

REMOÇÃO DO ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL POR OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS RECOBERTAS COM DIÓXIDO DE TITÂNIO

Natália Cristina Ramos¹

Jaqueline Suave²

Gustavo Henrique Santos Flores Ponce³

Resumo: Os poluentes emergentes, que incluem compostos orgânicos como corantes, pesticidas, tintas, conservantes, fármacos, dentre outros, representam riscos potenciais para a saúde humana e para o meio ambiente devido à contaminação de fontes de água. Os processos convencionais empregados nas estações de tratamento de água (ETAs) e de efluentes (ETEs) não são eficientes para removê-los em plenitude, por isso é necessário desenvolver tecnologias avançadas de tratamento, como os processos oxidativos avançados (POAs), sendo um deles a fotocatalise heterogênea. Nesse contexto, o presente artigo tem o objetivo de desenvolver e caracterizar membranas de poli(ácido láctico) preparadas com diferentes agentes formadores de poros, metilcelulose, glicerol e polivinilpirrolidona, e revestidas com TiO_2 com foco na avaliação de suas fotoatividades para o composto sulfametoxazol. Os resultados indicam que as membranas não adsorvem de forma significativa o SMX. As membranas com metilcelulose apresentam os maiores poros, e as com PVP os menores poros. O recobrimento com TiO_2 diminuiu o fluxo de permeado e a eficiência de rejeição ao sulfametoxazol, mas não alterou as propriedades mecânicas. As membranas de PLA/MC 0,25, PLA/GOH 0,25 e 0,5 e de PLA/PVP 0,5 são suportes adequados para a fotocatalise heterogênea do sulfametoxazol, com a de PLA/PVP 0,5 apresentando a maior degradação do fármaco, 36,6%, após 120 minutos de reação, com uma constante cinética de pseudo-primeira ordem igual à $0,00393 \text{ min}^{-1}$, quando recobertas com 10 camadas de TiO_2 , e solução de SMX com 10 mg/L e pH 5,3.

Palavras-Chave: Membranas poliméricas. Agentes porogênicos. Fotocatálise heterogênea. Sulfametoxazol. Dióxido de titânio.

1 INTRODUÇÃO

Os poluentes emergentes são compostos que representam riscos potenciais para a saúde humana e o equilíbrio ecológico do meio ambiente devido à contaminação de fontes de água. Nessa categoria, incluem-se os poluentes orgânicos persistentes (POP), além de fármacos, disruptores endócrinos e micro/nanoplásticos. Os principais caminhos de contaminação da água por essas substâncias são as estações de tratamento de efluentes (ETEs) e efluentes não tratados.

¹ Acadêmica do curso de Engenharia Química do Instituto Federal de Santa Catarina – Câmpus Lages; nati.ramps@gmail.com

² Docente do curso de Engenharia Química do Instituto Federal de Santa Catarina – Câmpus Lages; orientadora; jaqueline.suave@ifsc.edu.br

³ Docente do curso de Engenharia Química do Instituto Federal de Santa Catarina – Câmpus Lages; coorientador; gustavo.ponce@ifsc.edu.br

Os poluentes emergentes não são eficientemente removidos dos recursos hídricos porque as estações de tratamento de água (ETAs) e de efluentes convencionais não possuem as tecnologias necessárias para removê-los. A longo prazo, a presença dessas substâncias, mesmo em baixas concentrações, pode causar desenvolvimento de resistência em bactérias patogênicas, genotoxicidade e desregulação endócrina (TAMBOSI, 2008).

Segundo Melo (2018), o sulfametoxazol é um antibiótico sintético da classe das sulfonamidas, amplamente utilizado para o tratamento de bronquite e infecções do trato urinário. É excretado, majoritariamente, na forma de metabólitos. Ademais, é resistente à degradação natural, e está presente nos corpos hídricos, conforme monitoramentos realizados em vários países, incluindo o Brasil.

Por isso, é necessário desenvolver e tornar mais eficientes e sustentáveis as tecnologias avançadas de tratamento, capazes de remover esses contaminantes da água. Essas tecnologias incluem os processos oxidativos avançados (POAs), sendo um desses processos a fotocatalise heterogênea, caracterizada pela geração de radicais $\cdot\text{OH}$ por meio da ativação de semicondutores (fotocatalisadores) por fótons de energia apropriada. Os semicondutores são, geralmente, óxidos como TiO_2 , largamente utilizado devido à sua estabilidade química, baixo custo, atoxicidade e alta fotoatividade (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2012).

No entanto, o emprego desse óxido como fotocatalisador carece de métodos mais eficientes e sustentáveis, uma vez que ocorre na forma de partículas finas suspensas no meio aquoso, que embora forneça elevada geração de radicais $\cdot\text{OH}$ e efetividade, constitui também um problema técnico quanto à recuperação desse material finamente disperso, que se torna dispendiosa e demorada.

Estudos como os de Aquino *et al.* (2019), Chin, Chiang e Fane (2006) e Chun *et al.* (2008) têm investigado suportes para a imobilização do TiO_2 através de membranas poliméricas, pois fornecem uma tecnologia de tratamento híbrida, com fotocatalise e filtração em um só material, além de serem autolimpantes devido o recobrimento com o fotocatalisador. As membranas são, majoritariamente, constituídas por polímeros obtidos a partir de fontes não renováveis e não biodegradáveis, como o poli(tereftalato de etileno) (PET) e o poli(metacrilato de metila) (PMMA). Contudo, há alternativas mais sustentáveis, como as dos estudos de D'Áyala *et al.* (2024), Jeong *et al.* (2018) e Minbu (2017), que desenvolveram membranas com polímeros provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis, como é o caso do poli(ácido láctico) (PLA), que provém da fermentação de açúcares e é degradado por microrganismos.

O objetivo desta pesquisa foi desenvolver e caracterizar membranas de poli(ácido láctico) preparadas com diferentes agentes formadores de poros (metilcelulose (MC), glicerol (GOH) e polivinilpirrolidona (PVP)) e revestidas com TiO_2 , com foco na avaliação de suas fotoatividades para o composto sulfametoxazol, através do estudo cinético da degradação do composto, estabelecendo as condições ideais para o processo, incluindo pH, concentração de fotocatalisador e de sulfametoxazol.

2 METODOLOGIA

2.1 Preparo das membranas

As membranas poliméricas foram preparadas através do processo de evaporação do solvente. Para cada agente formador de poros, metilcelulose (1.500

Cp, Sigma-Aldrich), glicerol (Quimidrol) e polivinilpirrolidona (K-30, Dinâmica Química) foram preparadas dois tipos de membranas, com proporções diferentes: 0,5 g de PLA e 0,5 g de agente formador de poros por membrana, denominadas como: PLA/MC 0,5, PLA/GOH 0,5 e PLA/PVP 0,5; e 0,5 g de PLA e 0,25 g de agente formador de poros por membrana, denominadas como: PLA/MC 0,25, PLA/GOH 0,25 e PLA/PVP 0,25. Dessa forma, ao todo, 6 tipos de membranas diferentes foram desenvolvidas.

O PLA puro (Ingeo® 4043D, NatureWorks) foi homogeneizado no solvente clorofórmio (Synth), juntamente com cada agente formador de poros, por meio de agitação magnética por 24 h. Após a homogeneização, o material foi transferido para uma placa de Petri que foi colocada na capela para a evaporação do solvente por 24 h, originando a membrana sólida. Em seguida, as membranas foram retiradas das placas de Petri e colocadas em repouso, em água deionizada, por 24 h. Por fim, foi realizada a lavagem das membranas, através de filtração a vácuo com água deionizada. Tal processo foi repetido 15 vezes para as membranas com metilcelulose e 10 vezes para as demais membranas, a fim de remover os agentes formadores de poros.

As membranas foram recobertas com uma solução etanólica do fotocatalisador TiO₂ P25 (Aeroxide®, Evonik Industries), em concentração de 1% m/v, com o uso de um aerógrafo (Vonder). A pulverização ocorreu 10 vezes consecutivas, respeitando-se a completa evaporação do solvente entre cada pulverização, no lado superior da membrana (lado que ficou exposto na capela de exaustão).

2.2 Caracterização das membranas

As membranas com e sem recobrimento de TiO₂ P25 foram submetidas à análise de porosidade através do método gravimétrico. Como descrito por Zinadini *et al.* (2014), a porosidade é definida de acordo com a Equação 1:

$$\varepsilon = \frac{m_1 - m_2}{A \times l \times d_w} \quad (1)$$

onde ε é a porosidade, m_1 é a massa da membrana úmida (kg), m_2 é a massa da membrana seca (kg), A é a área efetiva da membrana ($4 \times 10^{-4} \text{ m}^2$), d_w é a densidade da água (1000 kg/m^3) e l é a espessura da membrana (m). Todos os testes foram feitos em triplicata.

O fluxo de permeado aquoso, por sua vez, foi calculado através da Equação 2, também descrita por Zinadini *et al.* (2014):

$$F = \frac{V}{A \Delta t} \quad (2)$$

onde F é o fluxo de água ($\text{L/m}^2\text{h}$), V é o volume de água pura permeada (L), A é a área efetiva da membrana ($1,26 \times 10^{-3} \text{ m}^2$) e Δt é o tempo de permeação (h).

Para se determinar o tamanho médio dos poros (r_m) das membranas, utilizou-se a equação de Guerout–Elford–Ferry (Equação 3), baseada no fluxo de permeado aquoso e na porosidade:

$$rm = \sqrt{\left(\frac{(2,9 - 1,75\epsilon)8\eta lQ}{\epsilon \times A \times \Delta P}\right)} \quad (3)$$

onde η é a viscosidade da água ($8,9 \times 10^{-4}$ Pa s), Q é o volume de água filtrada pelo tempo (m^3/s) e ΔP é a pressão de operação da membrana (MPa).

As membranas, com e sem recobrimento, também foram submetidas à análise de eficiência de rejeição ao sulfametoxazol, descrita pela Equação 4:

$$\text{Rejeição (\%)} = \left(1 - \left(\frac{C_p}{C_f}\right)\right) \times 100 \quad (4)$$

onde C_p é a concentração de SMX no permeado, e C_f é a concentração da solução de alimentação.

Essa análise foi realizada com um sistema de filtração a vácuo para filtrar 50 mL de solução de SMX a 10 mg/L. A medida de absorvância do permeado foi realizada em um espectrofotômetro UV-Vis (Wincom, modelo UV752(D)), no comprimento de onda de 264 nm. A fim de se obter os valores da concentração, construiu-se uma curva de calibração para o SMX, representada pela equação da reta: $Y(abs) = 0,0644 \times X(C)$, com coeficiente de determinação (R^2) igual à 0,9983.

As propriedades mecânicas sob tração (módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento na ruptura) foram obtidas em uma máquina de ensaios (Impac, modelo IP - 90 COM) com célula de carga de 100 kgf, de acordo com a norma ASTM D882-02. Para os ensaios mecânicos, as espessuras das membranas foram determinadas em cinco pontos diferentes pelo uso de um micrômetro digital.

2.3 Atividade fotocatalítica

Para os ensaios de fotocatalise heterogênea, as membranas recobertas foram fixadas no fundo de uma placa de Petri e submetidas à irradiação de duas lâmpadas UV-A de 8 W (Philips, modelo Actinic BL) com comprimento de onda de máxima emissão de 365 nm e intensidade de radiação de 2500 mW/cm² dispostas a 3,5 cm da placa. 25 mL de solução de sulfametoxazol (Sigma-Aldrich) a 10 mg/L foram colocados na placa de Petri com a membrana e, primeiramente, o sistema foi mantido no escuro por 30 min a fim de alcançar o equilíbrio de adsorção/dessorção de sulfametoxazol. Após, as lâmpadas foram acionadas e o processo de degradação foi acompanhado por 2 horas, recolhendo-se alíquotas a cada 20 minutos. A concentração de sulfametoxazol foi determinada através de medidas de absorvância do composto em um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 264 nm. A Equação 5 representa o cálculo da porcentagem de remoção de SMX:

$$\text{Remoção de SMX (\%)} = (abs_0 - abs)abs_0 \times 100 \quad (5)$$

onde abs_0 é a absorvância inicial do SMX e abs é a absorvância final.

Nesta etapa, todos os testes foram feitos em triplicata. Além dos ensaios fotocatalíticos, realizou-se um ensaio de fotólise, nas mesmas condições dos ensaios fotocatalíticos. Por fim, ensaios de adsorção foram realizados, na ausência de luz, para verificar o teor de SMX adsorvido sobre as membranas fotocatalíticas

durante o tempo total de ensaio.

A partir desses dados, realizou-se o estudo cinético da degradação do SMX pela fotocatalise. Assim como Beheshti, Tehrani e Khadir (2019), obteve-se uma curva linear de reação de pseudo-primeira ordem, modelo comumente aplicado à degradação fotocatalítica de compostos orgânicos, ao plotar um gráfico de $\ln\left(\frac{C_{AO}}{C_A}\right)$ versus t (Equação 6).

$$\ln\left(\frac{C_{AO}}{C_A}\right) = k't \quad (6)$$

Onde C_{AO} é a concentração inicial de SMX (mg/L), C_A é a concentração final (mg/L), k' é a constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo de reação (min).

2.4 Variação das condições experimentais

Com a finalidade de realizar um estudo da influência das condições experimentais sobre a degradação fotocatalítica do sulfametoxazol por TiO_2 imobilizado nas membranas, escolheu-se a membrana mais eficiente na degradação do composto e variou-se os parâmetros de concentração da solução de SMX, concentração do fotocatalisador imobilizado e pH da solução de SMX. Nesta etapa, todos os testes foram feitos em triplicata.

O mesmo procedimento descrito no item 2.3 foi realizado para obter os dados de absorvância que foram utilizados no estudo da degradação do SMX pela fotocatalise.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Preparo das membranas

As membranas foram preparadas pela técnica de evaporação de solvente e recobertas com o fotocatalisador TiO_2 , podendo ser observadas nas Figura 1. Nas membranas de PLA/MC era possível notar a presença de poros visíveis, quando vistas contra a luz, além da rugosidade aparente de ambas as membranas de metilcelulose. A superfície das membranas produzidas com glicerol, por sua vez, era mais porosa que as de metilcelulose, enrugada, não homogênea e com ondulações. As membranas com PVP, ao contrário das demais, apresentavam uma superfície opaca, sem a presença de poros visíveis e com textura lisa.

Essas características morfológicas decorrem de como o PLA e o agente formador de poros interagem entre si e com o solvente durante o processo de fabricação. Verificou-se que as membranas produzidas apresentam uma heterogeneidade, ou seja, não apresentam um padrão em suas características macroscópicas.

Figura 1 - Membranas poliméricas recobertas com TiO_2 ; a) PLA/MC 0,5; b) PLA/MC 0,25; c) PLA/GOH 0,5; d) PLA/GOH 0,25; e) PLA/PVP 0,5; e f) PLA/PVP 0,25



Fonte: os autores (2025)

3.2 Caracterização das membranas

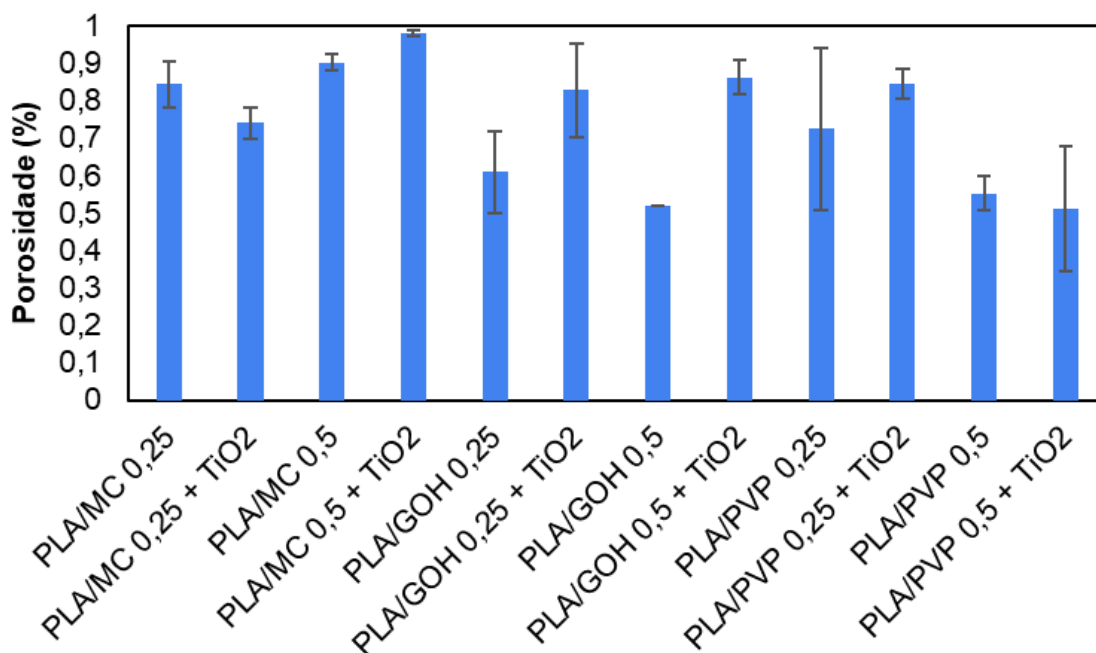
3.2.1 Porosidade e tamanho médio dos poros

As membranas de PLA/MC apresentaram a maior porosidade, as de PLA/GOH apresentaram valores intermediários e as de PLA/PVP, os menores resultados, conforme observado na Figura 2.

A adição da camada de TiO_2 alterou a porosidade das membranas. De maneira geral, a porosidade aumentou com a presença do fotocatalisador, de forma expressiva para as membranas de PLA/GOH 0,5 e 0,25, em que houve um aumento de 39,7 e 26,3%, respectivamente. Isso pode ser explicado devido a um acréscimo na hidrofiliabilidade da superfície das membranas, uma vez que o dióxido de titânio pode ter aumentado a afinidade entre a superfície desses materiais e a água.

No entanto, para as membranas de PLA/MC 0,25 e PLA/PVP 0,5, houve uma pequena diminuição na porosidade com a presença do fotocatalisador, de 12,2 e 7,4%, respectivamente, indicando uma obstrução parcial dos poros. Todas as membranas desenvolvidas apresentaram poros com tamanho entre 42,6 e 906,5 nm. Assim como a porosidade, as membranas de PLA/MC apresentaram os maiores tamanhos médios de poros, seguidos das membranas de PLA/GOH, e as de PLA/PVP com os menores poros.

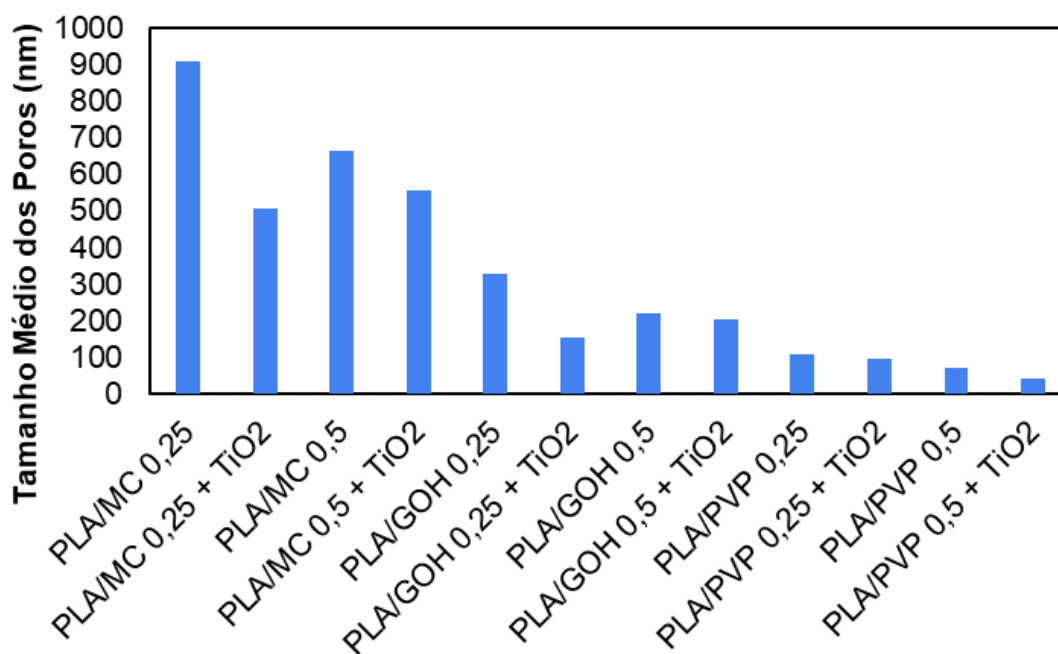
Figura 2 - Porosidade das membranas



Fonte: os autores (2025)

Na Figura 3, observa-se que o tamanho médio dos poros diminuiu após o recobrimento com TiO₂. Os decréscimos mais expressivos foram observados nas membranas de PLA/GOH 0,25 (diminuição de 53,3%), PLA/MC 0,25 (44,2%) e de PLA/PVP 0,5 (42,3%). Portanto, pode-se afirmar que a camada de fotocatalisador obstrui parte dos poros das membranas, indicando que ele está adsorvido na superfície das membranas.

Figura 3 - Tamanho médio dos poros das membranas



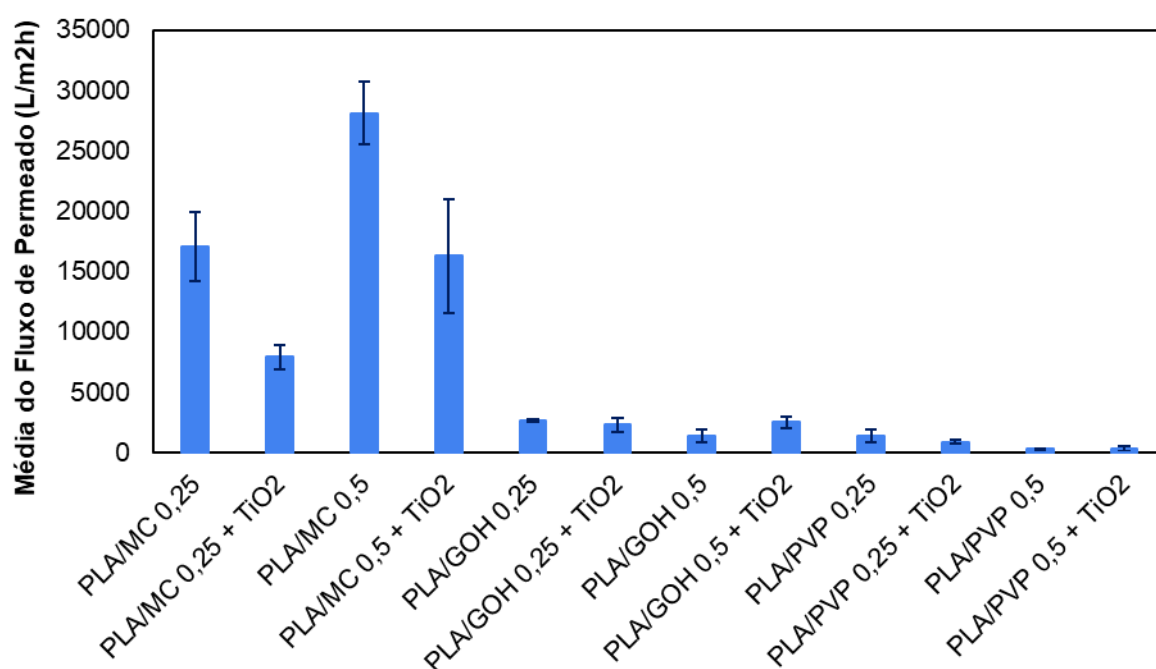
Fonte: os autores (2025)

3.2.2 Fluxo de permeado aquoso

As membranas de PLA/MC apresentaram o maior fluxo de permeado dentre as membranas analisadas, enquanto as membranas de PLA/GOH e PLA/PVP apresentaram fluxos menores, especialmente a membrana de PLA/PVP 0,5. Essa característica relaciona-se com a porosidade dos materiais, uma vez que as membranas de PLA/MC possuem poros maiores que as de PLA/GOH e PLA/PVP.

Na Figura 4, observa-se a média do fluxo de permeado aquoso para as membranas. Para todas as composições, o recobrimento com TiO_2 diminuiu a média do fluxo de permeado aquoso. As diminuições mais expressivas foram para as membranas de PLA/GOH 0,5, com 72,6%, e para as de PLA/PVP 0,5, com 65,5%.

Figura 4 - Fluxo de permeado aquoso das membranas



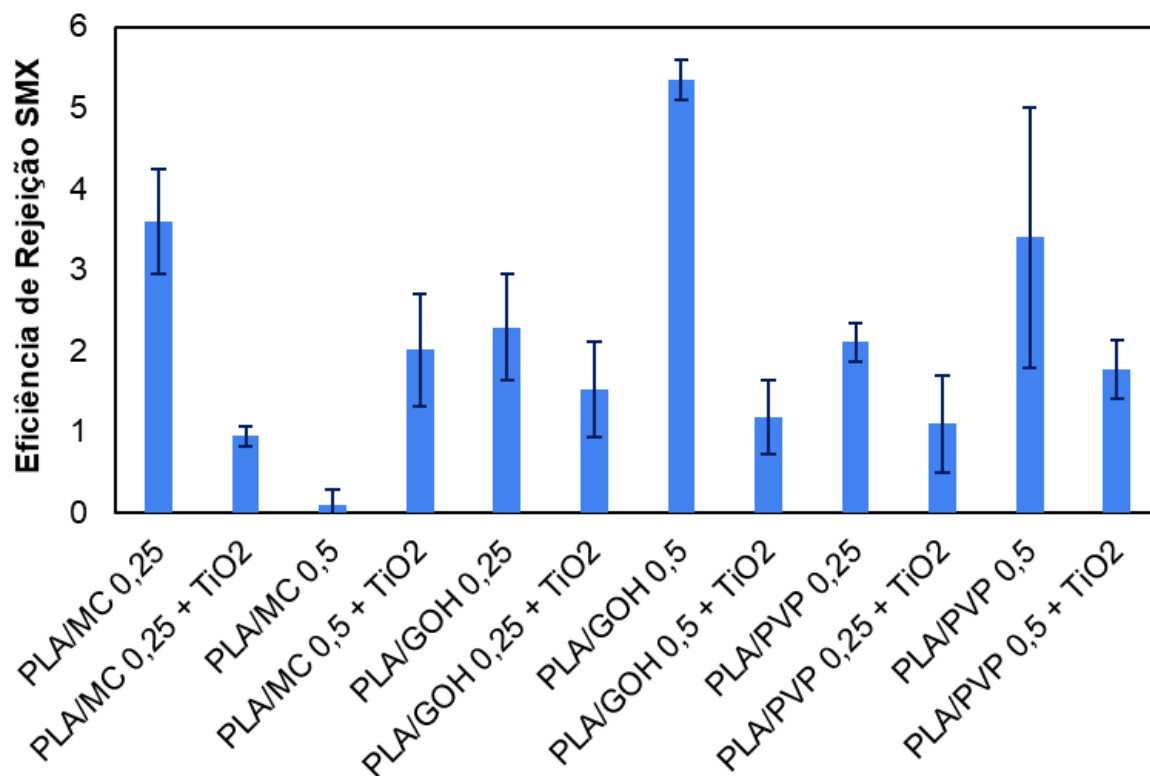
Fonte: os autores (2025)

Destaca-se o desvio padrão para a membrana de PLA/MC 0,5 recoberta com TiO_2 , mostrando a heterogeneidade entre as propriedades das membranas produzidas.

3.2.3 Eficiência de rejeição ao sulfametoxazol

As membranas apresentaram uma eficiência de rejeição ao sulfametoxazol pouco significativa (Figura 5). A membrana que apresentou a maior eficiência foi a de PLA/GOH 0,5, com 5,4% de rejeição.

Figura 5 - Eficiência de rejeição ao sulfametoxazol



Fonte: os autores (2025)

A adição de camadas de dióxido de titânio diminuiu a eficiência de rejeição ao sulfametoxazol, assim como ocorreu com a análise de fluxo de permeado aquoso. Neste caso, isso sugere que há uma maior afinidade do SMX com o PLA da membrana do que com o fotocatalisador. A única membrana em que isso não foi observado foi na membrana de PLA/MC 0,5, em que houve um aumento de 94,8% na eficiência de rejeição ao SMX após o recobrimento. Isso pode ser explicado devido à porosidade expressiva dessa membrana recoberta, pois 98,1% da sua superfície é composta por poros. Ao passo que, as membranas de PLA/GOH 0,5 e de PLA/MC 0,25 apresentaram reduções de 77,8% e 73,6%, respectivamente, na eficiência de rejeição ao SMX com a adição do fotocatalisador.

3.2.4 Ensaios mecânicos

O módulo de elasticidade é uma propriedade mecânica que mede a rigidez de um material, através da relação entre tensão e deformação. Conforme indica a Tabela 1, as membranas de PLA/PVP apresentaram os maiores módulos de elasticidade e as de PLA/MC apresentaram valores intermediários. Ainda, observa-se que a membrana de PLA/GOH 0,5 apresentou o menor módulo de elasticidade, enquanto a de PLA/GOH 0,25 obteve um módulo de elasticidade duas vezes maior. Assim, pode-se concluir que a presença e a concentração dos agentes formadores de poros influenciam na rigidez da membrana, com as membranas produzidas com PVP sendo as mais rígidas dentre as analisadas.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas das membranas

Membrana	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)
PLA/MC 0,5	100,3 ± 26,0	2,7 ± 0,6	4,1 ± 1,3
PLA/MC 0,5 + TiO ₂	72,9 ± 21,8	2,0 ± 0,4	3,2 ± 1,1
PLA/MC 0,25	119,2 ± 17,9	3,4 ± 0,8	3,7 ± 1,1
PLA/MC 0,25 + TiO ₂	142,9 ± 28,1	4,5 ± 1,0	3,8 ± 1,1
PLA/GOH 0,25	109,4 ± 24,1	4,9 ± 0,9	6,8 ± 1,4
PLA/GOH 0,25 + TiO ₂	123,9 ± 41,2	3,9 ± 1,3	4,4 ± 1,3
PLA/GOH 0,5	61,4 ± 12,4	3,8 ± 0,9	5,9 ± 1,3
PLA/GOH 0,5 + TiO ₂	56,5 ± 14,8	2,7 ± 1,1	5,0 ± 2,5
PLA/PVP 0,5	141,6 ± 44,2	5,8 ± 1,0	6,7 ± 0,8
PLA/PVP 0,5 + TiO ₂	179,7 ± 34,7	5,8 ± 1,0	4,6 ± 1,9
PLA/PVP 0,25	181,1 ± 39,6	8,1 ± 1,6	6,8 ± 1,7
PLA/PVP 0,25 + TiO ₂	162,9 ± 31,3	8,2 ± 1,2	7,8 ± 2,6

Fonte: os autores (2025)

A resistência à tração, por sua vez, refere-se à máxima tensão que um material pode suportar antes da sua ruptura. Conforme observado na Tabela 2, a membrana de PLA/PVP 0,25 com TiO₂ apresentou o maior resultado na análise de resistência à tração, destacando-se, novamente, que uma menor concentração do agente formador de poros confere maior resistência às membranas. As membranas de PLA/MC 0,5, por sua vez, obtiveram as menores resistências, enquanto as membranas de PLA/GOH apresentaram valores intermediários.

Quanto ao alongamento das membranas, observou-se que as fabricadas com PVP apresentaram os maiores resultados, seguidas das com glicerol, enquanto as com metilcelulose apresentaram os menores aumentos nos seus comprimentos sob tração. Além disso, enquanto as membranas com MC, que possuem poros maiores, apresentam os menores resultados de alongamento e resistência à tração, as membranas com PVP, com os menores poros, são as mais resistentes e dúcteis. Isso evidencia que o tamanho dos poros afeta as propriedades mecânicas dos materiais, uma vez que quanto mais poros ou poros maiores, menos resistente a membrana será, pois os poros favorecem a formação de falhas, ao diminuir a uniformidade da superfície, criando pontos de tensão.

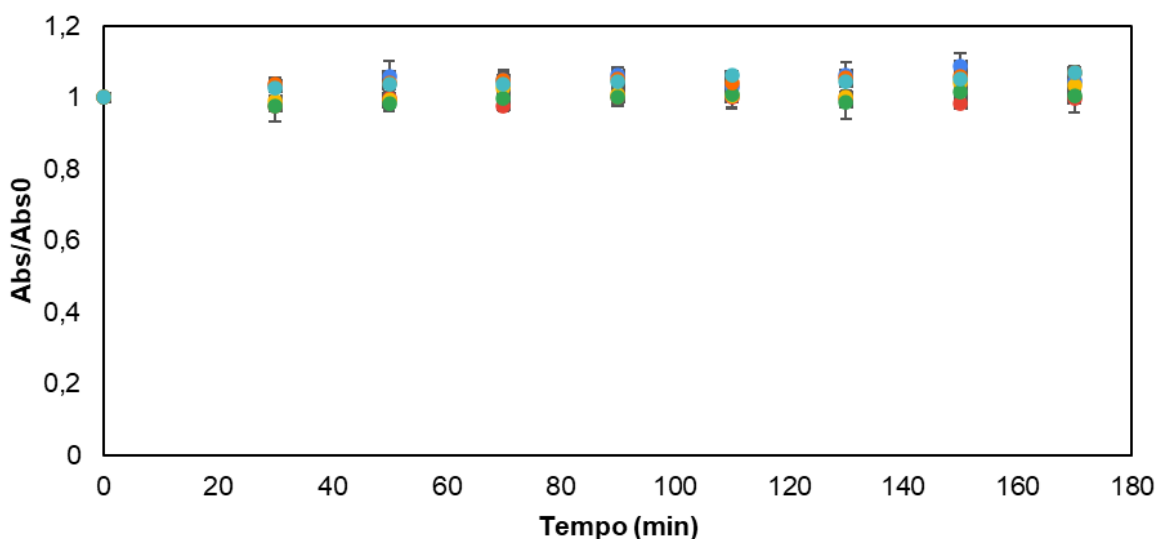
Por outro lado, as propriedades mecânicas das membranas não foram afetadas de forma significativa pelo recobrimento com o TiO₂.

3.3 Atividade fotocatalítica

Realizou-se, antes dos ensaios fotocatalíticos, testes de fotólise do sulfametoxazol e de adsorção das membranas recobertas com TiO₂. Os resultados de fotólise indicam uma degradação de 3,3% da solução de SMX. Isso indica que não é possível degradar o composto apenas na presença de luz, sendo necessário a fotocatalise heterogênea. A partir da Figura 6, observa-se que não há adsorção relevante de sulfametoxazol em nenhuma das composições de membrana durante os 170 minutos de ensaio.

Figura 6 - Adsorção de SMX pelas membranas recobertas com TiO₂

● PLA/MC 0,25 ● PLA/MC 0,5 ● PLA/GOH 0,25 ● PLA/GOH 0,5 ● PLA/PVP 0,25 ● PLA/PVP 0,5

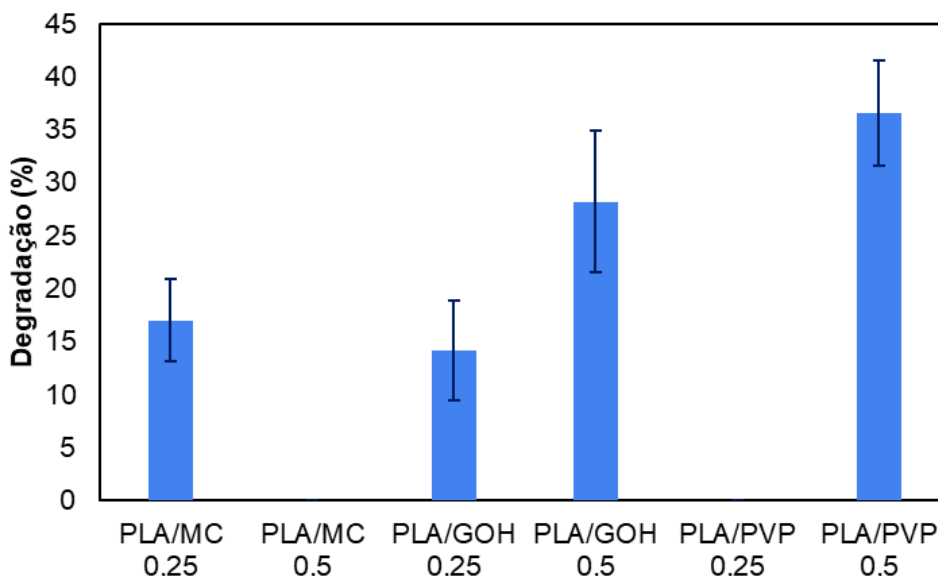


Fonte: os autores (2025)

A atividade fotocatalítica para cada membrana desenvolvida foi analisada, observando-se que a membrana com os menores poros, PLA/PVP 0,5, foi o suporte mais adequado para o TiO₂. Esta membrana gerou uma degradação de 36,6% do fármaco, conforme Figura 7. Além dela, as membranas de PLA/MC 0,25 e PLA/GOH 0,25 e 0,5 também podem ser consideradas como suportes satisfatórios para o TiO₂, na presença da luz UV, degradar o sulfametoxazol. Imobilizado nas membranas de PLA/GOH 0,25 e 0,5, o TiO₂ degradou 14,2 e 28,2%, respectivamente, do fármaco. Com a membrana de PLA/MC 0,25, houve uma degradação de 17%. Essas membranas apresentaram tamanho dos poros entre 505,4 (PLA/MC 0,5) e 153,1 nm (PLA/GOH 0,25).

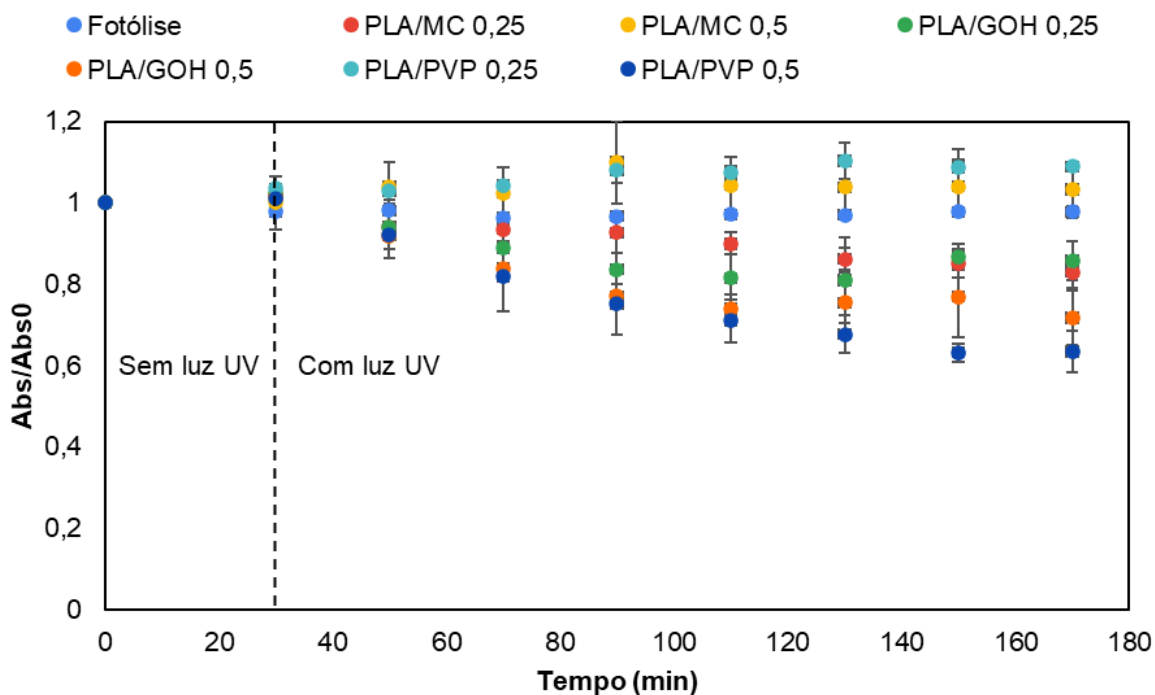
Estes resultados são comparáveis aos obtidos por Roos (2013), que empregou compósitos de acetato de celulose/TiO₂ contendo 5% de fotocatalisador, alcançando uma degradação de aproximadamente 30% de sulfametoxazol após 180 minutos em um sistema irradiado por duas lâmpadas UV de 250 W, dispostas a 30 cm do reator. No entanto, destaca-se que o TiO₂ imobilizado nas membranas de PLA/PVP 0,5, proporcionou uma degradação fotocatalítica mais eficiente do SMX (36,6%), mesmo com o uso de duas lâmpadas de potência significativamente inferior (8 W) para a ativação do fotocatalisador.

Figura 7 - Porcentagem de degradação fotocatalítica de SMX pelas membranas recobertas com TiO_2



Fonte: os autores (2025)

No entanto, as membranas de PLA/MC 0,25 e PLA/PVP 0,25 não se mostram adequadas para a aplicação na fotocatalise heterogênea, pois o TiO_2 não foi capaz de degradar o sulfametoxazol quando foi imobilizado nessas membranas. A membrana de PLA/MC 0,5 recoberta apresentou a maior porosidade e o maior tamanho médio de poros dentre as membranas recobertas, podendo indicar que não houve uma adsorção adequada do fotocatalisador na superfície da membrana, podendo haver um depósito do TiO_2 no interior dos poros, o que prejudica a fotocatalise, uma vez que a interação entre o semicondutor, o fármaco e a luz UV é dificultada. Por outro lado, a membrana de PLA/PVP apresentou poros menores, mas também não foi eficiente, indicando que sua superfície lisa e opaca não forneceu um suporte adequado para o fotocatalisador, ao prejudicar o depósito uniforme do semicondutor na superfície. Na Figura 8 observa-se a oxidação fotocatalítica do SMX, ao longo do tempo, para cada material, através de medidas de absorvância normalizada. Nos primeiros 30 minutos, permitiu-se o equilíbrio de adsorção/dessorção do fármaco na superfície da membrana. Após esse período, ativou-se a luz UV, e a degradação foi analisada por 140 minutos.

Figura 8 - Degradação fotocatalítica de SMX pelas membranas recobertas com TiO₂

Fonte: os autores (2025)

A partir dos dados de degradação das membranas que foram eficientes na oxidação fotocatalítica do SMX, determinou-se a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem pela plotagem de $\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)$ versus tempo. Isso significa que a velocidade de degradação do fármaco depende apenas da sua concentração, uma vez que a concentração dos radicais hidroxila, gerados pelo TiO₂, mantém-se constante durante a reação.

A Tabela 2 apresenta os valores das constantes cinéticas para cada material. A membrana de PLA/PVP 0,5 foi a mais eficiente na degradação do SMX no tempo analisado, possuindo a maior constante cinética. As membranas de PLA/GOH apresentaram valores intermediários e semelhantes, enquanto a membrana de PLA/MC 0,25 apresentou a menor constante, indicando que a degradação do SMX com o TiO₂ imobilizado nesta membrana ocorre de forma mais lenta. Para todas as membranas, o R² obtido no gráfico foi maior que 0,87. Analisando-se a fotólise, com a degradação de apenas 3,3% do SMX, obteve-se uma constante dez vezes menor que as membranas poliméricas, indicando a baixíssima velocidade de degradação. He *et al.* (2015) compararam as constantes cinéticas de degradação da fotólise e da fotocatalise com TiO₂ imobilizado em areia de quartzo na degradação dos fármacos ibuprofeno, carbamazepina, diclofenaco e propranolol. Os resultados também indicaram uma constante dez vezes menor para a fotólise comparada à fotocatalise heterogênea.

Tabela 2 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação fotocatalítica de SMX pelas membranas recobertas com TiO₂

Membrana	k' (min ⁻¹)
Fotólise	$0,00030 \pm 2,8 \times 10^{-4}$
PLA/MC 0,25	$0,00155 \pm 7,1 \times 10^{-5}$
PLA/GOH 0,25	$0,00265 \pm 7,8 \times 10^{-4}$
PLA/GOH 0,5	$0,00278 \pm 5,5 \times 10^{-4}$
PLA/PVP 0,5	$0,00393 \pm 3,5 \times 10^{-4}$

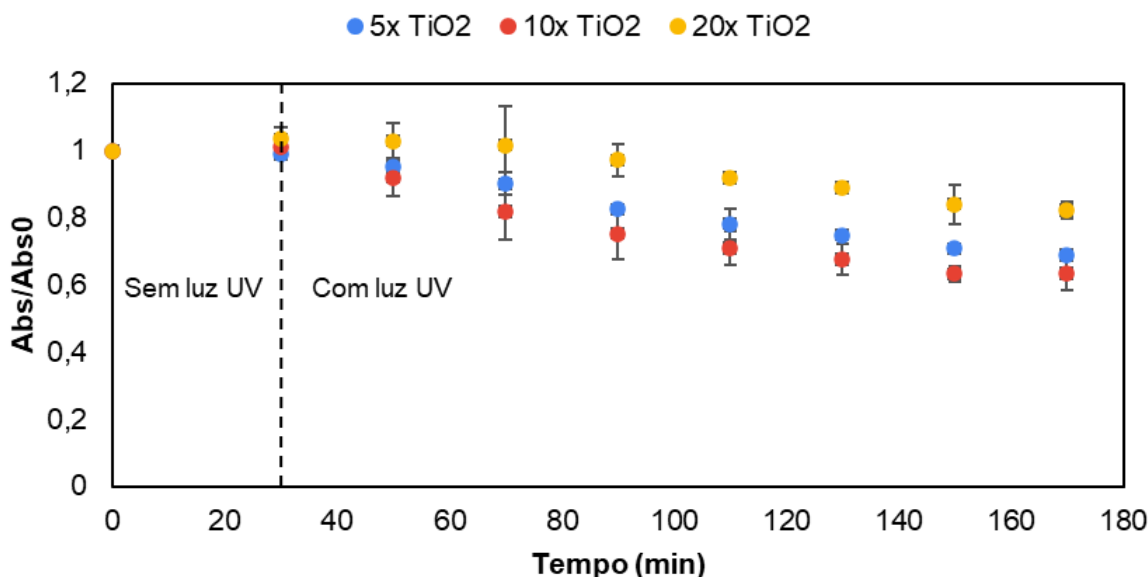
Fonte: os autores (2025)

3.4 Variação das condições experimentais

Utilizou-se a membrana de PLA/PVP 0,5, pois foi a membrana mais eficiente para a fotocatalise heterogênea, degradando 36,6% do fármaco. Esse valor de degradação foi obtido nas condições padrão estabelecidas: solução de SMX a 10 mg/L, com pH igual à 5,3 e recobrimento com 10 camadas de TiO₂.

Teoricamente, 0,016 g de TiO₂ são usados para recobrir a membrana de PLA/PVP quando aplica-se 10 camadas de fotocatalisador, então para 5 recobrimentos, tem-se 0,008 g e para 20, 0,032 g. Conforme a Figura 9, observou-se que com apenas 5 recobrimentos de fotocatalisador, a taxa de degradação foi semelhante à condição padrão.

Figura 9 - Degradação fotocatalítica de SMX pela membrana PLA/PVP 0,5 recoberta com diferentes camadas de TiO₂



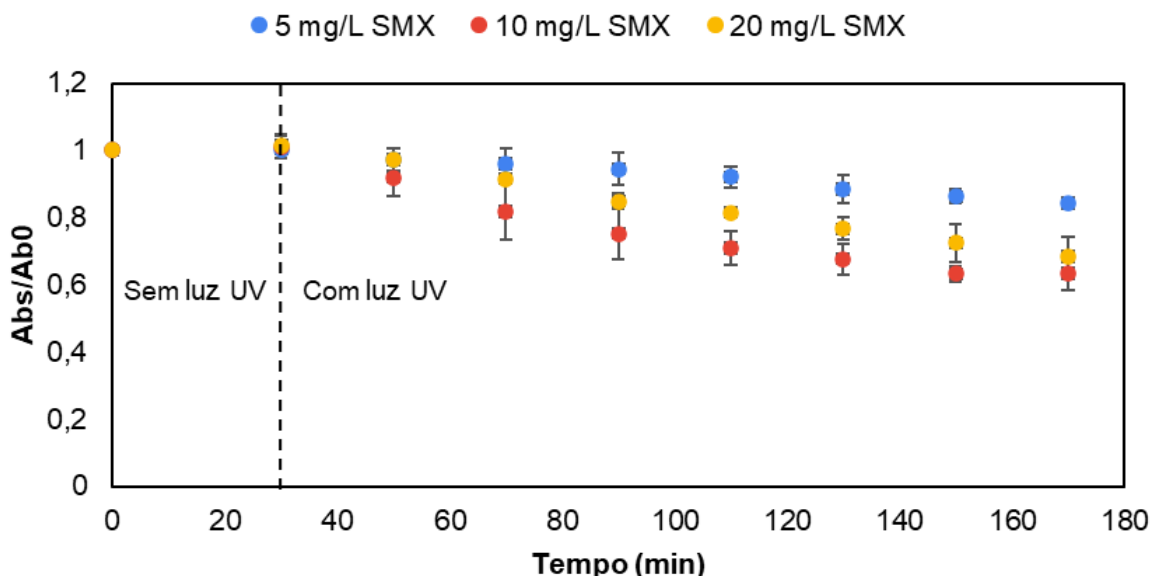
Fonte: os autores (2025)

Já para 20 camadas, observou-se um decréscimo de 51,6% na degradação do SMX, indicando um excesso de fotocatalisador, criando uma camada mais espessa do material, que dificultou a sua ativação por luz UV e a formação dos radicais hidroxila na superfície do material. Assim, a concentração ideal de TiO₂ por membrana está entre 0,008 e 0,016 g. Segundo Xiao *et al.* (2010), a reação de

fotocatálise é limitada em concentrações acima da concentração ideal de fotocatalisador devido ao efeito da dispersão da luz UV, que reduz a quantidade de fótons efetivos para reagir, e diminui a velocidade da degradação.

Na Figura 10 observa-se que a degradação fotocatalítica do SMX foi influenciada pela concentração inicial da solução do fármaco: com 20 mg/L, a degradação foi semelhante à de 10 mg/L, enquanto com 5 mg/L, observou-se uma diminuição de 57% na oxidação fotocatalítica do sulfametoxazol. Isso pode ser explicado devido ao mecanismo da fotocátálise heterogênea, em que as moléculas de água adsorvidas na superfície do fotocatalisador reagem com os elétrons das moléculas orgânicas ou com a lacuna fotogerada formada na banda de valência do fotocatalisador. Caso não haja moléculas orgânicas suficientes para reagir, a fotodegradação se torna menos eficiente, isto é, mais lenta, como observado na menor concentração. No caso da concentração de 20 mg/L da solução de SMX, observa-se que a degradação fotocatalítica continuou eficiente com a mesma quantidade de fotocatalisador utilizada para degradar 10 mg/L, indicando que não é necessário aumentar a concentração de TiO_2 na membrana quando há o dobro da concentração do fármaco. Segundo Ollis, Pelizzetti e Serpone (1991), na fotocátálise heterogênea, a velocidade da reação varia com a concentração inicial do contaminante e segue o comportamento de saturação: inicialmente, o aumento da taxa de degradação ocorre na medida em que aumenta a concentração inicial do contaminante; entretanto, após atingir determinado valor crítico, a taxa de degradação não é alterada por mudanças na concentração do contaminante.

Figura 10 - Degradação fotocatalítica de diferentes concentrações iniciais de SMX pela membrana PLA/PVP 0,5 recoberta com 10 camadas de TiO_2

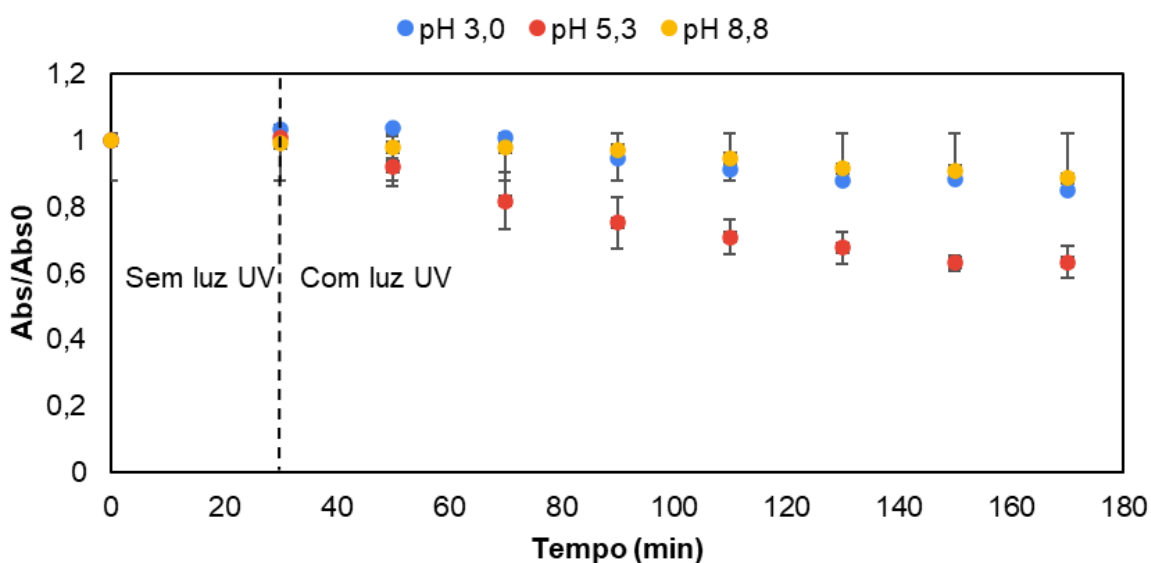


Fonte: os autores (2025)

Com a variação de pH, obteve-se prejuízo à oxidação fotocatalítica do fármaco para ambos os valores, ácido e básico usados, conforme observado na Figura 11. Para o pH 8,8, observou-se um decréscimo de 68,9% na degradação, enquanto para o pH 3,0, uma diminuição de 58,4%. Portanto, o pH original da solução de sulfametoxazol, cujo valor é 5,3, é o mais adequado para a fotocátálise heterogênea com TiO_2 imobilizado nas membranas de PLA/PVP 0,5. Isso pode ser explicado devido ao ponto de carga zero do TiO_2 , que se encontra entre os pH 6 e 7

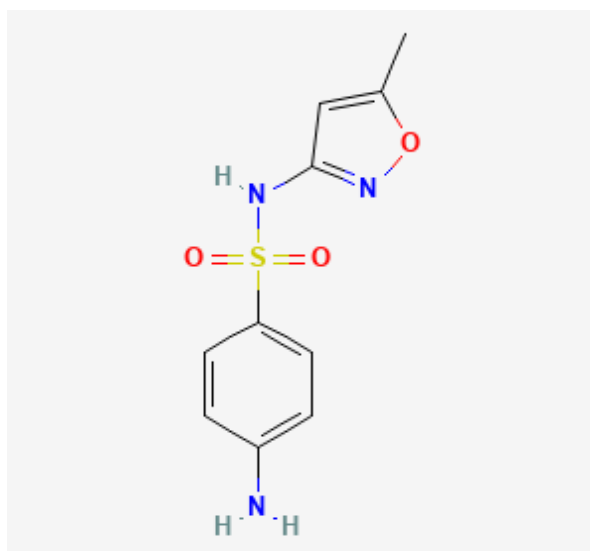
(SAKTHIVEL *et al.*, 2003). Assim, em pH menor que 6, ele apresenta carga superficial positiva, e em pH maior que 7, carga negativa. O SMX, por sua vez, tem uma forma catiônica em pH menor que 2, e uma forma aniônica em pH maior que 5 (TAMBOSI, 2008). Dessa forma, nas condições padrão do experimento, com o pH igual a 5,3, tem-se o TiO_2 com cargas positivas e o fármaco com cargas negativas, criando uma atração eletrostática entre eles, e favorecendo a fotocatálise. Em pH 3,0, o fármaco encontra-se em seu estado neutro, e o fotocatalisador positivo, e em pH 8,8, o SMX encontra-se com cargas aniônicas, assim como o TiO_2 . Na Figura 12, apresenta-se a estrutura do fármaco.

Figura 11 - Degradação fotocatalítica de SMX em diferentes pHs pela membrana PLA/PVP 0,5 recoberta com 10 camadas de TiO_2



Fonte: os autores (2025)

Figura 12 - Estrutura química do sulfametoxazol



Fonte: PubChem Open Chemistry Database (2021)

A Tabela 3 apresenta os valores de porcentagem de degradação de sulfametoxazol para os parâmetros analisados. Cada parâmetro foi analisado individualmente, ou seja, quando se variava uma das condições, as outras duas eram mantidas iguais ao padrão.

Tabela 3 - Porcentagem de degradação fotocatalítica de SMX para cada parâmetro analisado

Parâmetro	Degradação (%)
Padrão (pH 5,3; 10 mg/L SMX; 10 camadas TiO ₂)	36,6 ± 5,0
pH 8,8	11,4 ± 0,7
pH 3,0	12,1 ± 0,3
20 camadas TiO ₂	18,5 ± 1,4
5 camadas TiO ₂	31,1 ± 1,0
20 mg/L SMX	31,7 ± 6,1
5 mg/L SMX	15,7 ± 1,0

Fonte: os autores (2025)

Conclui-se que as condições do experimento padrão, 10 mg/L de SMX com seu pH original e 10 recobrimentos de TiO₂ por membrana são os melhores parâmetros, dentre os analisados, para a oxidação fotocatalítica do fármaco.

Ainda, analisou-se os valores das constantes cinéticas para a variação das condições experimentais, com a membrana de PLA/PVP 0,5, com os resultados apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação fotocatalítica de SMX para cada parâmetro analisado

Parâmetro	k' (min ⁻¹)
Padrão	0,00393 ± 3,5×10 ⁻⁴
20x TiO ₂	0,00187 ± 5,0×10 ⁻⁴
5x TiO ₂	0,00275 ± 7,1×10 ⁻⁵
20 mg/L SMX	0,00285 ± 7,8×10 ⁻⁴
5 mg/L SMX	0,00133 ± 5,8×10 ⁻⁵
pH 8,8	0,0008 ± 2,0×10 ⁻⁴
pH 3,3	0,0013

Fonte: Os autores (2025)

Consoante com o que foi discutido na seção 3.3, a maior constante cinética segue com as condições padrão do experimento: 10 mg/L SMX com seu pH original e membranas recobertas com 10 camadas de TiO₂. No entanto, observa-se que as condições de 5 recobrimentos de TiO₂ e 20 mg/L de fármaco também apresentaram valores relevantes de constante cinética, semelhantes aos encontrados para as membranas preparadas com glicerol.

A partir desse resultado, pode-se inferir que a metade da quantidade de fotocatalisador (5 recobrimentos) em relação à condição padrão é capaz de degradar a mesma quantidade do fármaco (10 mg/L); e, que a quantidade padrão de

fotocatalisador (10 recobrimentos) é capaz de degradar uma quantidade similar das soluções de 10 e 20 mg/L de sulfametoxazol.

Além disso, a menor constante observada foi para o pH básico da solução de sulfametoxazol, seguida pelo pH ácido. Portanto, não é necessário corrigir o pH da solução para que a fotocatalise heterogênea seja eficiente, indicando redução de custos operacionais.

4. CONCLUSÕES

As membranas desenvolvidas apresentam porosidade entre 51 e 98% e não adsorvem de forma significativa o sulfametoxazol. As membranas de PLA/MC apresentam os maiores poros e fluxo de permeado, as de PLA/GOH valores intermediários e as de PLA/PVP os menores poros e fluxo de permeado. O recobrimento das membranas com TiO_2 diminui o tamanho médio dos poros, o fluxo de permeado e a eficiência de rejeição ao SMX, mas não altera de forma significativa as propriedades mecânicas das membranas.

As membranas de PLA/PVP 0,5, PLA/MC 0,25, PLA/GOH 0,25 e 0,5 são suportes adequados para imobilizar o TiO_2 na fotocatalise heterogênea do sulfametoxazol. A membrana PLA/PVP 0,5 é a mais eficiente, promovendo uma degradação de 36,6% do fármaco após 140 min de irradiação de luz UV, com uma constante cinética da reação de pseudo-primeira ordem igual à $0,00393 \text{ min}^{-1}$.

Quanto às condições experimentais, recobrir a membrana PLA/PVP 0,5 com mais camadas de fotocatalisador não é eficiente para remover maiores quantidades do fármaco, porém, 10 camadas de TiO_2 por membrana são suficientes para degradar quantidades similares de SMX em soluções com concentrações iniciais de 10 mg/L e 20 mg/L. Ainda, o pH mais adequado para se realizar a oxidação fotocatalítica é o pH original da solução com o fármaco, levemente ácido.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao edital de pesquisa nº 02/2024/PROPPi e ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido ao projeto e à discente.

REFERÊNCIAS

AQUINO, R. V. S. *et al.* Degradation of leaf green food dye by heterogeneous photocatalysis with TiO_2 over a polyethylene terephthalate. **Chemical Papers**, v. 73, p. 2501-2512, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00804-y>.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D882-02: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. West Conshohocken: ASTM International, 2002.

BEHESHTI, F.; TEHRANI, R. M. A.; KHADIR, A. Sulfamethoxazole removal by photocatalytic degradation utilizing TiO_2 and WO_3 nanoparticles as catalysts: Analysis of various operational parameters. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, p. 7987–7996, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-019-02212-x>.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 9, n. 32, p. 2423-2428, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000900035>.

CHIN, S. S.; CHIANG, K.; FANE A. G. The stability of polymeric membranes in a TiO₂ photocatalysis process. **Journal of Membrane Science**, v. 275, p. 202-211, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.09.033>.

CHUN, D. M. *et al.* TiO₂ coating on metal and polymer substrates by nano-particle deposition system (NPDS). **CIRP Annals**, v. 57, p. 551-554, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2008.03.111>.

D'AYALA, G. G. *et al.* Enhancing sustainability in PLA membrane preparation through the use of biobased solvents. **Polymers**, v. 16, n. 14, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16142024>.

He Y. *et al.* Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation, **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 182, p. 132-141, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.015>.

JEONG, H. *et al.* Mechanical properties and cytotoxicity of PLA/PCL films. **Biomedical Engineering Letters**, v. 8, p. 267-272, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13534-018-0065-4>.

MELO, J. R. **Fotocatálise heterogênea aplicada à remoção do sulfametoxazol e N⁴-acetilsulfametoxazol**. 2018. 181 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2018.

MINBU, H. **Studies on the development of poly (L-lactic acid) porous membranes with the aid of surfactants**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais Avançados) - Universidade de Niigata, Japão, 2017.

OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. **Environmental Science Technology**, v. 25, n.9, p. 1522-1529, 1991.

PubChem Open Chemistry Database, NIH, NLM. **Sulfamethoxazole**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfamethoxazole>>. Acesso em: 15 jul. 2025.

ROOS, A. A. **Degradação fotocatalítica do princípio ativo sulfametoxazol utilizando como catalisadores o composto acetato de celulose/TiO₂ e zinco recoberto com ZnO**. 2013. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

SAKTHIVEL, S. *et al.* Solar photocatalytic degradation of azo dye: Comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 77, p. 65-82, 2003. DOI: [dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00255-6](dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00255-6).

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

XIAO, Y. et al. Progress of applied research on TiO₂ photocatalysis-membrane separation coupling technology in water and wastewater treatments. **Chinese Science Bulletin**, v. 55, p. 1345–1353, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11434-010-0171-x>.

ZINADINI, S. *et al.* Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates. **Journal of Membrane Science**, v. 453, p. 292-301, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.070>.