



DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO METRONIDAZOL POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS



DEGRADATION OF THE ANTIBIOTIC METRONIDAZOLE BY ADVANCED OXIDATIVE PROCESSES

SILVA, Schirlei Diana Kleinubing¹; HASAN, Salah Din Mahmud²; ROSA, Mauricio Ferreira^{1,*}

¹ Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Rua da Faculdade 645, CEP 85903-000, Toledo – PR, Brasil
(fone: +55 453379 7074)

² Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Rua da Faculdade 645, CEP 85903-000, Toledo – PR, Brasil
(fone: +55 453379 7000)

* Autor correspondente
e-mail: mauricio.rosa@unioeste.br

Received 14 February 2017; received in revised form 01 March 2017; accepted 24 March 2017

RESUMO

A indústria farmacêutica é um dos setores econômicos que mais crescem no mundo. A existência de medicamentos para as mais diferentes enfermidades fez o uso destes produtos crescer vertiginosamente nos últimos anos. Quando ingeridos estes compostos são parcialmente absorvidos pelo organismo, e parte excretada na sua forma original. As estações de tratamento de esgoto (ETE), com processos baseados na degradação biológica, não conseguem remover estes fármacos da água. Ao ser devolvida para o ambiente, ou destinada ao consumo humano, esta água contém pequenas quantidades destes compostos, que podem causar efeitos deletérios, tanto para o ser humano quanto para o ambiente. Nesta situação o emprego de métodos fotocatalíticos podem ser uma importante alternativa na remoção destes contaminantes do meio aquático. Este trabalho estudou a fotodegradação do antibiótico metronidazol (MNZ) em solução aquosa por métodos fotocatalíticos e fotocatalíticos (POA) empregando luz ultravioleta, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e dióxido de titânio (TiO₂). Os ensaios de fotocatalise na presença de H₂O₂ foram realizados nos valores de pH 4, 7 e 10. Nos experimentos de fotocatalise heterogênea foi realizado um planejamento experimental 2³ para avaliar a influência das variáveis pH, concentração de H₂O₂ e concentração do catalisador na fotodegradação do fármaco, que foi monitorada por espectrofotometria na região do UV-VIS. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem descreveu apropriadamente o comportamento da fotodegradação do fármaco. Nos resultados de fotocatalise unicamente na presença de H₂O₂, a maior taxa de degradação obtida foi de 8,66% em pH 4. Nos ensaios de fotocatalise heterogênea a maior taxa de degradação do MNZ foi de 72,1% quando empregou-se TiO₂ na concentração de 100 mg·L⁻¹, H₂O₂ na concentração de 1000 mg·L⁻¹ em pH 10. As análises estatísticas dos resultados mostraram que nos experimentos de fotocatalise heterogênea com TiO₂ apenas a interação pH/H₂O₂ não teve efeito significativo. Ensaios de citotoxicidade empregando *Artemia salina* verificou-se uma redução de 90% na toxicidade da amostra após o tratamento fotocatalítico.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes; fármacos; remediação

ABSTRACT

The pharmaceutical industry is one of the fastest growing economic sectors in the world. The existence of medicines for the most different diseases has made the use of these products grow vertiginously in recent years. When ingested these compounds are partially absorbed by the body, and part excreted in its original form. Sewage treatment plants (ETS), with processes based on biological degradation, can not remove these drugs from water. When it is returned to the environment, or intended for human consumption, this water contains small amounts of these compounds, which can cause deleterious effects to both humans and the environment. In this situation the use of photocatalytic methods can be an

important alternative in the removal of these contaminants from the aquatic environment. This work studied the photodegradation of the antibiotic metronidazole (MNZ) in aqueous solution by photolytic and photocatalytic methods (POA) using ultraviolet light, hydrogen peroxide (H_2O_2) and titanium dioxide (TiO_2). To investigate the photocatalytic process, an experimental design 2^3 was performed to evaluate the influence of the variables pH, hydrogen peroxide concentration and TiO_2 concentration over the photodegradation of drug, which was spectrophotometrically monitored in the UV-VIS region. The kinetic model of pseudofirst order described quite well the degradation behavior of the drug. The photocatalytic process only in presence of H_2O_2 , the highest rate of degradation obtained was 8.66% at pH 4. In the heterogeneous photocatalysis experiments the highest degradation rate of the MNZ was 72.1% when TiO_2 was used in concentration of $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 at the concentration of $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ at pH 10. The statistical analysis of the results showed that in the heterogeneous photocatalysis experiments with TiO_2 only the pH/ H_2O_2 interaction had no significant effect. Cytotoxicity assays employing *Artemia salina* as bioindicator showed a 90% reduction in sample toxicity after the photocatalytic treatment.

Keywords: emergent contaminants; pharmaceuticals; remediation

INTRODUÇÃO

Grande quantidade de medicamentos é produzida anualmente e utilizados na medicina humana e veterinária, representando um fator de grande preocupação em contaminação ambiental. Um ponto importante acerca da exposição ambiental por resíduos de medicamentos, é que estes são desenvolvidos para que tenham ótima estabilidade ou meia-vida prolongada. Este fato, aliado às propriedades físico-químicas, conferem a estes compostos químicos elevada tendência a bioacumulação. Segundo Sorensen e colaboradores (2009), 30% dos fármacos são lipofílicos, sedimentando-se em ambientes aquáticos ou transferindo-se para a fase biótica.

Estudos revelam que as classes de medicamentos mais impactantes são os antibióticos, os hormônios e os antidepressivos. Entre os antibióticos, 76,6% apresentam inerente risco ambiental (Binieka *et al.*, 2005).

Os antibióticos podem causar mudanças irreversíveis, a longo prazo, no genoma de microrganismos, tornando-os resistentes a estas substâncias, mesmo em baixas concentrações. Efeitos adversos no sistema reprodutivo de seres humanos e animais, além de efeitos carcinogênicos e mutagênicos, também têm sido relatados (Díaz-Cruz *et al.*, 2003; Boxall, 2004; Reis Filho *et al.*, 2006; Bila & Dezotti, 2003).

Os antibióticos utilizados na medicina humana são introduzidos no ambiente através da excreção pela urina e fezes e levados ao sistema de esgoto, chegando às Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), onde são submetidos aos processos convencionais de tratamento.

Contudo, esses processos, geralmente baseados na degradação biológica, não são eficientes para completa remoção de fármacos residuais, em decorrência de suas complexas estruturas químicas nem sempre passíveis de biodegradação, levando à contaminação de águas superficiais (Melo *et al.*, 2009).

A utilização de esterco animal contaminado com resíduos de medicamentos, para fertilização de solos agrícolas, representa uma importante via de contaminação ambiental, visto que há possibilidade de lixiviação e contaminação de águas profundas e do próprio solo (Halling-Sorensen *et al.*, 1998).

Resíduos de antibióticos têm sido detectados em níveis elevados em efluentes hospitalares ($0,003 - 101\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$) e efluentes de indústrias farmacêuticas ($0,026 - 43900\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$). Os efluentes de ETEs normalmente também contêm elevadas concentrações de antibióticos ($0,002 - 64\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$), comprovando a ineficiência dos processos de tratamento normalmente utilizados (Kummerer, 2009).

Entre os antibióticos, merece destaque o composto metronidazol, detectado em águas residuais de efluentes hospitalares na faixa de $0,1$ a $90,2\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$ (Lindeberg *et al.*, 2004), em águas superficiais (água de rio) na faixa de 2 a $24\ \text{ng}\ \text{L}^{-1}$ (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2008) e em águas subterrâneas, indicando que ele não é removido pelos processos convencionais de tratamento empregados nas ETEs, podendo comprometer o equilíbrio ambiental, bem como elevar o risco de desenvolvimento de bactérias resistentes a este composto no ambiente.

O metronidazol (MNZ), de nome químico 1-(β-hidroxietil)-2-metil-5-nitroimidazol (Figura 1), pertence à classe dos nitroimidazóis, extensamente usado no tratamento de infecções causadas por bactérias anaeróbicas e protozoários, como a *Giardia lamblia* e *Trichomonas vaginalis*.

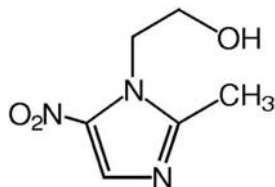


Figura 1 – Fórmula estrutural do metronidazol (MNZ)

Este composto apresenta baixa biodegradabilidade e solubilidade em água (Shemer *et al.*, 2006) favorecendo seu acúmulo nos ambientes aquáticos. Estudos relatam efeitos mutagênicos deste antibiótico em bactérias, nas quais provocam alterações ao nível do DNA (Çavas & Ergene-Gözükara, 2005), podendo exercer efeitos genotóxicos e carcinogênicos em outros organismos, tornando fundamental sua completa remoção dos efluentes aquáticos.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido uma alternativa ou complemento aos processos convencionais de tratamento de efluentes, uma vez que os radicais hidroxila gerados possuem elevada reatividade e uma menor seletividade para remoção de poluentes recalcitrantes/refratários, mostrando-se bastante eficazes no processo de descontaminação ambiental (Dantas *et al.*, 2010). Estes radicais são produzidos a partir de agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), combinados ou não com catalisadores metálicos ou semicondutores e irradiação UV. Com a utilização destes processos, espera-se que os compostos orgânicos sejam oxidados a espécies intermediárias menos tóxicas e mais biodegradáveis, ou até mineralizados a CO_2 , H_2O e sais inócuos (Dantas *et al.*, 2010).

Esse radical possui a capacidade de reagir com água e íons hidroxila para formação de radical hidroxila, peróxido de hidrogênio e outras espécies reativas. O radical $\cdot OH$ e as outras substâncias formadas apresentam alto poder oxidante, e em contato com moléculas orgânicas podem levar à sua oxidação e, idealmente, sua

mineralização (Xavier *et al.*, 2005; Fujishima *et al.*, 2008).

O mecanismo de funcionamento do TiO_2 como fotocatalisador baseia-se na geração do par elétron-lacuna positiva, através da absorção de energia. Sob irradiação, elétrons da banda de valência recebem energia suficiente para transpor a lacuna de energia do TiO_2 e podem, desta forma, ser transferidos para a banda de condução. As lacunas positivas são fortes agentes oxidantes e são responsáveis pela mineralização de vários compostos orgânicos (Silva *et al.*, 2010).

O TiO_2 é amplamente utilizado devido ao custo relativamente baixo, à baixa solubilidade em água, à fotoestabilidade, à estabilidade química em ampla faixa de pH, à não toxicidade, à possibilidade de inativação sobre superfícies sólidas e a ativação pela luz solar, o que diminui consideravelmente os custos do processo (Nogueira *et al.*, 1997).

Em relação ao MNZ, estudos utilizando o processo de fotólise direta e de fotólise com a utilização do H_2O_2 foram realizados. Shemer e colaboradores (2006) estudaram a fotodegradação do MNZ e apenas 6% do antibiótico foi degradado. No entanto, quando combinaram o processo com H_2O_2 , obtiveram taxas de degradação superiores a 67%.

A grande preocupação em relação aos efeitos dos antibióticos nos ecossistemas aquáticos tem despertado interesse por estudos dos impactos causados nesses ambientes. Análises ecotoxicológicas vêm sendo empregadas no monitoramento de efluentes, para avaliar a qualidade dos mesmos e minimizar o impacto ambiental, além de verificar a eficiência dos processos de tratamento. Os ensaios ecotoxicológicos investigam os efeitos de poluentes químicos em organismos aquáticos e, conseqüentemente, no ambiente como um todo.

A *Artemia sp.* é um microcrustáceo empregado para monitoramento da remoção da carga tóxica de efluentes aquáticos. Ela pertence ao filo Arthropoda, classe Crustácea, subclasse Branquiopoda, ordem Anostraca, família Artemidae e Gênero Artemia (Leach, 1819). Possui distribuição cosmopolita e caráter extremamente eurialino (Veiga & Vital, 2002). Além disso, os organismos desse gênero atuam como elo trófico entre as comunidades planctônicas e as cadeias superiores.

Por se tratar de um microrganismo de fácil manutenção em condições de laboratório e de ampla distribuição, a *Artemia sp.* tem sido largamente utilizada em testes de toxicidade. Estes testes consistem na exposição dos náuplios na fase II ou III durante 24 e/ou 48 horas a concentrações crescentes da amostra que se pretende testar com análise do número de organismos mortos ao final do período de exposição (Veiga & Vital, 2002; CETESB, 1987).

Este trabalho tem como objetivo estudar as metodologias fotolíticas e fotocatalíticas para remoção do antibiótico MNZ do ambiente, diminuindo o impacto causado nos ecossistemas aquáticos e o risco potencial de contaminação da água de abastecimento público.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Reagentes

O metronidazol (MNZ) foi adquirido junto a empresa Sigma-Aldrich com grau de pureza 99,9%. Para os ensaios de oxidação foi utilizada uma solução de H₂O₂ (Anidrol) padronizado utilizando a técnica de titulação permanganométrica (Vogel, 1992). Para os ajustes de pH utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH) (FMAIA) e ácido clorídrico (HCl) (Labsynth) ambos grau P.A.. Os ensaios de fotocatalise foram realizados utilizando-se TiO₂ obtido junto a Sigma-Aldrich (pureza de 99,9%).

2. Métodos analíticos

Foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu UV-1601PC para a obtenção dos espectros na região UV-Vis das amostras iniciais de MNZ (10 mg·L⁻¹), bem como das amostras submetidas aos processos de degradação. Os espectros de absorção foram obtidos em intervalos de 10 minutos na faixa de comprimento de onda entre 200 e 400 nm.

3. Reator fotoquímico

Foi utilizado um foto-reator *lab-made* (SCHNEIDER *et al.*, 2014) equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio (Hg) de alta pressão de 125 W de potência, cujo bulbo externo foi removido para evitar o efeito de filtro da radiação ultravioleta (UV). A lâmpada de

vapor de Hg foi instalada a uma distância de 11 cm da amostra.

4. Preparo da amostra

A solução estoque de MNZ foi preparada dissolvendo-se 0,1g do antibiótico em 100 mL de água destilada, obtendo-se uma solução estoque de concentração 1,0 g L⁻¹. A solução foi submetida a um banho ultrassônico durante 25 minutos, a fim de garantir a completa solubilização da amostra. As soluções de trabalho, na concentração de 10 mg·L⁻¹, foram preparadas a partir da diluição da solução estoque.

Os ensaios foram realizados em 250 mL de solução aquosa contendo 10 mg·L⁻¹ de MNZ, as quais foram irradiadas durante 60 minutos em foto-reator. Em intervalos de 10 minutos eram retiradas alíquotas de 3,0 mL para realização de leituras espectrais utilizadas para o acompanhamento da cinética de reação.

Foram feitas medidas de absorvância das amostras no tempo inicial (A₀) e final (A_f) e relacionadas para a construção dos gráficos de ln(A₀/A_f) vs tempo (minutos) empregando-se os valores de absorção localizado no comprimento de onda de 320 nm. Os gráficos foram traçados empregando-se o programa Microsoft Excel[®] e o tratamento estatístico foi realizado por meio do *software* estatístico Statistica[®].

4.1. Fotólise utilizando luz UV, influência do pH

Foram realizados os ensaios de fotodegradação empregando-se luz UV em pH 4, 7 e 10, ajustados com soluções 0, 01mol L⁻¹ de HCl e 0, 01mol L⁻¹ de NaOH.

4.2. Fotólise utilizando H₂O₂ e luz UV, influência do pH

Os ensaios de fotodegradação utilizando o H₂O₂ foram realizados em pH 4, 7 e 10 e avaliadas as concentrações de 600 mg·L⁻¹ e 1000 mg·L⁻¹ de H₂O₂, com base em estudos preliminares.

4.3. Fotocatálise utilizando TiO₂ e luz UV, ausência ou presença de H₂O₂ e influência do pH

Para os estudos de fotocatalise utilizando o catalisador TiO₂, avaliaram-se os perfis de degradação nos pH's 4, 7 e 10 e a presença de

H₂O₂. Foram preparadas soluções aquosas de MNZ (10 mg·L⁻¹) contendo TiO₂ nas concentrações de 50 e 100 mg·L⁻¹. O pH foi ajustado para os valores desejados e a mistura foi mantida ao abrigo da luz, com agitação constante, durante 30 minutos até que o equilíbrio de adsorção fosse atingido. Adicionou-se a quantidade necessária de H₂O₂ e, em seguida, a amostra foi submetida a irradiação UV, coletando-se alíquotas da solução irradiada em intervalos de 10 minutos. Para realização das leituras espectrais a amostra foi filtrada em filtros-seringa com poros de 0,22µm (Chromafil PVDF-20/15 MS), sendo transferida em seguida para um cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

4.4. Planejamento experimental 2³

Para os experimentos de fotocatalise utilizando TiO₂, foi realizado um planejamento experimental 2³, com triplicata no ponto central, a fim de avaliar os efeitos das variáveis pH, concentração de H₂O₂ e concentração do catalisador na degradação do MNZ. Os níveis das variáveis do processo estão representados na Tabela 1.

Os 11 experimentos do planejamento foram realizados de maneira aleatória. As três variáveis de processo variaram entre si nos dois níveis (-1 e +1) de concentração dos reagentes e do pH inicial, sendo realizada uma triplicata no ponto central, com objetivo de calcular o erro experimental e aumentar o grau de liberdade do modelo, conforme apresentado pela Tabela 3.

A variável resposta em todos os experimentos foi o percentual de redução da banda (%Red) centrada em 320 nm, calculado utilizando a Equação 1.

$$\%Red = [1 - (A_f/A_0)] \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Os resultados dos experimentos obtidos no planejamento experimental foram avaliados por meio do software estatístico *Statistica*[®], para dois níveis de variação, sendo realizadas análises dos efeitos, interações, superfície de resposta e análise de variância (ANOVA).

5. Avaliação da toxicidade utilizando *Artemia salina*

A metodologia utilizada para os ensaios de toxicidade utilizando *Artemia salina* foi

baseada em Meyer e colaboradores (1982), em Nascimento e colaboradores (1999) e nas normas da CETESB-SP (1991).

Dez náuplios de *A. salina* que apresentavam motilidade após transferidos para tubos de ensaio foram expostos por 48 horas a soluções aquosas de MNZ na concentração de 10 mg·L⁻¹ sem tratamento (controle positivo), outra de MNZ obtida após o tratamento que apresentou as melhores taxas de degradação do antibiótico (amostra) e água destilada (controle negativo). Os testes foram feitos em duplicata. Após 48 horas de exposição, foi feita a contagem de náuplios vivos e mortos, sendo considerados vivos todos aqueles que apresentassem qualquer tipo de movimento quando observados próximos a uma fonte luminosa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

1. Fotólise utilizando luz UV, influência do pH

Para avaliar a influência do pH no processo de degradação do antibiótico MNZ, foram preparadas soluções aquosas do fármaco, na concentração de 10 mg·L⁻¹, com pH ajustado em 4, 7 e 10. Após 60 minutos de irradiação foi calculado, conforme a Equação 10, o percentual de redução da intensidade da banda centrada em 320 nm.

No processo de fotodegradação, acompanharam-se os espectros de absorção em intervalos de 10 minutos. Todos os ensaios apresentam comportamento espectrofotométrico semelhante, diferindo-se apenas pelos valores de percentual de redução da absorbância. Foram obtidos, ao final de 60 minutos de irradiação, os valores de redução de 8,66%, 3,87% e 1,77% para valores de pH 4, 7 e 10, respectivamente.

Para obter a cinética da reação os dados experimentais de degradação do MNZ foram ajustados usando o modelo de pseudoprimeira ordem, representado pela Equação 2.

$$\ln(A_0/A_f) = k t \quad (\text{Eq. 2})$$

Na Figura 2 estão representados os gráficos de $\ln(A_0/A)$ em função do tempo para os três experimentos.

É possível verificar que o ensaio em pH 4 é o que apresenta maior valor de k , da ordem de

$1,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, o que significa que o MNZ é degradado mais rapidamente neste pH do que nos demais. Observando os valores dos coeficientes de correlação (R^2), representados na Tabela 3, é possível afirmar que as relações lineares entre $\ln(A_0/A)$ versus o tempo seguem uma cinética de pseudoprimeira ordem até 60 minutos de reação.

Shemer e colaboradores (2006), obtiveram uma porcentagem de remoção de 12% em pH 6,0. Esta diferença pode estar relacionada ao tipo de reator empregado, onde a superfície e a profundidade da solução a ser degradada eram muito menores do que as utilizadas no desenvolvimento desse trabalho, o que permite uma maior incidência de luz UV e, conseqüentemente, um maior percentual de degradação do fármaco.

Em relação a influência do pH na fotodegradação utilizando luz UV, Prados-Joya e colaboradores (2011), avaliaram a influência do pH no processo de fotodegradação de compostos nitroimidazólicos. Segundo estes autores, o pH da solução provoca variações no coeficiente de absorção molar e na constante de velocidade da reação. No entanto, estas mudanças dependem do pK_a do fármaco. Para o MNZ, os autores verificaram um aumento na fotodegradação em pH menor que 4, o mesmo comportamento foi observado neste trabalho.

2. Fotólise utilizando H_2O_2 e luz UV, influência do pH

A influência da adição de H_2O_2 no processo de fotodegradação foi avaliada em soluções aquosas de MNZ com pH's previamente ajustados em 4, 7 e 10.

A Tabela 3 apresenta os valores de %Red nas diferentes condições experimentais estudadas. Foram avaliadas as concentrações de 600 e 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , em pH 4, 7 e 10, bem como os valores obtidos nos experimentos de fotodegradação sem adição de H_2O_2 .

Para a determinação das constantes cinéticas (k) das reações, foram traçados os gráficos de $\ln(A_0/A)$ em função do tempo para todos os experimentos realizados, acompanhando-se o comportamento da banda centrada em 320 nm, o que permitiu a obtenção dos valores de R^2 .

Comparando-se os processos de fotodegradação em presença ou ausência de H_2O_2 , verifica-se que no pH 10 a cinética de degradação do processo utilizando o catalisador ($k = 1,23 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) é muito superior ao processo de fotodegradação na ausência do catalisador ($k = 2,97 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$). Shemer e colaboradores (2006), também verificaram um aumento na degradação do MNZ quando o H_2O_2 foi adicionado ao processo. Isto ocorre em virtude do elevado rendimento quântico do H_2O_2 para se decompor e gerar radicais hidroxila (HO^\cdot) altamente reativos, quando expostos a radiação UV (Sánchez-Polo *et al.*, 2012).

A Figura 3 apresenta os efeitos das variáveis pH e H_2O_2 na análise estatística do planejamento experimental 2^3 . Observa-se um maior percentual de redução da absorbância em pH 10 e na maior concentração de H_2O_2 estudada (1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Segundo Melo e colaboradores (2009), em meio alcalino a dissociação do H_2O_2 é favorecida. Segundo Andreozzi, Raffaele & Nicklas (2003) e Cisneros, Espinoza e Litter (2002), isso se deve à formação do ânion HO_2^- , que apresenta maior coeficiente de absorvidade molar do que o próprio peróxido de hidrogênio.

3. Fotocatálise utilizando TiO_2 e luz UV

3.1. Efeito da concentração de TiO_2

O efeito da concentração de TiO_2 sobre a degradação do MNZ na concentração de 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, foi avaliada em pH 10. Na Figura 4 estão representados os gráficos de $\ln(A_0/A_f)$ em função do tempo para as concentrações de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2 .

É possível verificar na Tabela 4 que o TiO_2 na concentração de 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ apresenta um maior valor de k ($1,62 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), o que significa que o MNZ é degradado mais rapidamente nesta concentração de catalisador. Observando os valores de %Red para as concentrações avaliadas, 50 e 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, verifica-se uma maior eficiência de degradação, 62,23%, após 60 minutos de exposição à luz UV, quando a concentração de 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foi utilizada.

Okhovate colaboradores (2015), analisaram o efeito da concentração de 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 1500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 3000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do catalisador e obtiveram uma melhor taxa de degradação, em torno de 80%, após 60 minutos de exposição à

luz UV, para a menor concentração de catalisador avaliada.

Farzadkia e colaboradores (2015), também avaliaram a eficiência de degradação do TiO_2 nas concentrações $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $3000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e obtiveram resultados semelhantes, ou seja, observaram uma melhor eficiência na degradação quando a concentração $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foi empregada.

Segundo estes autores, o aumento na concentração do TiO_2 reduz a porcentagem de degradação, devido ao aumento da turbidez da solução e, conseqüentemente, a redução do poder de penetração da luz UV.

3.2. Efeito do pH

Para avaliar o efeito do pH na degradação fotocatalítica do MNZ, utilizou-se uma concentração fixa do catalisador, $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, variando-se o pH da solução de MNZ para valores de 4, 7 e 10. A maior eficiência de degradação foi obtida em pH 7. Isso pode ser explicado devido à variação das cargas elétricas sobre a superfície do MNZ, bem como sobre a superfície do TiO_2 em diferentes valores de pH.

Farzadkia e colaboradores (2015), obtiveram resultados semelhantes ao avaliar o efeito do pH. Segundo estes autores, o ponto de carga zero do TiO_2 é 6,52 e valor do pK_a do MNZ é 2,55. Portanto, em pH ácido, tanto o TiO_2 quanto o MNZ estão positivamente carregados, causando efeito negativo para a adsorção do MNZ sobre a superfície do TiO_2 . Em pH neutro no entanto, não ocorrem forças de repulsão entre o TiO_2 e o MNZ, favorecendo a adsorção do fármaco ao catalisador, aumentando a eficiência na remoção do MNZ da solução. Em pH básico, ambos, TiO_2 e MNZ, estão negativamente carregados, dificultando a adsorção do MNZ sobre a superfície do catalisador.

4. Fotocatálise utilizando TiO_2 e luz UV, em presença de H_2O_2 e a influência do pH

O processo fotocatalítico empregando o catalisador TiO_2 também foi avaliado na presença de H_2O_2 . Os resultados obtidos no planejamento experimental 2^3 , realizado a fim de avaliar os efeitos das variáveis pH, concentração de H_2O_2 e concentração do TiO_2 na degradação do MNZ, são apresentados na Tabela 5.

Para analisar a eficiência desse processo de fotodegradação, avaliou-se a %Red. Os resultados obtidos apresentaram variações de 38,76% a 71,2%.

A maior taxa de fotodegradação foi de 71,2%, obtida nos maiores níveis das variáveis avaliadas: pH 10, concentração de TiO_2 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e concentração de H_2O_2 de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Os valores previstos pelo modelo apresentaram boa correlação entre os valores previstos em função dos valores observados para %Red, conforme apresentados pela Figura 5.

As respostas experimentais baseadas nos valores de %Red obtidas no planejamento experimental permitiram o desenvolvimento de um modelo estatístico, com ajuste linear, além do cálculo dos efeitos das interações entre os coeficientes associados às variáveis utilizadas no processo de degradação, conforme apresentados na Tabela 6.

Observando os dados expressos na Tabela 6 conclui-se que, ao nível de significância de 5%, os parâmetros pH, H_2O_2 , TiO_2 , assim como as interações entre os parâmetros pH/ TiO_2 e H_2O_2 / TiO_2 são significativas para o processo, de modo que com um aumento no valor de pH e na concentração de H_2O_2 , observa-se uma maior eficiência de degradação, assim como, o pH alcalino e a maior concentração do catalisador TiO_2 aumentam a eficiência do processo.

O valor de R^2 de 0,97838 indica que cerca de 97% da variabilidade na resposta pode ser explicada por meio do modelo calculado.

O ajuste do modelo, considerando apenas os parâmetros significativos do processo, resultaram na Equação 3.

$$\%Red = 51,598 + 4,787 \cdot \text{pH} + 4,132 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] + 5,970 \cdot [\text{TiO}_2] + 7,300 \cdot \text{pH} \cdot [\text{TiO}_2] - 1,920 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{TiO}_2] \quad (\text{Eq. 3})$$

O efeito das variáveis significativas e suas interações são verificados aplicando a análise de variância (ANOVA), como apresentado na Tabela 7. Nas condições propostas o F_{Cal} (76,426) para o modelo é maior que o F_{Tab} (6; 4; 0,05 = 6,16), portanto, o modelo é válido para o nível de significância de 5%.

Os resultados experimentais obtidos no planejamento e a análise dos parâmetros operacionais do reator de fotodegradação podem ser melhores visualizados no gráfico da superfície de resposta.

Na Figura 6, foi analisado o efeito das variáveis significativas (pH e H_2O_2) do processo, mantendo-se a terceira variável (TiO_2) fixa no ponto central estabelecido no planejamento. Observa-se que em pH 10 obtém-se uma melhor eficiência do processo de fotodegradação, assim como, quando utiliza-se a concentração de $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 .

Tabela 10. %Red após 60 minutos de irradiação, para o MNZ em pH 10

Processo	%Red (%)
UV/ H_2O_2	52,00
UV/ TiO_2	62,23
UV/ TiO_2/H_2O_2	71,20

8. Avaliação da toxicidade utilizando *Artemia salina*

Na Tabela 11 estão representados os resultados obtidos no ensaio de toxicidade realizados nas condições experimentais que apresentaram melhores taxas de degradação do MNZ, ou seja, pH 10, $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 e $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2 . Como controle negativo foi utilizado água destilada e como controle positivo uma solução aquosa contendo MNZ na concentração de $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ com pH ajustado previamente para 10. O H_2O_2 remanescente após o ensaio de fotocatalise foi eliminado pela adição de uma quantidade catalítica de MnO_2 .

Tabela 11. Percentagem de mortalidade nos ensaios ecotoxicológicos.

Ensaio ecotoxicológico	Mortalidade (%)
Controle negativo	0
Controle positivo	90
Tratamento	20

O percentual de mortalidade obtido no controle positivo foi de 90%, indicando que a solução de MNZ é letal para os organismos testados. Na solução do antibiótico submetida ao processo de fotodegradação, apenas 20% dos organismos-testes estavam mortos após 24 horas, indicando que o tratamento realizado diminui a toxicidade para *A. salina*.

CONCLUSÕES:

O processo de degradação do MNZ empregando luz UV em diferentes valores de pH, apresentou maior eficiência e velocidade de reação em pH 4. Quando se adicionou o H_2O_2 ao processo, a maior percentagem de degradação foi em pH 10, utilizando $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , obtendo-se um valor de k equivalente a $1,23 \times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$, ajustado a uma cinética de pseudo-primeira ordem, muito superior àquele determinado para o processo empregando apenas a luz UV ($k = 1,5 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$).

Nos ensaios de fotodegradação utilizando o catalisador TiO_2 , em presença ou ausência de H_2O_2 , em diferentes valores de pH, pôde-se verificar, por meio do planejamento experimental 2³, que os parâmetros pH, H_2O_2 , TiO_2 , assim como a interação entre os parâmetros pH e TiO_2 e H_2O_2 e TiO_2 são significativos para o processo, de modo que com um aumento no valor de pH e na concentração de H_2O_2 , observa-se uma maior eficiência de degradação, assim como, em pH alcalino e na maior concentração do catalisador TiO_2 obtém-se melhor eficiência do processo. As taxas de degradação obtidas quando não se utiliza o H_2O_2 ao processo de fotocatalise, são maiores em pH 10 e concentração de TiO_2 igual a $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, porém, a eficiência do processo é menor.

No que se refere aos ensaios ecotoxicológicos, houve redução de 80% na toxicidade após o tratamento realizado em pH 10, utilizando $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 e o catalisador TiO_2 na concentração de $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem a CAPES e a Fundação Araucária o auxílio financeiro concedido.

REFERÊNCIAS:

1. ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS,

- P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, v. 50, p. 1319-1330, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00769-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00769-5).
2. BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, v. 26, p. 523-530, 2003. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422003000400015>.
 3. BINIECKA, M.; CAMPANA, P.; IANNILLI, I. The technological and economic management of the environmental variable in the pharmaceutical-chemical industry. *Microchemical Journal*, v. 79, p. 325-329, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2004.10.002>.
 4. BOXALL, A. B. A. The environmental side effects of medication. *EMBO Reports*, v. 12, p. 1110-1116, 2004. <http://dx.doi.org/10.1038/sj.embor.7400307>.
 5. ÇAVAS, T.; ERGENE-GÖZÜKARA, S. Induction of micronuclei and nuclear abnormalities in *Oreochromis niloticus* following exposure to petroleum refinery and chromium processing plants effluents. *Aquatic Toxicology*, v. 74, p. 264-271, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.06.001>.
 6. CETESB. Água do Mar: Teste de toxicidade aguda com *Artemia salina*. Norma CETESB L05.021/1987.
 7. CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere*, v. 48, p. 393-399, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00117-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00117-0).
 8. DANTAS, R. F.; ROSSITER, O.; TEIXEIRA, R. K. A.; SIMOES, A. S. M.; SILVA, V. L. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 158, p. 143-147, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.017>.
 9. DÍAZ-CRUZ, M. S.; DE ALDA, M. J. L.; BARCELÓ, D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAC Trends Analytical Chemistry*, v. 22, p. 340-351, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00603-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00603-4).
 10. FARZADKIA, M.; ESRAFILI, A.; MOHAMMAD ALI, B.; SHAHAMAT, Y. D.; OKHOVAT, N. Degradation of metronidazole in aqueous solution by nano-ZnO/UV photocatalytic process. *Desalination and Water Treatment*, v. 52, p. 4947-4952, 2014. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.810322>.
 11. FARZADKIA, M.; BAZRAFESHAN, E.; ESRAFILI, A.; YANG, J.; SHIRZAD-SIBONI, M. Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO₂ nanoparticle. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, v. 13, p. 35-43, 2015. <http://dx.doi.org/10.1186/s40201-015-0194-y>.
 12. FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, v. 63, p. 515-582, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>.
 13. HALLING-SØRENSEN, B.; NORS NIELSEN, S.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; HOLTEN LÜTZHØFT, H. C.; JØRGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. *Chemosphere*, v. 36, p. 357-393, 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00354-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00354-8).
 14. KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research*, v. 42, p. 3498-3518, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.026>.
 15. KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 2354-2366, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.023>.
 16. LINDBERG, R.; JARNHEIMER, P. A.; OLSEN, B.; JOHANSSON, M.; TYSKLIND, M. Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chemosphere*, v. 57, p. 1479-1488, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.015>.
 17. MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 32, p. 188-197, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000400015>.

- 40422009000100034.
18. MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAM, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NICHOLS, D. E.; McLAUGHLIN, J. L. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. *Journal of Medical Plant Research*, v.45, p. 31-34, 1982.
<http://dx.doi.org/10.1055/s-2007-971236>.
 19. NASCIMENTO, I. A.; ARAÚJO, M. M. S. Testes Ecotoxicológicos Marinhos: Análise de Sensibilidade. *Ecotoxicology and Environmental Restoration*, v. 2, p. 41-47, 1999.
 20. NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. *Ciência e Cultura*, v. 49, p. 14-24, 1997.
 21. OKHOVAT, N.; HASHEMI, M.; GOLPAYEGANI, A. A. J. Photocatalytic decomposition of Metronidazole in aqueous solutions using titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Materials and Environmental Science*, v. 6, p. 792-799, 2015.
 22. PRADOS-JOYA, G.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; FERRO-GARCÍA, M. Photodegradation of the antibiotics nitroimidazoles in aqueous solution by ultraviolet radiation. *Water Research*, v. 45, p. 393-403, 2011.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.015>.
 23. REIS FILHO, R. W.; ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. *Química Nova*, v. 29, p. 817, 2006.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000400032>.
 24. SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. J. Metronidazole photodegradation in aqueous solution by using photosensitizers and hydrogen peroxide. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 87, p. 1202-1208, 2012.
<http://dx.doi.org/10.1002/jctb.3750>.
 25. SCHNEIDER, M. V.; ROSA, M. F.; LOBO, V. S.; BARICCATTI, R. A. Photocatalytic degradation of bentazone with TiO₂. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 19, p. 61-66, 2014.
 26. SHEMER, H.; KUNUKCU, Y. K.; LINDEN, K. G. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*, v. 63, p. 269-276, 2006.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.029>.
 27. SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. NANOCOMPÓSITOS SEMICONDUTORES ZnO/TiO₂. TESTES FOTOCATALÍTICOS. *Química Nova*, v. 33, p. 85-89, 2010.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000100016>.
 28. SORENSEN, B.H., NIELSEN, S.N., LANZKY, P.F., INGERSLEV, F., LUTZHOFT, H.C.H., JORGENSEN, S.E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere*, v. 36, p.357-393, 1998.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00354-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00354-8).
 29. VEIGA, L. F.; VITAL, N. 2002, Teste de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Artemia sp.* In: Nascimento, I. A.; Sousa, E. C. P.; Nipper, M. Métodos em ecotoxicologia marinha. Aplicações no Brasil. p.111-122.
 30. VEIGA, L.F.; VITAL, N.A.; PORTELA, M. R.; OLIVEIRA, F.F. (1989). Avaliação de faixa de sensibilidade de *Artemia salina* ao Lauril Sulfato de Sódio. PETROBRÁS/CENPES/SUPESQ/DITER, 64p. il. (Projeto 04.05.27).Rio de Janeiro.
 31. VOGEL, A. I. Análise Química Quantitativa. 5th ed.; JC Editora: Rio de Janeiro, Brasil, 1992.
 32. XAVIER, L. F. W.; MOREIRA, I. M. N.S.; HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J.C.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S. Fotodegradação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Placas de Sílica Impregnadas com Dióxido de Titânio. *Química Nova* v. 28, p. 409-413, 2005.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000300009>.

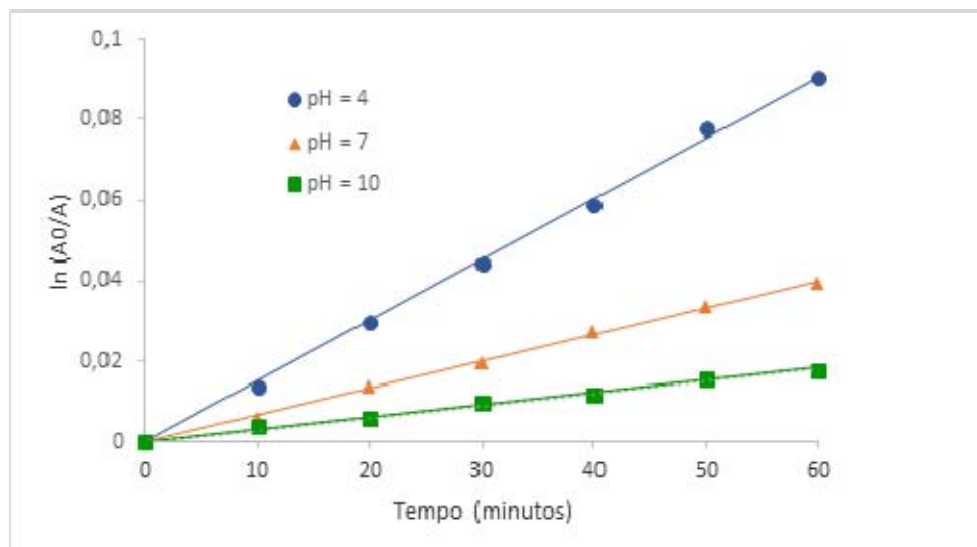


Figura 2. Ajustes lineares dos pontos do gráfico de $\ln(A_0/A)$ vs tempo (min) para as amostras com diferentes valores de pH

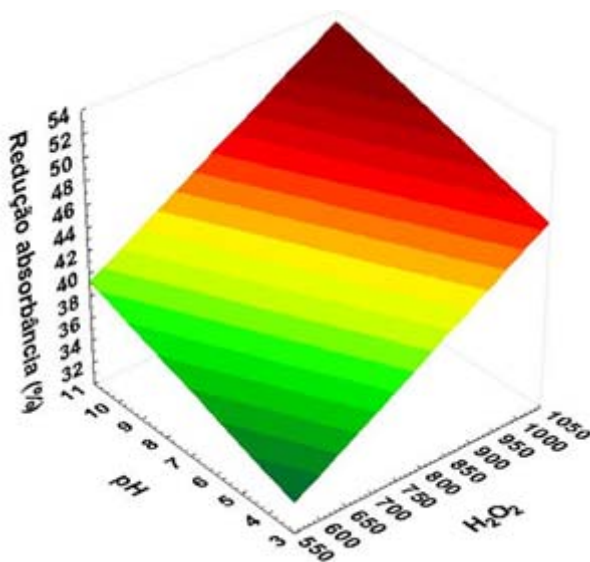


Figura 3. Superfície de resposta de porcentagem de redução da absorvância para as variáveis pH e concentração de H_2O_2

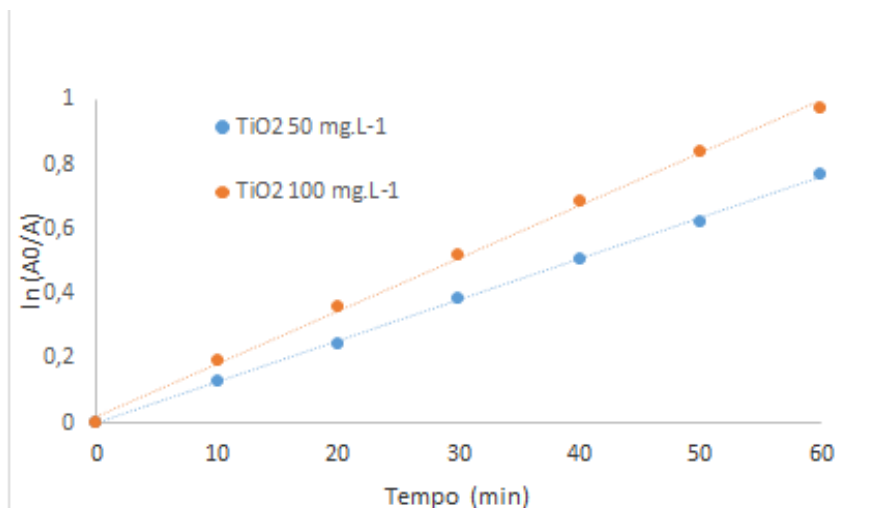


Figura 4. Ajustes lineares de $\ln(A_0/A)$ vs tempo para duas concentrações de TiO_2 em pH 10.

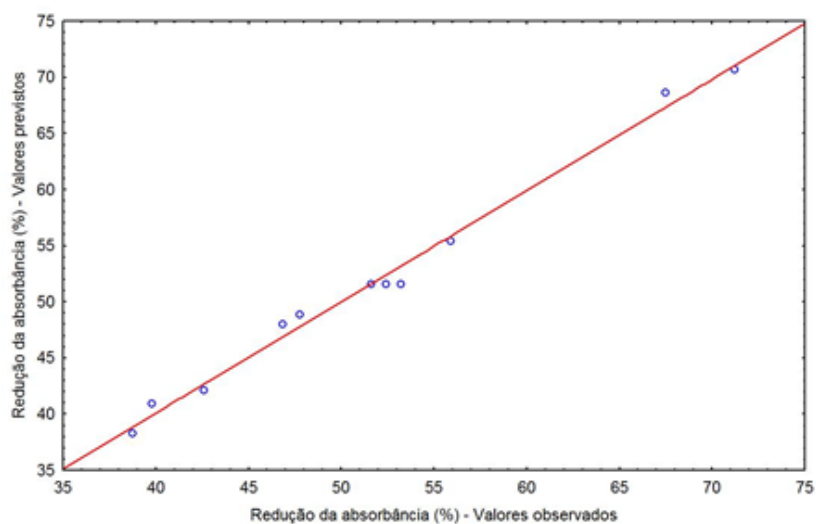


Figura 5. Valores previstos para o processo de fotodegradação em função dos valores observados para a redução da absorvância

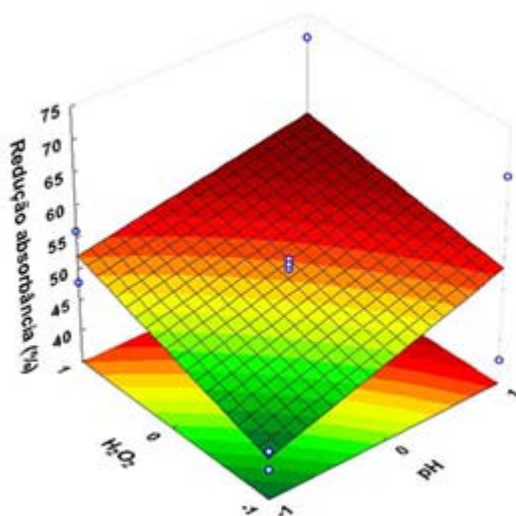


Figura 6. Superfície de resposta mantendo-se fixa no ponto central ($75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a variável TiO_2

Tabela 1. Níveis das variáveis (TiO₂, H₂O₂ e pH) utilizadas no planejamento experimental.

Variável	Níveis		
	-1	0	1
TiO ₂ (mg·L ⁻¹)	50	75	100
H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)	600	800	1000
pH	4,0	7,0	10,0

Tabela 2. Valores de percentual de redução da banda, constantes cinéticas e R² para os experimentos de fotólise utilizando luz UV e a influência do pH, após 60 minutos de irradiação.

pH	%Red (%)	k (min ⁻¹)	R ²
4,0	8,66	1,5 x10 ⁻³	0,998
7,0	3,87	6,69x10 ⁻⁴	0,998
10,0	1,77	2,97x10 ⁻⁴	0,992

Tabela 3. Valores de percentual de redução da absorvância, constantes cinéticas e R² para os experimentos de fotólise utilizando H₂O₂ e luz UV e a influência do pH, após 60 minutos de irradiação

pH	[H ₂ O ₂] (mg·L ⁻¹)	%Red (%)	k (min ⁻¹)	R ²
4,0	0	8,66	1,5x10 ⁻³	0,998
	600	36	7,43x10 ⁻³	0,998
	1000	45	9,79x10 ⁻³	0,998
7,0	0	3,87	6,69x10 ⁻⁴	0,998
	600	37	7,63x10 ⁻³	0,998
	1000	48	1,10x10 ⁻²	0,998
10,0	0	1,67	2,97x10 ⁻⁴	0,992
	600	39	8,37x10 ⁻³	0,990
	1000	52	1,23x10 ⁻²	0,990

Tabela 4. Valores de porcentagem de redução da absorvância (%Red) após 60 minutos de irradiação, k e R^2 , para o catalisador TiO_2 .

$[TiO_2](mg \cdot L^{-1})$	%Red (%)	$k (min^{-1})$	R^2
50	53,63	$1,27 \times 10^{-2}$	0,999
100	62,23	$1,62 \times 10^{-2}$	0,998

Tabela 5. Matriz de planejamento fatorial 2^3 com resultado de porcentagem de redução da absorvância em função do pH da solução, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de dióxido de titânio.

Experimento	pH	$H_2O_2 (mg \cdot L^{-1})$	$TiO_2 (mg \cdot L^{-1})$	%Red (%)
P1	-1	-1	-1	39,78
P2	-1	-1	1	42,60
P3	-1	1	-1	55,89
P4	-1	1	1	47,75
P5	1	-1	-1	38,76
P6	1	-1	1	67,50
P7	1	1	-1	46,86
P8	1	1	1	71,20
P9	0	0	0	51,63
P10	0	0	0	53,20
P11	0	0	0	52,41

Tabela 6. Efeitos e coeficientes das variáveis principais e das interações do processo de fotodegradação com irradiação artificial para redução da absorvância.

Variáveis e interações	Efeito da Variável	Coefficiente do modelo	Erro padrão do coeficiente	$t_{exp} (4)$	p -valor
Intercepto	51,598	51,598	0,461	111,916	0,000
pH	9,575	4,787	0,540	8,855	0,000
H_2O_2	8,265	4,132	0,540	7,644	0,001
TiO_2	11,940	5,970	0,540	11,042	0,000
pH/ H_2O_2	-2,365	-1,182	0,540	-2,187	0,093
pH/ TiO_2	14,600	7,300	0,540	13,503	0,000
H_2O_2/TiO_2	-3,840	-1,920	0,540	-3,551	0,023

$$R^2 = 0,97838$$

Tabela 7. Análise de variância do modelo previsto para o processo de fotodegradação na redução da absorvância.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F	<i>p</i> -valor
pH	183,361	1	183,361	78,421	0,000
H ₂ O ₂	136,620	1	136,620	58,430	0,001
TiO ₂	285,127	1	285,127	121,945	0,000
pH/H ₂ O ₂	11,186	1	11,186	4,784	0,093
pH/TiO ₂	426,320	1	426,320	182,331	0,000
H ₂ O ₂ /TiO ₂	29,491	1	29,491	12,613	0,023
Erro Padrão	9,353	4	2,338		
Total	1081,459	10			