrons foram promovidos para a banda de condução (BC) deixando a lacuna ou vacância na banda de valência (BV) [13]. Por sua vez, os elétrons transportados reagiram com o birradical, $^*O_2^*$, dissolvido na solução, formando o ânion-radical superóxido ($^*O_2^-$) que junto com a lacuna (h^+), são consideradas as principais espécies oxidantes nos processos de fotocatalise heterogênea em que se usa Ag_3PO_4 como sítio catalítico ativo [17, 19, 21].

Entretanto, sabe-se que tanto o h^+ , assim como o $^*O_2^-$, podem participar de reações, originando radicais hidroxilas (*OH), que também podem atuar na fotodegradação de poluentes orgânicos [13, 20]. Porém, a literatura [9, 61] afirma que a fotodegradação da CIP não se baseia

apenas na formação de radicais hidroxilas ($^{\bullet}\text{OH}$), fato que sugere a hipótese das espécies, h^+ e $^{\bullet}\text{O}_2^-$, também terem participado como oxidantes na degradação da CIP. As principais reações envolvidas no processo são representadas nas equações (2-11).



A Figura 4.15 esquematiza a fotoativação do par e^- / h^+ , bem como, a formação das espécies oxidantes que atuam na degradação da CIP.

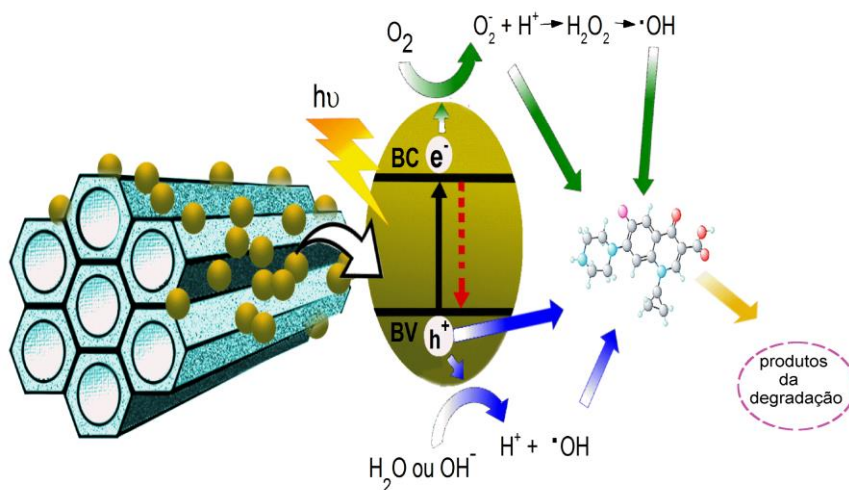


Figura 4.15. Possível mecanismo da geração das espécies oxidantes que atuam na fotodegradação da ciprofloxacina.

Também, ressalta-se que enquanto não ocorrer a desativação do Ag_3PO_4 , a taxa do oxigênio birradicalar, $^{\bullet}\text{O}_2^*$, tende a ficar constante, pois o Ag_3PO_4 é capaz de oxidar água

liberando *O_2 [110]. Fato importante, pois a presença de *O_2 dificulta a recombinação do par e^- / h^+ , assim como, contribui para formar as espécies oxidantes e, desta forma, mantém o catalisador ativo por mais tempo. Tais condições foram verificadas principalmente nos processos em que se usou Ag_3PO_4 e $Ag_3PO_4/SBA-15(5\%)$, conforme Figura 4.13. No primeiro, o resultado pode estar associado com a quantidade de fase ativa no catalisador, já no segundo, provavelmente esteja relacionada com a sua maior dispersão na superfície do suporte ao ser comparada com as demais amostras impregnadas, corroborando com as micrografias da Figura 4.8 (B-D).

Por outro lado, além da presença de espécies oxidantes, um bom resultado de fotodegradação exige, entre outros fatores, uma boa capacidade de adsorção entre reagente e catalisador, destacando-se que esta adsorção não deve ser muito forte para não antecipar a “morte” do catalisador [12]. Desta forma, os bons resultados de degradação usando os compósitos $Ag_3PO_4/SBA-15(X\%)$, Figura 4.13, podem ser atribuídos ao sinergismo entre a elevada capacidade de adsorção da SBA-15 e do Ag_3PO_4 em relação à CIP e, ao elevado poder de absorção de luz visível apresentado pelo Ag_3PO_4 . Entretanto, destaca-se que a capacidade de absorção de luz, foi reduzida nas amostras impregnadas (Figura 4.9). Porém, tal redução deve ter sido em parte compensada pela dispersão dos sítios ativos na superfície da SBA-15, conforme representado na Figura 4.8 (B-D).

Neste contexto, levanta-se a hipótese de que o suporte (SBA-15) tenha contribuído na adsorção e difusão das moléculas reagentes, aumentando a dispersão dos sítios ativos e, em consequência, dificultado a aglomeração de poluentes na sua superfície [13, 24], assim como, inviabilizado o depósito de prata metálica formada a partir da fotorredução de Ag^+ nos sistemas contendo Ag_3PO_4 [112] e facilitado a separação do par e^- / h^+ fotogerado [61].

Com relação a separação do par e^- / h^+ fotogerado na superfície do Ag_3PO_4 , pode-se também sugerir que a mesma foi facilitada devido este catalisador apresentar superfície negativa e, portanto, ser capaz de repelir os elétrons e atrair as lacunas (h^+) [106], assim como, pelo fato dos elétrons, por terem menor massa efetiva, apresentarem maior mobilidade quando comparado às lacunas [93, 110]. Além disso, associando a superfície negativa do Ag_3PO_4 ao fato da CIP predominar na forma catiônica em condições ácidas [61], meio em que a degradação foi realizada, levanta-se a hipótese da ocorrência de uma atração entre cargas positivas e negativas. Estas características devem ter contribuído para a adsorção entre o Ag_3PO_4 e a CIP e, desta forma, contribuído para o bom desempenho obtido na fotodegradação deste fármaco.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados apresentados, conclui-se que:

- ✓ As sínteses do Ag_3PO_4 , SBA-15 e do compósito $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15(X\%)}$ foram bem-sucedidas;
- ✓ O Ag_3PO_4 apresentou predomínio da morfologia cúbica e tamanho de partículas em torno de 498 nm com E_{BG} de 2,25 eV;
- ✓ Os resultados de FTIR e Raman sugeriram a existência de interação entre os cristais de Ag_3PO_4 e a SBA-15;
- ✓ No compósito, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$, não ocorreu alteração da estrutura cristalina do Ag_3PO_4 e nem da estrutura mesoporosa da SBA-15;
- ✓ Os testes catalíticos mostraram que as amostras contendo Ag_3PO_4 , quando irradiadas, originam óxido de prata e prata metálica, evidenciando a fotoinstável do material. Mesmo assim, a fotodegradação da CIP sob radiação policromática, durante 210 min, atingiu 46,51, 56,18, 61,69 e 78,51% de rendimento sobre $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15(5\%)}$, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15(10\%)}$, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15(20\%)}$ e Ag_3PO_4 , respectivamente.

REFERÊNCIAS

1. MELO, S. A. S. *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.
2. COLAÇO, R.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; GOMES, E. C. Poluição por resíduos contendo compostos farmacologicamente ativos: Aspectos ambientais, geração a partir dos esgotos domésticos e a situação do Brasil. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 35, n. 4, p. 539–548, 2014.
3. EBERT, I. *et al.* Toxicity of the fluoroquinolone antibiotics enrofloxacin and ciprofloxacin to photoautotrophic aquatic organisms. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 30, n. 12, p. 2786–2792, 2011.
4. ZHANG, Q.-Q. *et al.* Comprehensive Evaluation of Antibiotics Emission and Fate in the River Basins of China: Source Analysis, Multimedia Modeling, and Linkage to Bacterial Resistance. **Environmental Science & Technology**, v. 49, p. 6772–6782, 2015.
5. YANG, S. *et al.* In-situ synthesis of a plasmonic Ag/AgCl/Ag₂O heterostructures for degradation of ciprofloxacin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 602–610, 2017.
6. RODRIGUES-SILVA, C. *et al.* Ocorrência e degradação de quinolonas por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 868–885, 2014.
7. SOUZA, M. DE; ALMEIDA, M. DE. Ciprofloxacina, uma importante fluorquinolona no combate ao antraz. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 85, n. 1, p. 13–18, 2004.
8. PENG, X. *et al.* Study of the adsorption mechanisms of ciprofloxacin antibiotics onto graphitic ordered mesoporous carbons. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 65, p. 472–481, 2016.
9. LIU, Y.; WU, Q.; ZHAO, Y. Biomimetic synthesis of Ag₃PO₄-NPs/Cu-NWs with visible-light-enhanced photocatalytic activity for degradation of the antibiotic ciprofloxacin. **Dalton Trans.**, v. 46, n. 19, p. 6425–6432, 2017.
10. LIN, C. C.; WU, M. S. Degradation of ciprofloxacin by UV/S₂O₈²⁻ process in a large photoreactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 285, p. 1–6, 2014.
11. ZHOU, Y. *et al.* Preparation and photo-catalytic activities of Ag/FeOOH/SBA-15 composite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 336, p. 17–24, 2017.
12. MA, J. *et al.* Highly efficient visible light degradation of Rhodamine B by nanophase Ag₃PO₄ dispersed on SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 193, p. 154–159, 2014.

13. CHAI, Y. *et al.* A novel visible light-driven $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ nanocomposite: Preparation and application in the photo-degradation of pollutants. **Applied Surface Science**, v. 324, p. 212–220, 2015.
14. YI, Z. *et al.* An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. **Nature Materials**, v. 9, n. 7, p. 559–564, 2010.
15. HUANG, G. *et al.* Ag_3PO_4 semiconductor photocatalyst: possibilities and challenges. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 371356–64, 2013.
16. SONG, Y. *et al.* The $\text{CeO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ photocatalyst with stability and high photocatalytic activity under visible light irradiation. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 213, p. 2356–2363, 2016.
17. WANG, W. *et al.* Visible-Light Photocatalytic Activity and Deactivation Mechanism of Ag_3PO_4 Spherical Particles. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 7, n. 8, p. 1902–1908, 2012.
18. WANG, H. *et al.* Visible light driven $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AC}$ photocatalyst with highly enhanced photodegradation of tetracycline antibiotics. **Applied Surface Science**, v. 353, p. 391–399, 2015.
19. JIANFENG, A. *et al.* Visible light photocatalytic activity enhancement of Ag_3PO_4 dispersed on exfoliated bentonite for degradation of rhodamine B. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 26–32, 2016.
20. LIU, X. Q.; CHEN, W. J.; JIANG, H. Facile synthesis of $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AMB}$ composite with improved photocatalytic performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 889–896, 2017.
21. REN, J. *et al.* Intercorrelated Ag_3PO_4 nanoparticles decorated with graphitic carbon nitride: Enhanced stability and photocatalytic activities for water treatment. **Applied Surface Science**, v. 403, p. 177–186, 2017.
22. LIU, R.; HU, P.; CHEN, S. Photocatalytic activity of Ag_3PO_4 nanoparticle/ TiO_2 nanobelt heterostructures. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 9805–9809, 2012.
23. HONG, X. *et al.* Hydroxyapatite supported Ag_3PO_4 nanoparticles with higher visible light photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 4801–4805, 2012.
24. YANG, J. Y. *et al.* Phosphate-assisted one-pot synthesis of silver phosphate-mesoporous silica composite from sodium silicate and silver nitrate. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 204, p. 58–61, 2015.
25. ZHAO, D. *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, p. 548–552, 1998.
26. JR, G. L. **Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) sobre materiais nanoestruturados do tipo LaSBA-15.**

2010. 116 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.
27. ARAÚJO, M. M. *et al.* Anatase TiO₂ nanocrystals anchored at inside of SBA-15 mesopores and their optical behavior. **Applied Surface Science**, v. 389, p. 1137–1147, 2016.
28. ROCHA, J. C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A. **Introdução à Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004.
29. SPIRO, T.G.; STIGLIANI, W.M. **Química Ambiental**. 2.ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009.
30. EMBRAPA. Disponibilidade de água e recursos hídricos. Disponível em: www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/159648/disponibilidade-de-agua-e-a-gestao-dos-recursos-hidricos. Acesso em 23/01/2018.
31. BRASIL. Ministério do meio ambiente. Disponível em: http://www.mma.gov.br/estruturas/secex_consumo/_arquivos/3%20-%20mcs_agua.pdf. Acesso em 13/01/2018.
32. BICUDO, C.E.de M.; TUNDISI, J.G.; SCHEUENSTUHL, M.C.B. **Águas do Brasil: análises estratégicas**. São Paulo, Instituto de Botânica, 2010.
33. BRASIL. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS 2015). Disponível em: <http://www.tratabrasil.org.br>. Acesso em 30-01-2018
34. ONU (2010). Declaração da “ONU Água” para o Dia Mundial da Água. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/acao/agua/>. Acesso em 30/11/2017.
35. BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003.
36. MELO, S. A. S. *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.
37. SOUZA, A. R. C. **Remoção do fármaco cloridrato de ciprofloxacina em solução pelo processo de eletrocoagulação**. 2016. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química-Monitoramento e Controle Ambiental), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2016.
38. JONES, O. A.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J. N. Human pharmaceuticals in the aquatic environment a review. **Environmental technology**, v. 22, n. 12, p. 1383–1394, 2001.
39. BRASIL. Portaria nº 3916/GM em 30 de outubro de 1998. Dispõem sobre a política nacional de medicamentos. Disponível em: http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/1998/prt3916_30_10_1998.html. Acesso em 25/01/2018.

40. KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417–434, 2009.
41. GUIMARÃES, D. O.; MOMESSO, L. S.; PUPO, M. T. Antibióticos: Importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 667–679, 2010.
42. BAPTISTUCCI, C. B. **Degradação do antibiótico ciprofloxacina em solução aquosa por meio de processos oxidativos avançado baseado em ozônio**. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de São Paulo. 2012.
43. CURSO DE VERÃO EM FARMACOLOGIA, III. Paraná, fev. 2011. Anais eletrônicos. Paraná, UFPR, 2011. Disponível em: https://insightltda.com.br/images/dinamica/pdf_7fe1310c8e894324299fcfd3b8f760ef.pdf. Acesso em 15/12/2017.
44. REGITANO, J. B.; LEAL, R. M. P. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal Brasileira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 3, p. 601–616, 2010.
45. CUNHA, B. M. **Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores à base de titânia para degradação de antibióticos**. 2011. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2011.
46. CARNEIRO, D. O. *et al.* Perfil de susceptibilidade a antimicrobianos de bactérias isoladas em diferentes sistemas de cultivo de tilápia-do-nilo (*Oreochromis niloticus*). **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 59, n. 4, p. 869–876, 2007.
47. BIANCA, S. M. *et al.* Ecotoxicidade de efluentes brutos e tratados gerados por uma fábrica de medicamentos veterinários. **Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**: v. 8, n.2, p.168-179, 2013.
48. TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), **Caderno Temático**, v. 3, p. 83, 2004.
49. ALVES, J.F. **Aplicação do reagente de fenton no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários**. 2004. 165 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais. 2004.
50. SEGALIN, J. **Utilização da espectrometria de massas no estudo de produtos de transformação/degradação de fármacos de uso humano e veterinário**. 2015. 193 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2015.
51. SANTOS, R. H. T. **Desenvolvimento de metodologias eletroquímicas para monitoramento ambiental da rifampicina e sua eletrodegradação pela geração de agentes oxidantes in situ**. 2010. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Sergipe. 2010.

52. FATTA-KASSINOS, D.; MERIC, S.; NIKOLAOU, A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: Current state of knowledge and future research. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, n. 1, p. 251–275, 2011.
53. BRASIL. Resolução-RDC Nº 44, de 26 de Outubro de 2010 – ANVISA. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2010/res0044_26_10_2010.html. Acesso em 10/01/2018.
54. NOVARETTI, M. C. Z.; AQUINO, S.; PISCOPO, M. R. Controle de vendas de antibióticos no Brasil: Análise do efeito dos atos regulatórios no uso abusivo pelos consumidores. **Revista Acadêmica São Marcos**, v. 2, n. 2010, p. 25–39, 2014.
55. PAIVA, C. L. *et al.* Ensino de Ciências e Matemática Superbactérias KPC como tema CTS controverso na Sala de Aula. **Revista Eletrônica Debates em Educação Científica e Tecnológica**, v. 3, n. 1, p. 32–40, 2013.
56. WHO, Relatório mundial da saúde. Financiamento dos sistemas de saúde: o caminho para cobertura universal, 2010. Disponível em: http://www.who.int/whr/2010/whr10_pt.pdf. Acesso em 15/01/2018.
57. ANDREU, V.; BLASCO, C.; PICÓ, Y. Analytical strategies to determine quinolone residues in food and the environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 534–556, 2007.
58. ANDRIOLE, V.T. The future of the quinolones. **Drugs**, v. 58, *Suppl. 3*, p. 1–5, 1999.
59. BALL, P. Quinolone generations: natural history or natural selection? **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 46, n. 3, p. 17–24, 2000.
60. BOJER, C. *et al.* Clinical wastewater treatment: Photochemical removal of an anionic antibiotic (ciprofloxacin) by mesostructured high aspect ratio ZnO nanotubes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 561–565, 2017.
61. SALMA, A. *et al.* Dependence of transformation product formation on pH during photolytic and photocatalytic degradation of ciprofloxacin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 313, p. 49–59, 2016.
62. BRASIL. Ministério da Saúde Consultoria Jurídica/Advocacia Geral da União. **Nota Técnica Nº 361/2014**. 2014. Disponível em: www.agu.gov.br/page/download/index/id/23703602. Acesso em 17/01/2018.
63. JALIL, M. E. R.; BASCHINI, M.; SAPAG, K. Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 69–76, 2015.
64. CINCHOPHEN - National Library of Medicine HSDB Database. 2002. Disponível em: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+6987>). Acesso em 27/10/2017.
65. GOLET, E. M. *et al.* Environmental exposure assessment of fluoroquinolone

- antibacterial agents from sewage to soil. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 15, p. 3243–3249, 2003.
66. PERINI, J.A.L. **Degradação dos fármacos ciprofloxacino e sertralina pelos processos ferro zero e foto-fenton – Aplicação em amostras de efluentes de estação de tratamento de esgotos**. 2013. 183 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual Paulista. 2013.
67. LINDBERG, R. H. *et al.* Behaviour of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 3, p. 1042–1048, 2006.
68. ALBINI, A.; MONTI, S. Photophysics and photochemistry of fluoroquinolones. **Chemical Society Reviews**, v. 32, n. 4, p. 238, 2003.
69. BATCHU, S. R. *et al.* Photodegradation of antibiotics under simulated solar radiation: Implications for their environmental fate. **Science of the Total Environment**, v. 470–471, p. 299–310, 2014.
70. BRASIL. Resolução CONAMA N° 430/2011 - Ministério do Meio Ambiente. 2011. Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646. Acesso em 17/01/2018.
71. PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3–27, 2014.
72. VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? - An overview and a discussion on perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 514, p. 467–491, 2015.
73. DURÁN, A. *et al.* Decontamination of industrial cyanide-containing water in a solar CPC pilot plant. **Solar Energy**, v. 84, n. 7, p. 1193–1200, 2010.
74. FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: Fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.
75. SOUSA, M. A. *et al.* Suspended TiO₂-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 301–309, 2012.
76. MARCELINO, R. B. P. *et al.* Tendências e desafios efluentes na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamentos de efluentes industriais não biodegradáveis: Atuação do grupo de pesquisas Poa Control da UFMG. **Revista UFMG, Belo Horizonte**, v. 20, n. 2, p. 358–383, 2013.
77. BABIĆ, S.; PERIŠA, M.; ŠKORIĆ, I. Photolytic degradation of norfloxacin,

- enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media. **Chemosphere**, v. 91, n. 11, p. 1635–1642, 2013.
78. BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36–47, 2012.
79. MARTINS, L. M. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reúso**. 2011. 109 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente), *Universidade Federal do Piauí*. 2011.
80. NOGUEIRA, R. F. P. *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.
81. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.
82. SOUZA, S. J. O. *et al.* Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo fotofenton assistido no efluente de indústria farmoquímica. **Revista Processos Químicos**, v.4, n.7, p.59-67, 2010.
83. POYATOS, J. M. *et al.* Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 205, n. 1–4, p. 187–204, 2010.
84. DOERFFLER, W.; HAUFFE, K. Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 3, n. 1064, p. 171–178, 1964.
85. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.
86. ÂNGELO, J. *et al.* An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 522–539, 2013.
87. CAVALCANTE, R.P. **Síntese e caracterização de TiO₂ dopado com boro e sua aplicação para a fotodegradação do β-bloqueador metoprolol**. 2016. 175 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. 2016.
88. SILVA, L.P. **Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea**. 2007. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade de São Paulo. 2007.
89. OLIVEIRA, E. G. L.; RODRIGUES, J. J.; DE OLIVEIRA, H. P. Influence of surfactant on the fast photodegradation of rhodamine B induced by TiO₂ dispersions in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 96–101, 2011.
90. ROMITO, M.V. **Nanocristais de TiO₂: Relação entre parâmetros morfológicos, estruturais e fotocatalise**. 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química), Universidade Federal de São Carlos. 2010.

91. HANDOKO, A. D.; LI, K.; TANG, J. Recent progress in artificial photosynthesis: CO₂ photoreduction to valuable chemicals in a heterogeneous system. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 200–206, 2013.
92. AMARAL, R.N.P. **Síntese e caracterização de fotocatalisadores nanoestruturados de TTNT e Ag₃PO₄ ativos no espectro visível**. 2016. 82 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica), Universidade Federal do rio de Janeiro. 2016.
93. LIU, J. J. *et al.* Electronic structure and optical properties of Ag₃PO₄ photocatalyst calculated by hybrid density functional method. **Applied Physics Letters**, v. 191903, p. 2011–2014, 2011.
94. GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, p. 338-344, 2001.
95. LU, M.; PICHAT, P. **Photocatalysis and water purification: from fundamentals to recent applications**. Nova Jersey, EUA: Wiley-VCH, 2013.
96. SCHIAVELLO, M. **Photocatalysis and environment: trends and applications** (Nato Science Series C). Berlim, Alemanha: Springer Netherlands, 2011.
97. FRIEDMANN, D.; MENDIVE, C.; BAHNEMANN, D. TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3–4, p. 398–406, 2010.
98. GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 553–597, 2004.
99. QOURZAL, S. *et al.* Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 621–626, 2005.
100. CHEN, J. *et al.* Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide. **Water Research**, v. 33, n. 5, p. 1173–1180, 1999.
101. BETTI, B.C.M. **Estudo do catalisador Ag₃PO₄ para processos de fotodegradação em reatores solares**. 2013. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2013.
102. BUTH, D. F. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado**. 2009. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia-Cinética, Reatores e Catálise), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.
103. MARTIN, D. J. *et al.* Facet engineered Ag₃PO₄ for efficient water photooxidation. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 11, p. 3380-3386, 2013.
104. CHEN, X.; DAI, Y.; WANG, X. Methods and mechanism for improvement of photocatalytic activity and stability of Ag₃PO₄: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 910–932, 2015.

105. VU, T. A. *et al.* Study on synthesis and photocatalytic activity of novel visible light sensitive photocatalyst Ag_3PO_4 . **Int. J. Nanotechnology**, v. 10, p. 187–196, 2013.
106. HUANG, K. *et al.* One-step Synthesis of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}$ Photocatalyst with Visible-light Photocatalytic Activity. **Materials Research**, v. 18, n. 5, p. 939–945, 2015.
107. DINH, C.-T. *et al.* Large-scale synthesis of uniform silver orthophosphate colloidal nanocrystals exhibiting high visible light photocatalytic activity. **Chemical Communications**, v. 47, n. 27, p. 7797, 2011.
108. BI, Y. *et al.* Facet effect of single-crystalline Ag_3PO_4 sub-microcrystals on photocatalytic properties. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 4, n. 6, p. 6490–6492, 2011.
109. YAN, X. *et al.* Morphology-controlled synthesis of Ag_3PO_4 microcubes with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 9715–9720, 2013.
110. UMEZAWA, N.; SHUXIN, O.; YE, J. Theoretical study of high photocatalytic performance of Ag_3PO_4 . **Physical Review B**, v. 83, n. 3, p. 35202, 2011.
111. AMORNPITOKSUK, P. *et al.* Effect of phosphate salts (Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 and NaH_2PO_4) on Ag_3PO_4 morphology for photocatalytic dye degradation under visible light and toxicity of the degraded dye products. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 17369–17375, 2013.
112. SONG, L.; YANG, J.; ZHANG, S. Enhanced photocatalytic activity of Ag_3PO_4 photocatalyst via glucose-based carbonsphere modification. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 222–229, 2017.
113. ZHANG, J. *et al.* Visible-light photocatalytic activity of Ag_3PO_4 with different particle sizes for the degradation of bisphenol A in water. **Disaster Advances**, v. 6, p. 109–117, 2013.
114. MA, Y. *et al.* Research progress of Ag_3PO_4 -based photocatalyst: Fundamentals and performance enhancement. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 25, p. 112–121, 2015.
115. XU, L. *et al.* High-efficient visible-light photocatalyst based on graphene incorporated Ag_3PO_4 nanocomposite applicable for the degradation of a wide variety of dyes. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 340, p. 70–79, 2017.
116. SANTOS, A. V; VIANA, M. M.; MEDEIROS, F. H. A. O Incrível mundo dos materiais porosos – características, propriedades e aplicações. **Química Nova na Escola**. v. 38, n. 1, p. 4–11, 2016.
117. GRANDO, S. R. **Uso da metodologia sol-gel na preparação de materiais amorfos e nanoestruturados à base de sílica contendo grupos orgânicos com propriedades específicas**. 2014. 146 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2014.

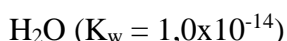
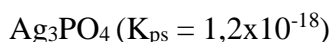
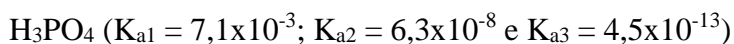
118. KRESGE C. T. *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal templet mechanism. **Letters to Nature**, v. 359, n. 22, p. 710–712, 1992.
119. GALARNEAU, A. *et al.* Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. **New J. Chem**, v. 27, p. 73–79, 2003.
120. FATTORI, N. *et al.* Highly-controlled grafting of mono and dicationic 4,4'-bipyridine derivatives on SBA-15 for potential application as adsorbent of CuCl₂ from ethanol solution. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 384, n. 1, p. 137–142, 2012.
121. LIU, Y. *et al.* Selective adsorption behavior of Pb (II) by mesoporous silica SBA-15-supported Pb (II) - imprinted polymer based on surface molecularly imprinting technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 197–205, 2011.
122. IZQUIERDO-BARBA, I. *et al.* Influence of mesoporous structure type on the controlled delivery of drugs: release of ibuprofen from MCM-48, SBA-15 and functionalized SBA-15. **J Sol-Gel Sci Technol**, v. 50, n. X p. 421–429, 2009.
123. MARTIN, T. *et al.* Great improvement of chromatographic performance using MCM-41 spheres as stationary phase in HPLC. **Chem. Mater**, v. 16, n. 9, p. 1725–1731, 2004.
124. ARAÚJO, N. F. **Estudo das variáveis operacionais na síntese da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15**. 2013. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 2013.
125. SOUSA, W. R. D. N. **Adsorção do ciprofloxacino sobre ZnO suportado em SBA-15**. 2017. 65 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Piauí. 2017.
126. GARCIA, P. R. A. F. **Síntese e análise da sílica mesoporosa SBA-15 para incorporação de moléculas**. 2015. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade de São Paulo. 2015.
127. MENESES, M.A. **Nanopartículas de TiO₂ suportados em SBA-15: Método de síntese e atividade fotocatalítica**. 2015. 79f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade federal do Piauí. 2015.
128. CANEPPELE, C. D. G. **Síntese de materiais mesoporosos com arranjo hexagonal ordenado de poros, modificados com grupos orgânicos de interesse**. 2015. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2015.
129. GARCIA, F. A. C. *et al.* Acidic characterization of copper oxide and niobium pentoxide supported on silica – alumina. **Catal Lett**, v. 119, p. 101–107, 2007.
130. CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. 1ed. São Paulo: Moderna, 1981.
131. ZHANG, Q. *et al.* Vanadium-containing MCM-41 for partial oxidation of lower alkanes. **Journal of Catalysis**, v. 202, n.2, p. 308–318, 2001.

132. BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
133. BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances, I, computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
134. LEOFANTI, G. *et al.* Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, p. 207-219, 1998.
135. SANTOS, C. O. P. Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlert-Madsen. **Instituto de Química. UNESP**. 2009.
136. KINAST, É. J. **Método Rietveld: Implementação e ensaios com o programa Fullprof**. 2000. 95 f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2000.
137. ARAÚJO, J. C. DE; DULCE, G.; SOARES, D. A. Síntese da hidroxiapatita e refinamento estrutural por difração de raios-x. **Química Nova**, v. 30, n.8, p. 1853-1859, 2007.
138. Young, R. A. **The Rietveld Method**. Oxford University Press: London, 1995.
139. NEWSAM, J. M.; CHEETHAM, A. K.; TOFIELD, B. C. Structural studies of the high-temperature modifications of sodium and silver orthophosphates, II- Na_3PO_4 and II- Ag_3PO_4 , and of the low-temperature form I- Ag_3PO_4 . **Solid State Ionics**, v. 1, n. 5-6, p. 377-393, 1980.
140. KLUG, H.P., A. L. E. Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. **John Wiley and Sons, New York**, v. 2, p. 642, 1974.
141. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
142. HOUSECROFT, C.E.; SHARPE, A.G. **Química inorgânica**, 4ed, v.1. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
143. BOTELHO, G. *et al.* Experimental and theoretical study on the structure, optical properties, and growth of metallic silver nanostructures in Ag_3PO_4 . **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 11, p. 6293-6306, 2015.
144. LIANG, Q. *et al.* Enhanced photocatalytic activity and structural stability by hybridizing Ag_3PO_4 nanospheres with graphene oxide sheets. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 15657-15665, 2012.
145. WU, Q. *et al.* A novel molecular sieve supporting material for enhancing activity and stability of Ag_3PO_4 photocatalyst. **Applied Surface Science**, v. 378, p. 552-563, 2016.
146. XU, L. *et al.* Mechanism of superior visible-light photocatalytic activity and stability of hybrid Ag_3PO_4 /graphene nanocomposite. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, n. 24, p. 12972-

- 12979, 2014.
147. ALIVISATOS, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 13226–13239, 1996.
148. RAMANERY, F. P. **Síntese e caracterização de nanopartículas semicondutoras com estrutura tipo “núcleo/casca” CdSe/CdS obtidas por rota coloidal aquosa.** 2012. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Universidade Federal de Minas Gerais. 2012.
149. AVISAR, D.; LESTER, Y.; MAMANE, H. pH induced polychromatic UV treatment for the removal of a mixture of SMX, OTC and CIP from water. **Journal of Hazardous Materials journal**, v. 175, p. 1068–1074, 2010.
150. WEI, X. *et al.* Distinct photolytic mechanisms and products for different dissociation species of ciprofloxacin. **Environ. Sci. Technol.** 2013, v. 47, p. 4284–4290, 2013.

APÊNDICE A- Possível mecanismo de formação do Ag_3PO_4 usando como precursores AgNO_3 e Na_2HPO_4 .

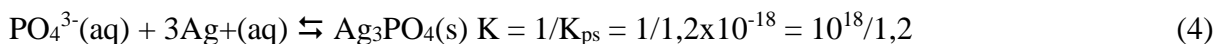
Neste mecanismo, foram consideradas as seguintes constantes de equilíbrio:



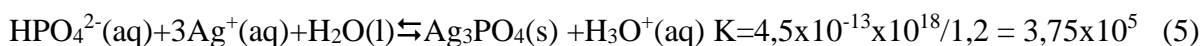
1º Passo: dissociação dos sais representadas pelas equações (1) e (2).



2º Passo: reações de hidrólise do HPO_4^{2-} e precipitação do fosfato de prata, representadas pelas equações (3) e (4), respectivamente. Ao lado, estão suas respectivas constantes de equilíbrio.

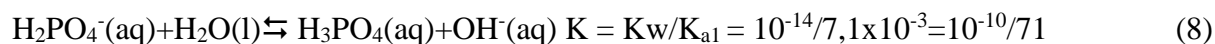
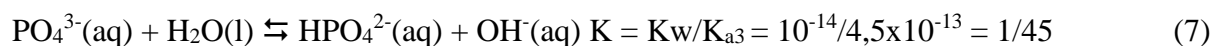
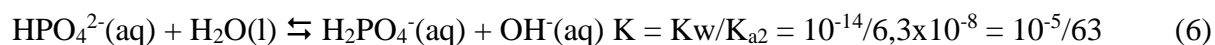


Somando as equações (3) e (4), obtém-se a equação 5, bem como, a respectiva constante de equilíbrio que é obtida pela multiplicação das constantes de equilíbrio.



Nesta soma, considera-se que o íon fosfato formado na reação (3) é consumido totalmente na reação (4), fato que pode ser explicado pelo elevado valor da constante de equilíbrio da reação (4).

O $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ por ser anfótero, também reage atuando como uma base, conforme equação (6), assim como, os íons fosfato e di-hidrogenofosfato hidrolisam conforme equações (7) e (8), respectivamente. Porém, os valores das constantes de equilíbrio destas reações são muito baixos, sendo portanto, desprezíveis em relação ao valor de $3,75 \times 10^5$ referente a equação (5).

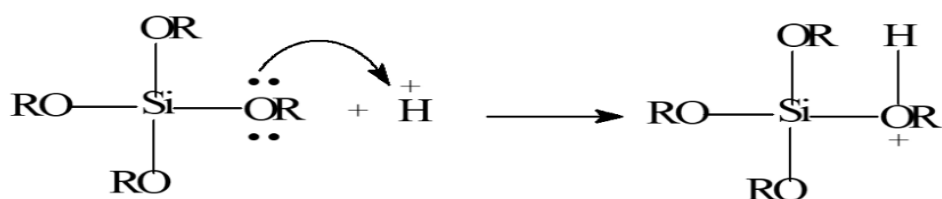


Além das equações com as respectivas constantes de equilíbrio, vale destacar que a redução da temperatura e da concentração da solução contribuíram para diminuir a velocidade de nucleação e, portanto, para formar partículas menores. Por sua vez, o maior tempo de repouso ajudou a formar partículas com tamanho mais uniforme, além de facilitar o depósito do precipitado pela ação da gravidade.

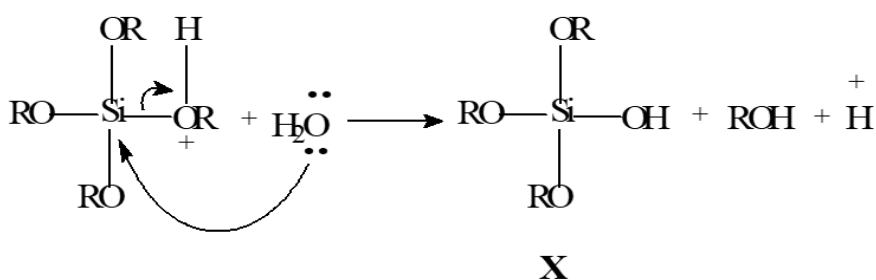
APÊNDICE B- Proposta de mecanismo das reações de hidrólise do TEOS, seguida da reação de condensação em meio fortemente acidificado pelo HCl.

Hidrólise do TEOS

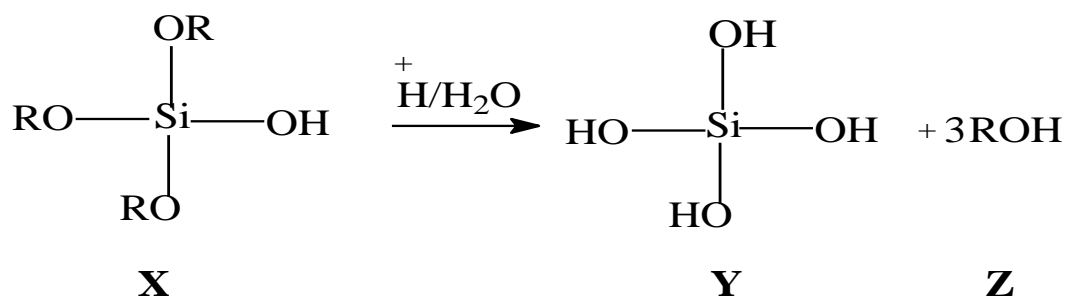
1ª etapa: protonação do grupo alcoila (OR)



2ª etapa: ataque nucleofílico da água ao Si seguido de eliminação de ROH e desprotonação.

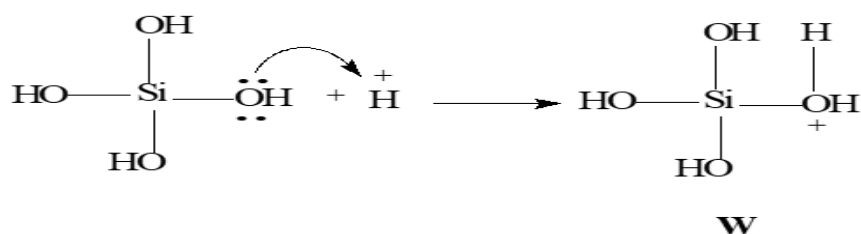


As etapas 1 e 2 são repetidas mais três vezes, transformando o composto X nos compostos Y e Z conforme equação abaixo:

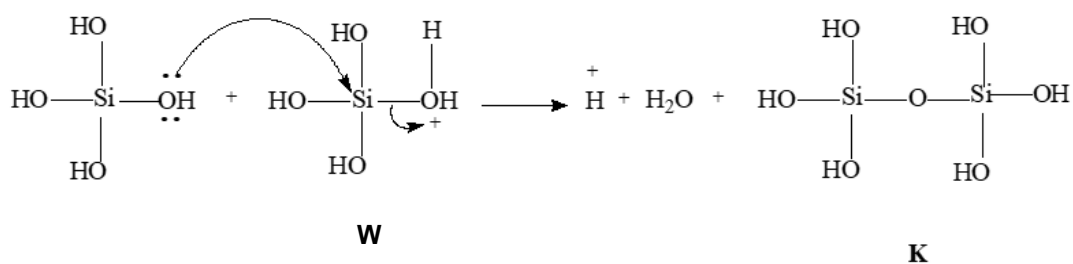


Condensação

1ª etapa: o HCl por ser um ácido mais forte que o H_4SiO_4 , protona-o produzindo a espécie W.



2ª etapa: outra molécula de H_4SiO_4 realiza um ataque nucleofílico à W seguido de desprotonação, produzindo água e o composto K



As etapas 1 e 2 são repetidas várias vezes até o composto K ser transformado na espécie Q, que seria a SBA-15 pura caso todas as reações citadas tivessem rendimento de 100%.

