

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

**Efeito da oxidabilidade e susceptibilidade eletrofílica de compostos orgânicos
aromáticos e fármacos em suas degradações por fotocatalise mediada por
TiO₂**

Aluna: Fabíola Cristina Ricci Spazzini
Orientador: Prof. Dr. Valdecir Farias Ximenes

BAURU (SP)
2018

FABÍOLA CRISTINA RICCI SPAZZINI

Efeito da oxidabilidade e susceptibilidade eletrofílica de compostos orgânicos aromáticos e fármacos em suas degradações por fotocatalise mediada por TiO_2

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração “Química dos Materiais”, sob a orientação do Prof. Dr. Valdecir Farias Ximenes.

BAURU (SP)

2018

Spazzini, Fabíola Cristina Ricci.

Efeito da oxidabilidade e susceptibilidade ao ataque eletrofílico de compostos orgânicos aromáticos e fármacos em suas degradações por fotocatalise mediadas por TiO_2 / Fabíola Cristina Ricci Spazzini, 2018
127 f. : il.

Orientador: Valdecir Farias Ximenes

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2018

1. TiO_2 . 2. Fotocatalise. 3. EROs. 4. Degradação. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de FÁBIOLA CRISTINA RICCI SPAZZINI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 17 dias do mês de agosto do ano de 2018, às 14:00 horas, no(a) Laboratório 3 do Departamento de Educação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. VALDECIR FARIAS XIMENES - Orientador(a) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Prof. Dr. ANGELO RICARDO FÁVARO PIPI do(a) Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação / Universidade do Sagrado Coração, Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de FÁBIOLA CRISTINA RICCI SPAZZINI, intitulada **Efeito da oxidabilidade e susceptibilidade eletrofilica de compostos orgânicos aromáticos e fármacos em suas degradações por fotocatalise mediada por TiO 2.** Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. VALDECIR FARIAS XIMENES
Prof. Dr. ANGELO RICARDO FÁVARO PIPI
Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado saúde, força e ter me mantido com fé para superar as dificuldades e concluir esse trabalho.

Ao meu orientador Valdecir Farias Ximenes pela confiança e disposição em sanar as dúvidas que surgiram durante a elaboração deste trabalho sempre tendo muita paciência e dedicação.

À toda a minha família, em especial minha avó (*in memoriam*), por toda a minha criação, pelo apoio e incentivo desde o início da minha vida escolar, por sempre ter acreditado em mim e por ter me ajudado a realizar meus sonhos. Tenho certeza de que está muito orgulhosa de mim.

Ao meu marido, Otávio, o qual sempre me incentivou e sempre vibrou com minhas conquistas durante alguns anos da graduação e agora de pós-graduação, por sempre acreditar na minha capacidade e ser compreensivo nos momentos de estresse e correria no dia-a-dia.

Aos meus sogros, Edmeia e José por todo carinho e amor que me deram desde o início e por sempre me apoiarem e incentivarem em tudo aquilo que faço.

À minha cunhada, Luana, por estar sempre por perto, me ajudando, me dando forças e palavras de motivação.

A todos os professores que contribuíram com a minha formação, enriquecendo meu conhecimento na vida acadêmica.

Aos amigos e colegas de laboratório Luiza, Diego, Débora e Bruna por toda ajuda, conselhos e pelos momentos de descontração.

Finalmente, gostaria de agradecer à UNESP pelo ensino gratuito de qualidade, à CNPQ, CAPES e FAPESP sem os quais essa dissertação dificilmente poderia ter sido realizada.

E a todos, que mesmo não citados, colaboraram direta e indiretamente para realização deste trabalho.

“Treine enquanto eles dormem, estude enquanto eles se divertem, persista enquanto eles descansam, e então, viva o que eles sonham”

Provérbio Japonês

RESUMO

A contaminação ambiental por efluentes orgânicos é atualmente um dos problemas ambientais mais sérios e, por conta disso, a eliminação desses poluentes tem sido largamente estudada. A degradação fotocatalítica mediada por dióxido de titânio (TiO_2) de poluentes orgânicos, corantes e medicamentos é um assunto atual e intensamente investigado em ciências materiais e ambientais. Este processo é baseado em espécies reativas de oxigênio (EROs) geradas pela transferência de elétrons fotoinduzidos, provocando a oxidação da água e a redução do oxigênio dissolvido, levando à formação de radical hidroxila (HO^\bullet) e ânion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Este trabalho teve como objetivo estudar a importância da susceptibilidade à oxidabilidade e ao ataque eletrofílico de compostos orgânicos em fármacos submetidos à degradação por fotocatalise mediada por TiO_2 . Para esse trabalho, a rodamina B foi utilizada como composto modelo para avaliar o efeito das EROs e moléculas orgânicas como o ácido salicílico, ácido benzóico, ácido protocatecúico, anisol, acetofenona e nitrobenzeno foram utilizados para avaliar a importância da susceptibilidade ao ataque eletrofílico e à oxidação. O TiO_2 foi utilizado como catalisador em um meio constituído pelo analito pré-determinado, sob irradiação por luz ultravioleta (UVC, 6W). A reação foi monitorizada por 2,5 horas e as amostras foram removidas a intervalos de 30 minutos. A importância de cada EROs foi avaliada por desaeração do meio, adição de catalase, dimetilsulfóxido (DMSO), etanol e iodeto de potássio (KI), que foram utilizados para remoção de oxigênio dissolvido, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), HO^\bullet e buracos na banda de valência, respectivamente. Verificou-se que o processo fotocatalítico não foi afetado pela desaeração, o que indicou que o O_2 não foi relevante para a degradação da rodamina B. Resultados similares foram obtidos utilizando catalase, uma enzima capaz de degradar H_2O_2 . A adição de KI provocou efeito inibitório significativo revelando a importância da formação dos buracos na banda de valência do semicondutor. O etanol demonstrou-se como um inibidor potente, o que evidencia que os HO^\bullet foram a EROs mais relevante nesse estudo, enquanto que $\text{O}_2^{\bullet-}$ e H_2O_2 apresentaram-se menos efetivos perante as reações de fotodegradação. Em relação à classe de compostos analisados, verificou-se que a oxidabilidade dos compostos foi pouco relevante, pois todos foram eficientemente degradados. Com relação a susceptibilidade a ataque eletrofílico, verificou-se uma maior reatividade, embora sutil, à fotodegradação dos compostos mais reativos sob este aspecto. Não foi possível estabelecer um padrão de estrutura e reatividade para os fármacos estudados, pois o cetoprofeno foi susceptível a degradação mesmo na ausência de TiO_2 e o paracetamol mostrou-se pouco reativo. Em conclusão, este texto apresenta um conjunto de resultados que podem ser úteis para pesquisadores que estudam processos de fotodegradação de compostos orgânicos.

Palavras chave: TiO_2 , Fotocatálise, EROs, Fotodegradação.

ABSTRACT

Environmental contamination by organic effluents is currently one of the most serious environmental problems and, as a result, the elimination of these pollutants has been widely studied. Photocatalytic degradation mediated by titanium dioxide (TiO_2) from organic pollutants, dyes and drugs is a current and intensely investigated subject in the environmental and material sciences. This process is based on reactive oxygen species (ROS) generated by photoinduced electron transfer, causing the oxidation of water and the reduction of dissolved oxygen, leading to the formation of hydroxyl radical ($\text{HO}\bullet$) and superoxide anion ($\text{O}_2^{\bullet-}$). This work aimed to study the importance of the susceptibility to oxidation and electrophilic attack of organic compounds in drugs submitted to degradation by TiO_2 mediated photocatalysis. For this work, rhodamine B was used as a model compound to evaluate the effect of EROs and organic molecules such as salicylic acid, benzoic acid, protocatechuic acid, anisole, acetophenone and nitrobenzene were used to evaluate the importance of susceptibility to electrophilic attack and oxidation. TiO_2 was used as a catalyst in a medium consisting of the pre-determined analyte, under ultraviolet light irradiation (UVC, 6W). The reaction was monitored for 2.5 hours and the samples were removed at 30 minute intervals. The importance of each ERO was evaluated by deaeration of the medium, addition of catalase, dimethylsulfoxide (DMSO), ethanol and potassium iodide (KI), which were used to remove dissolved oxygen, hydrogen peroxide (H_2O_2), $\text{HO}\bullet$ and holes in the valence band, respectively. It was found that the photocatalytic process was not affected by the deaeration, which indicated that O_2 was not relevant for the degradation of rhodamine B. Similar results were obtained using catalase, an enzyme capable of degrading H_2O_2 . The addition of KI caused a significant inhibitory effect revealing the importance of the formation of the holes in the semiconductor valence band. Ethanol was shown to be a potent inhibitor, which evidenced HOs where EROs were more important in this study, while their effects were more important than photodegradation reactions. In relation to the class of compounds analyzed, it was verified that the oxidability of the compounds was little relevant, since all were efficiently degraded. Regarding the susceptibility to electrophilic attack, a greater reactivity, although subtle, was verified to the photodegradation of the most reactive compounds in this aspect. It was not possible to establish a pattern of structure and reactivity for the drugs studied, since ketoprofen was susceptible to degradation even in the absence of TiO_2 and paracetamol showed little reactivity. In conclusion, this text presents a set of results that may be useful for researchers studying processes of photodegradation of organic compounds.

Keywords: TiO_2 , Photocatalysis, EROs, Degradation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1. Fármacos e o meio ambiente.....	3
2.2. Processos Oxidativos Avançados	11
2.3. Fotocatálise heterogênea.....	15
2.4. TiO ₂ : Propriedades e aplicações	21
2.5. Efeito da luz	26
2.6. Efeito da concentração de TiO ₂	28
2.7. Efeito de inibidores.....	29
2.8. Susceptibilidade dos compostos aromáticos ao ataque eletrofílico e à oxidação.....	30
3. OBJETIVOS.....	32
3.1. Objetivo geral.....	32
3.1. Objetivos específicos.....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1. Produtos Químicos.....	33
4.2. Preparo de Soluções.....	34
4.2.1. Rodamina B.....	34
4.2.2. TiO ₂	34
4.2.3. ZnO.....	34
4.2.4. Ácido salicílico	34
4.2.5. Ácido protocatecuico	35
4.2.6. Ácido benzóico	35
4.2.7. Anisol.....	35
4.2.8. Acetofenona	35
4.2.9. Nitrobenzeno	35
4.2.10. Iodeto de potássio	35
4.2.11. Catalase	36

4.2.12. Sulfato ferroso	36
4.2.13. Paracetamol.....	36
4.2.14. Cetoprofeno	36
4.3. Fotocatálise da rodamina B e efeito de supressores de EROs	36
4.4. Fotocatálise de compostos aromáticos e efeito de supressores de EROS ..	39
4.4.1. Degradação do ácido salicílico via Reação de Fenton	40
4.4.2. Estudo da importância da suscetibilidade à oxidação	40
4.4.3. Estudo da importância da suscetibilidade ao ataque eletrofílico	41
4.4.4. Estudo da importância da suscetibilidade à oxidação e ao ataque eletrofílico aplicado a fármacos	42
4.5. Ensaio de espectrofotometria.....	42
4.6. Ensaio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1. Estudo das espécies reativas de oxigênio – uso da Rodamina B	44
5.2. Efeito da estrutura cristalina do TiO ₂	45
5.3. Efeito da ausência de luz	49
5.4. Efeito dos inibidores de EROs na fotodegradação de Rodamina B	50
5.4.1. Efeito de peróxido de hidrogênio	50
5.4.2. Efeito de radical hidroxila e supressão de buracos no semicondutor	51
5.4.3. Efeito de O ₂	53
5.5. Efeito dos inibidores de EROs na fotodegradação do ácido salicílico.....	56
5.5.1. Efeito da ausência de TiO ₂	56
5.5.2. Efeito da ausência de luz.....	57
5.5.3. Efeito das EROs	58
5.6. Estudo da importância da susceptibilidade à oxidação	63
5.7. Estudo da importância da susceptibilidade ao ataque eletrofílico	69
5.8. Estudo da importância da susceptibilidade à oxidação e ao ataque eletrofílico aplicado aos fármacos	77
6. CONCLUSÕES	88
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AB: Ácido benzóico

AC: Acetofenona

AINE: Anti-inflamatórios não esteroides

AN: Anisol

AP: Ácido protocatecuico

AS: Ácido salicílico

CO₂: Dióxido de carbono

CET: Cetoprofeno

DMSO: Dimetilsulfóxido

EROs: Espécies reativas de oxigênio

ETES: Estações de tratamento de esgoto

FeSO₄: Sulfato ferroso

H₂O₂: Peróxido de hidrogênio

HO•: Radicais hidroxila

KI: Iodeto de potássio

NB: Nitrobenzeno

O₂•⁻: Ânion radical superóxido

PCT: Paracetamol

POAs: Processos oxidativos avançados

R: Rodamina B

TiO₂: Dióxido de titânio

US: Ultrassom

UV: Radiação ultravioleta

UVC: Radiação ultravioleta do tipo C

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO ₂ (Adaptado de FERREIRA, 2005)	18
Figura 2. Representação da estrutura cristalina do TiO ₂ : rutilo (1), anatase (2) e brookita (3) (Adaptado de HEWER, T., 2006)	23
Figura 3. Fotos do reator de vidro usado nas reações de fotocatalise. Imagens obtidas por aparelho celular.....	37
Figura 4. Fluxograma da reação da rodamina.	37
Figura 5. Espectro de absorbância UV-Vis da Rodamina B.	44
Figura 6. Difratomogramas experimental das formas cristalinas do TiO ₂ (a) rutilo, (b) anatase, (c) brookita, comparado com o difratograma da ficha catalográfica do software Search-Match.	46
Figura 7. Estudo comparativo da eficiência catalítica das formas cristalinas de TiO ₂ na degradação de Rodamina B.....	48
Figura 8. Curva de decaimento da concentração da Rodamina B sob efeito da concentração de brookita em função do tempo de reação.	49
Figura 9. Curva de decaimento da concentração da Rodamina B sob efeito da luz UV e luz visível em sua degradação em função do tempo de reação.....	50
Figura 10. Efeito da inibição na degradação da Rodamina B pela adição de catalase	51
Figura 11. Efeito da inibição na degradação da Rodamina B a partir da adição de álcool etílico 100% e KI.....	52
Figura 12. Efeito da inibição na degradação da Rodamina B a partir da adição de DMSO.	53

Figura 13. Efeito da inibição na degradação da Rodamina B a partir da adição de N ₂	54
Figura 14. Rodamina B restante após 2,5 h de irradiação UV e efeito de supressores de EROs.	55
Figura 15. Espectro de UV-Vis do ácido salicílico após a reação de fotocatalise mediada por TiO ₂	56
Figura 16. Efeito da inibição na degradação do ácido salicílico na ausência de TiO ₂	57
Figura 17. Efeito da inibição na degradação do ácido salicílico na ausência de luz	58
Figura 18. Efeito da inibição na degradação do ácido salicílico a partir da adição de N ₂	59
Figura 19. Cromatograma do ácido salicílico após a reação de fotocatalise mediada por TiO ₂	60
Figura 20. Cromatograma do ácido salicílico após a reação com reagente de Fenton...	62
Figura 21. Curva de decaimento da concentração do ácido salicílico em função do tempo de reação....	62
Figura 22. Curva de decaimento da concentração do ácido salicílico em função do tempo de reação....	63
Figura 23. Fórmula estrutural do ácido salicílico (a), ácido benzóico (b) e ácido protocatecúico (c).....	64
Figura 24. Curva de decaimento da concentração do ácido salicílico, ácido benzóico e ácido protocatecuico em função do tempo de reação....	65

Figura 25. Espectro de UV-Vis do ácido benzóico (A), ácido protocatecuico (B) e ácido salicílico (C) após a reação de fotocatalise mediada por TiO ₂	66
Figura 26 Cromatograma do ácido protocatecuico após a reação de fotocatalise mediada por TiO ₂	67
Figura 27. Cromatograma do ácido salicílico após a reação de fotocatalise mediada por TiO ₂	68
Figura 28. Cromatograma do ácido benzóico após a reação de fotocatalise mediada por TiO ₂	68
Figura 29. Fórmula estrutural do anisol (a), acetofenona (b) e nitrobenzeno (c)....	69
Figura 30. Curva de decaimento da concentração do anisol, acetofenona e nitrobenzeno em função do tempo de reação.....	70
Figura 31. Espectro de UV-Vis da acetofenona (A) e nitrobenzeno (B) e anisol (C) após a reação de fotocatalise mediada por TiO ₂	71
Figura 32. Cromatograma do anisol após a reação de fotocatalise mediada por TiO ₂	72
Figura 33. Cromatograma da acetofenona após a reação de fotocatalise mediada por TiO ₂	74
Figura 34. Cromatograma da acetofenona, nos tempos de reação 0 horas (A), 1:30 hora (B) e 3 horas (C)	75
Figura 35. Cromatograma do nitrobenzeno após a reação de fotocatalise mediada por TiO ₂	76
Figura 36. Fórmula estrutural do cetoprofeno (a) e paracetamol (b)....	77
Figura 37. Curva de decaimento da concentração cetoprofeno na presença e na ausência de TiO ₂ em função do tempo de reação.	78

Figura 38. Espectro de UV-Vis do cetoprofeno após a reação de fotocatalise mediada por TiO ₂	79
Figura 39. Espectro de UV-Vis do cetoprofeno após a reação de fotocatalise sem o uso de TiO ₂	80
Figura 40. Espectro de UV-Vis do cetoprofeno após a reação de fotocatalise com o uso do filtro de bloqueio de luz.	80
Figura 41. Espectro de UV-Vis do paracetamol após a reação de fotocatalise mediada por TiO ₂	82
Figura 42. Espectro de UV-Vis do paracetamol após a reação de fotocatalise sem o uso de TiO ₂	82
Figura 43. Curva de decaimento da concentração do paracetamol na presença e ausência de TiO ₂ em função do tempo de reação....	83
Figura 44. Espectro de UV-Vis do paracetamol após a reação de fotocatalise mediada por ZnO.....	84
Figura 45. Curva de decaimento da concentração do ácido salicílico e paracetamol mediante reações na ausência e presença de TiO ₂ e ZnO em função do tempo de reação.....	84
Figura 46. Fórmula estrutural do 4-aminofenol.....	85
Figura 47. Espectro de UV-Vis da reação de fotocatalise mediada por TiO ₂ da rodamina com o 4-aminofenol.	86
Figura 48. Curva de decaimento da concentração da rodamina na presença de 4-aminofenol em função do tempo de reação em diferentes concentrações	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidade de medicamentos consumida e nº de pacientes tratados no mês de março de 2016 no Hospital das Clínicas da Unesp – Botucatu.....	5
Tabela 2. Sistemas típicos de POAs. (Adaptado de HUANG et al, 1993).	14
Tabela 3. Resumo dos grupos ativadores/desativadores frente às reações de substituição eletrofílica em aromáticos (Adaptado de BRONDANI, 2017)	31
Tabela 4. Relação dos reagentes utilizados	33

1. INTRODUÇÃO

Na sociedade moderna a contaminação do meio ambiente foi identificada como um dos principais problemas ambientais. O descarte de efluentes farmacêuticos contribui consideravelmente para essa contaminação. O uso de medicamentos é uma prática muito comum pela população mundial e a automedicação se torna cada vez maior, principalmente pelo fácil acesso a alguns medicamentos (NASCIUTTI, 2012).

Os medicamentos chegam até as águas residuais pelo descarte indevido dos mesmos, pela excreção do medicamento não metabolizado pelo organismo, seja humano ou animal e também pelas indústrias farmacêuticas que não possuem um sistema efetivo de controle de resíduos (LARABIE; HOUDE; GAGNON, 2017). As estações de tratamento de esgoto (ETEs) muitas vezes não possuem suporte adequado para a descontaminação e degradação dos efluentes a partir de métodos convencionais (BRANDT, 2013).

Existe uma preocupação mundial a respeito do volume de efluentes farmacêuticos persistentes ao meio ambiente e pela sua atividade biológica, sendo capaz de modificar ambientes aquáticos, deixando de ser propícios a animais que ali vivem. Por consequência, há um grande avanço em pesquisas de novas técnicas para tentar minimizar esses efeitos, degradando os efluentes orgânicos (OLIVEIRA, 2013).

Entre esses novos processos que vêm sendo desenvolvidos, um deles vêm chamando a atenção da comunidade científica, são os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs). Eles se caracterizam por serem mais sustentáveis em longo prazo e por conseguirem degradar e mineralizar uma

grande classe de compostos orgânicos. Os POAs são definidos como sendo os processos capazes de gerar radicais hidroxila (HO^\bullet) em quantidade suficiente para a degradação dos efluentes. A geração dos HO^\bullet pode acontecer a partir de agentes oxidantes, como H_2O_2 e O_3 , a partir da reação de Fenton e também pela irradiação de semicondutores (MELO, 2010). HO^\bullet é uma espécie altamente reativa, pouco seletivo e ataca uma grande classe de compostos orgânicos. O mecanismo de ação do HO^\bullet pode ser a partir da adição radicalar eletrofílica, uma vez que o HO^\bullet atuam como excelentes eletrófilos em reações de substituição eletrofílica e também a partir da reação de abstração de prótons, evidenciando o alto caráter oxidante dos HO^\bullet (ARAÚJO et al., 2016).

Destaca-se entre os POAs a fotocatalise heterogênea, que consiste em uma foto reação catalisada por um material semicondutor, onde o mais empregado vem sendo o dióxido de titânio (TiO_2). A fotocatalise mediada por TiO_2 é capaz de degradar uma variedade de compostos orgânicos tóxicos e sua principal vantagem frente a outras técnicas é a não geração de subprodutos carcinogênicos (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017).

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito da susceptibilidade à oxidação e ao ataque eletrofílico de compostos orgânicos e alguns fármacos, quando submetidos a reações de fotocatalise mediadas por TiO_2 .

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Fármacos e o meio ambiente

No início do século XIX, a maioria dos medicamentos conhecidos eram remédios de origem natural, cuja estrutura química, natureza e propriedades eram desconhecidas. A terapêutica humana evoluiu muito lentamente ao longo dos séculos e na maioria das vezes com registros imprecisos e incompletos (MELO; RIBEIRO; STORPIRTIS, 2006). A introdução de novos fármacos, como sulfas, esteroides, antibióticos, antiespasmódicos, entre outros, aconteceu no período de 1945 até 1965, trazendo à população a possibilidade de tratamento e cura de doenças que até então eram fatais, principalmente as doenças contagiosas. Essa época, onde incontáveis fármacos foram obtidos por diferentes processos tecnológicos, como síntese química, extração, etc. ficou conhecida como a “idade dourada das descobertas” (MORETTO; BRANDÃO, 2016). A evolução na descoberta de novos medicamentos se estende até os dias de hoje e alguns compostos e remédios descobertos no período de 1945 à 1980, onde a biotecnologia teve início, ainda estão sendo usados pela população mundial (MORETTO; BRANDÃO, 2016). Com o aparecimento de novas doenças, se faz ainda mais necessário o surgimento de novos medicamentos e a comercialização deles seja para terapias em humanos ou em animais (NASCIUTTI, 2012).

Em 2002 havia cerca de 11 milhões de substâncias químicas conhecidas, dentre elas, mais de 4.000 são produtos farmacêuticos utilizados em cerca de 10.000 especialidades diferentes (GIGER, 2002). O Brasil é o oitavo maior consumidor mundial de medicamentos e o quinto maior produtor de medicamentos, contendo em seu setor farmacêutico, 628 laboratórios, 1500

distribuidoras e 52.450 farmácias, que comercializam cerca de 5.300 marcas diferentes de medicamentos e 1.400 princípios ativos, segundo dados fornecidos em 2003 pela LAFIS, empresa de pesquisa e consultoria na área farmacêutica (COHEN, 2004).

O uso de medicamentos pela população nem sempre está relacionada à orientação médica. Tem se tornado muito comum a prática da automedicação (MELO; RIBEIRO; STORPIRTIS, 2006). A automedicação é uma forma de cuidados pessoais e evidências mostraram que é a forma mais comum de resposta a alguns sintomas (AQUINO, 2010). Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) a automedicação é um hábito muito comum, não apenas no Brasil, mas também em outros países e pode causar sérios problemas à saúde, que aparentemente não preocupam a população (CARDOSO, 2013) e o fácil acesso aos medicamentos faz com que a automedicação aumente cada vez mais (SOUSA; SILVA; S. NETO, 2008). No Brasil, 35% dos medicamentos podem ser adquiridos sem prescrição médica (AQUINO; BARROS; SILVA, 2010). Enfermidades iatrogênicas, ou seja, enfermidades com origem em complicações resultantes de um tratamento médico e o mascaramento de doenças evolutivas são dois dos principais problemas observados com a automedicação (AQUINO; BARROS; SILVA, 2010; TAVARES, 2007). A automedicação pode ainda provocar interações medicamentosas de grande importância com outros tratamentos feitos previamente, também pode produzir efeitos secundários e riscos inaceitáveis do ponto de vista terapêutico (CARDOSO, 2013). Em uma pesquisa realizada em 2010 em Recife, foi constatado que 65,5% das pessoas entrevistadas fizeram uso de medicamentos nos quinze dias que antecederam a pesquisa e que 57,7% dessas pessoas se

automedicaram (AQUINO; BARROS; SILVA, 2010). Apresenta-se ainda o estudo realizado por Lima et al. (2015), que constatou que os medicamentos mais comuns na automedicação foram os antigripais, analgésicos, anti-inflamatórios, anticoncepcionais orais e anti-hipertensivos (LIMA et al., 2015).

Para o desenvolvimento e justificativa desta dissertação realizou-se uma entrevista com o farmacêutico Adriano dos Santos, responsável pela farmácia do Hospital das Clínicas da Unesp – Campus Botucatu, na cidade de Rubião Junior, estado de São Paulo. O profissional indicou os três principais medicamentos utilizados por pacientes internados no mês de março de 2016. Os medicamentos mais usados foram o analgésico dipirona, o anti-inflamatório cetoprofeno e o analgésico controlado tramal (opiáceo). A Tabela 1 mostra a quantidade de cada fármaco consumido pelos pacientes.

Tabela 1. Quantidade de medicamentos consumida e nº de pacientes tratados no mês de março de 2016 no Hospital das Clínicas da Unesp – Botucatu.

Medicamento	Quantidade	Nº de pacientes tratados
Dipirona®	2.000 ampolas de 100 mg cada	Aproximadamente 710
Cetoprofeno®	2.800 ampolas de 100 mg cada	Aproximadamente 680
Tramal®	2.500 ampolas de 100 mg cada	Aproximadamente 360

Alguns medicamentos são descartados ou excretados pelo nosso organismo após serem metabolizados e quando os medicamentos atingem a data de validade são descartados, muitas vezes, de maneira inapropriada, pois

a maioria da população não tem conhecimento de como esse descarte deve ser feito (SILVEIRA, 2014). Em 2012 foi calculada a geração média per capita de resíduos domiciliares em São Paulo e constatou-se que são 1,1 quilos de resíduos descartados por habitante por dia (PAULA, 2014).

Segundo uma pesquisa realizada em 2015 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), pelo Programa das Nações Unidas para o desenvolvimento (PNUD) e pelo Conselho Federal de Farmácia, a projeção estimada é de que até 2018 as cidades brasileiras sejam capazes de gerar em torno de 5,8 mil toneladas de resíduos de fármacos, sendo proporcional ao consumo total de medicamentos, que cresce consideravelmente ano a ano (PACHECO, 2017).

No Brasil enfrenta-se a realidade de que a descarga de resíduos não é monitorada. Segundo dados da CETESB, as regiões mais industrializadas do país, principalmente o estado de São Paulo, é onde mais se gera resíduos. Dentre estes, 51% dos resíduos domiciliares são de caráter orgânico. E entre estes, os produtos farmacêuticos são considerados os principais poluentes e a sua presença em efluentes residuais juntamente com seu impacto ambiental no ecossistema aquático se tornam cada vez mais preocupantes (LARABIE; HOUDE; GAGNON, 2017).

Pesquisas recentes indicam que esse problema ambiental se estende mundialmente. Foi detectada a presença de resíduos farmacêuticos, como antibióticos, anti-inflamatórios, bloqueadores, antipsicóticos, anticonvulsivantes e hormônios em águas superficiais em algumas cidades, principalmente nos países como Canadá, EUA e África do Sul. Dentre as classes de produtos

farmacêuticos, aquelas que merecem uma atenção especial são os antibióticos, e os estrogênios (LARABIE; HOUDE; GAGNON, 2017).

Muitas bactérias apresentam-se resistentes no meio ambiente perante alguns antibióticos e por conta disso, essas classes de medicamentos têm sido amplamente discutidas na literatura (BILA, 2003; DEZOTTI et al., 1998). Essas bactérias resistentes representam sérias ameaças ao ecossistema, pois a partir delas podem ser gerados também genes resistentes à antibiótico (CHENG et al., 2017). Os estrogênios também são considerados uma ameaça ao meio ambiente, de forma análoga aos antibióticos, e pelo seu potencial de afetar de forma agressiva e adversa o sistema reprodutivo de organismos aquáticos, como por exemplo, a feminização de alguns peixes machos presentes em rios e lagos que foram contaminados com o descarte dos efluentes farmacológicos que passaram pelas ETEs. (BILA, 2003; DEZOTTI et al., 1998).

Todos os produtos farmacêuticos são desenvolvidos para serem persistentes, mantendo suas propriedades químicas o suficiente para servir a um propósito terapêutico. Em alguns de seus estudos, Mulroy (2005) constatou que de 50 a 90% da dosagem de um fármaco são excretados sem alterações em suas propriedades iniciais e persistem no meio ambiente e nos esgotos domésticos após a sua administração e muitas vezes, não conseguem ser totalmente removidos e degradados nas ETEs, resistindo a vários processos de tratamento de água (MULROY, 2005).

Em consequência do grande uso de produtos farmacêuticos, tem se tornado cada vez mais comum, na sociedade moderna, o descarte desses produtos consumidos pelos seres humanos em ambientes aquáticos, mesmo que indiretamente. Esse descarte acarreta na destruição da fauna e flora dos

ambientes. A conscientização para esse problema tem crescido consideravelmente e por conta disso, novas normas e legislações ainda mais restritas têm sido elaboradas a fim de minimizar o impacto ambiental (MECHI; SANCHES, 2010).

Os efeitos causados pela exposição de diferentes organismos no meio ambiente, oriundos da contaminação por efluentes farmacêuticos são relatados na literatura há décadas, porém os primeiros estudos mais intensivos acerca desse assunto começaram a ser feitos no fim dos anos 1970 por Garrison e colaboradores em 1976 e por Hignite e Azarnoff em 1977, principalmente em países europeus e nos EUA. (HIGNITE & AZARNOFF, 1977; BRANDT, 2013).

Para os organismos aquáticos, as vias de absorção a esses medicamentos são múltiplas e desta forma eles são expostos cronicamente a essas drogas, como por exemplo, na absorção a partir das brânquias dos peixes, que permitem a passagem direta desses produtos para a corrente sanguínea, de forma a ignorar o sistema digestivo desse animal. Isso sugere que é possível encontrar os produtos farmacêuticos residuais em sua forma original e ativa no sangue dos peixes. A absorção desses medicamentos varia de acordo com as propriedades físico-químicas da água, como pH, que pode afetar a biodisponibilidade dos produtos (LARABIE; HOUDE; GAGNON, 2017).

Sabe-se que 33% da produção mundial de substâncias químicas vêm de indústrias farmacêuticas, e a partir da distribuição desses medicamentos, sabe-se que 65% dessa quantidade de produtos químicos são obtidos à partir de sínteses em laboratórios, 25% obtidos à partir de plantas e 10% à partir de micro-organismos e animais (COHEN, 2004). Contudo, as indústrias farmacêuticas, apesar de possuírem tecnologia para minimizar a geração de resíduos durante

o processo de preparo desses medicamentos, deixam a desejar no quesito de lavagem e limpeza de equipamentos que geram efluentes líquidos que necessitarão de um tratamento adequado e efetivo e desta forma, contribuem mesmo que indiretamente com a contaminação de águas residuais (ROCHA, 2012).

O acúmulo de medicamentos pode ser relacionado também com a prática da pecuária, considerando que as enfermidades dos animais são tratadas na maioria das vezes por antibióticos e hormônios e de forma análoga aos seres humanos, muitas vezes não conseguem metabolizar todo o medicamento e esses são excretados através de suas fezes e urinas em formas inalteradas ou como metabólitos. Os medicamentos excretados também têm como destino as águas residuais. A quantidade de medicamento excretado pelos animais pode chegar em até 90% do medicamento administrado. (MASSÉ et al., 2014). Um levantamento apontou que 29,9 milhões de libras em antibióticos foram comprados e administrados em animais de fazenda, nos EUA, onde aproximadamente 88% dos porcos em crescimento recebem antibióticos em sua alimentação para prevenir algumas doenças e acelerar o seu crescimento (VYMAZAL, 2013; LEAVEY-ROBACK et al., 2016).

As ETEs normalmente empregam tratamentos com processos biológicos como a principal tecnologia na degradação dos medicamentos presentes nas águas residuais; podendo eventualmente fazer uso também de algumas técnicas complementares durante o tratamento. Assim, a maioria das ETEs não são projetadas para a total degradação dos efluentes farmacêuticos e sim para a redução da carga de poluentes orgânicos, bem com nutrientes e microrganismos patogênicos (BRANDT, 2013).

Todavia, as ETEs tentam minimizar o impacto causado pela poluição dos efluentes farmacêuticos, analisando e estudando cada composto individualmente, visto que suas características físico-químicas interferem no tipo de tratamento que será realizado. Por exemplo, compostos polares tendem a ficar dissolvidos em água, favorecendo a sua entrada no ambiente aquático. Por outro lado, compostos pouco polares, são removidos por adsorção no lodo (MELO et al., 2009; CARBALLA et al., 2005). Mesmo em meio a tanta preocupação acerca da poluição pelos efluentes farmacêuticos, as pesquisas a respeito dos parâmetros operacionais e físico-químicos para a sua remoção são raras na comunidade científica (BRANDT, 2013).

Ainda existem outras fontes de poluição que podem contribuir com a contaminação de efluentes farmacêuticos em águas residuais, tais como a agricultura, a partir dos sedimentos que chegam às águas residuais (HIRSCH et al., 1998) e também o esterco, devido ao seu uso como fertilizante, que desta forma, contamina o solo e conseqüentemente, as águas do subsolo e superficiais próximas, bem como alguns medicamentos usados em indústrias alimentícias como aditivos químicos que promovem o crescimento de animais. (DEZOTTI, et al. 1998).

Além dos medicamentos utilizados para o tratamento de enfermidades, a contaminação de águas residuais se dá também, a partir de medicamentos que são descartados incorretamente no lixo comum, por exemplo, por perderem o prazo de validade, deixando de ser administrados.

A preocupação ambiental não se dá apenas pelo elevado volume de produção de um determinado composto farmacêutico, mas sim pela sua persistência no ambiente e pela sua atividade biológica crítica, resultando na

elevada toxicidade e no potencial para gerar efeitos nos processos biológicos chave, como é o caso da reprodução. Segundo Filho (2007), para além da persistência dos fármacos no ambiente, outro problema resulta destes terem sido produzidos para desencadear efeitos fisiológicos específicos, tornando-os mais susceptíveis a impactos advindos da presença destes compostos no meio hídrico. Embora a concentração de alguns fármacos seja baixa, a sua combinação poderá ter efeitos pronunciados devido ao mecanismo de ação sinérgica (OLIVEIRA, 2013).

O avanço das pesquisas se deu pelo desenvolvimento de novas técnicas analíticas como a cromatografia líquida acoplada à espectroscopia de massas que permitiu o monitoramento e em algumas vezes, a elucidação dessas substâncias em suas baixas concentrações detectadas no meio ambiente (VIRKUTYTE, 2010).

2.2. Processos Oxidativos Avançados

Uma vez que o consumo de medicamentos vem aumentando consideravelmente, principalmente àqueles ministrados à partir da automedicação, a necessidade no desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes farmacêuticos que garantam um baixo nível de contaminantes também aumentou (PEIXOTO et al., 2008). Entre esses novos processos que estão sendo desenvolvidos, um deles tem se destacado entre os demais e está atraindo grande interesse pela comunidade científica, por ser mais sustentável em longo prazo e por conseguir degradar e mineralizar uma grande classe de compostos orgânicos, sem as limitações encontradas nos

convencionais processos, são os denominados Processos Oxidativos Avançados (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; PEIXOTO et al., 2008).

Para HIGARASHI et al., os POAs são definidos como aqueles capazes de gerar HO• em quantidades suficientes para a degradação dos compostos poluentes. Esses processos podem utilizar ou não a radiação UV e podem ser homogêneos ou heterogêneos (MELO, 2010; HIGARASHI et al., 2000). Os processos que utilizam catalisadores no estado sólido são chamados de heterogêneos, pois apresentam mais de uma fase no meio reacional, enquanto que os demais são chamados de homogêneos, pois apresentam uma única fase no meio reacional (BUTH, 2009). Os POAs trazem algumas vantagens, tais como (BUTH, 2009; MORAIS, 2005):

- São capazes de transformar produtos refratários e tóxicos em compostos biodegradáveis;
- Introduzem importantes modificações químicas no substrato, na maioria das vezes induzindo a completa mineralização;
- Podem ser usados em conjunto com outros processos de pré e pós-tratamentos;
- Consomem menos energia, diminuindo assim, os custos de operação.
- Podem ser usados no tratamento de contaminantes com baixas concentrações, na ordem de ppb;
- Possuem forte poder oxidante, com elevadas taxas de reação, mineralizando o poluente rapidamente, podendo não ter formação de subprodutos;

- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada.

A geração do HO• é o passo fundamental para que os POAs sejam eficientes, pois o poder oxidativo do processo está diretamente interligado com a eficiência da geração dos mesmos (MELO, 2010). Os HO• são espécies químicas altamente reativas, possuem curto tempo de meia-vida, são pouco seletivos e atacam extraordinariamente a maioria dos compostos orgânicos (ANDREOZZI, CAPRIO, INSOLA, 1999). Suas constantes cinéticas são da ordem de 10^6 a $10^9 \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$. A sua capacidade de oxidação se dá pelo elevado potencial de redução ($E^0 = 2,8\text{V}$). Por conta da alta reatividade eles podem provocar a total mineralização de compostos orgânicos, convertendo-os em CO_2 e água (SILVA; OLIVEIRA; NOGUEIRA, 2004; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; PEIXOTO et al., 2008). Os fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de redução do HO•, combinado com os fatores cinéticos, como a elevada velocidade das reações radicalares atribuem a grande eficiência dos POAs (MORAIS, 2005).

A geração de HO• pode acontecer através de agentes oxidantes, tais como H_2O_2 e O_3 , pela decomposição catalítica de H_2O_2 , conhecida como reação de Fenton e a partir da irradiação de materiais semicondutores, principalmente o TiO_2 (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). O HO• pode oxidar compostos inorgânicos e orgânicos por intermédio de dois mecanismos, tais como adição radicalar eletrofílica (Equação 1) ou abstração de prótons (Equação 2), onde M: íon inorgânico; $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$: hidrocarboneto olefínico), R-H: hidrocarboneto alifático ou aromático; (HEWER, 2006).



Os HO• atuam também como excelentes eletrófilos em reações orgânicas, sendo capaz de degradar a maioria dos compostos orgânicos, sua ação eletrolítica tem o mecanismo como mostra a Equação 1 (HEWER, 2006). Dentre todos os POAs, o que determina a escolha adequada do processo, tendo como base a situação/efluente que será analisado, são os diferentes e possíveis caminhos para a geração do HO• (ANDREOZZI et al., 1999; BUTH, 2009). Abaixo são listados os POAs que possuem maior aplicação e estudo (Tabela 2).

Tabela 2. Sistemas típicos de POAs. (Adaptado de HUANG et al, 1993).

	Sistemas homogêneos	Sistemas heterogêneos
Com irradiação	US UV/US H ₂ O ₂ /US H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fe ³⁺) /UV (FotoFenton) UV (Fotocatálise) O ₃ /UV (Ozonação Fitolítica)	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV TiO ₂ /O ₂ /UV (Fotocatálise)
Sem irradiação	O ₃ /OH ⁻ O ₃ /H ₂ O ₂ H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Reagente de Fenton)	Eletro-Fenton

Nas últimas décadas os POAs se tornaram destaques em pesquisas e desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes, apesar de possuírem algumas limitações, tais como o alto custo das fontes de energia, no desenvolvimento de novos materiais catalíticos de baixo custo e na construção de reatores em escala industrial. Todavia, os POAs são considerados como uma estratégia eficaz do ponto de vista técnico e ambiental para a degradação de efluentes farmacêuticos ou não em águas residuais (ARAÚJO et al., 2016).

2.3. Fotocatálise heterogênea

O termo de fotocatálise (fotoquímica + catálise) pode ser definido como a aceleração de uma foto reação pela presença de um catalisador. Esse processo utiliza fótons para desencadear reações catalisadas por sólidos semicondutores (DEZOTTI et al., 1998). A fotocatálise heterogênea originou-se na década de 1970, em que pesquisas sobre células foto eletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, com o intuito de transformar a energia solar em energia química (MORAIS, 2005). Fujishima e Honda descreveram, em 1972, a oxidação da água a partir do TiO_2 , em suspensão, onde o mesmo foi irradiado em uma célula foto eletroquímica no qual gerou oxigênio e hidrogênio (BUTH, 2009). Dessa época em diante muitas outras pesquisas foram realizadas acerca do entendimento dos processos fotocatalíticos que envolvem a oxidação da água e de outros íons inorgânicos, uma vez que espécies semicondutoras sofriam irradiação por luz. Para a fotocatálise é interessante o uso de semicondutores no estado sólido, em

que os átomos constituem uma rede tridimensional infinita (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017).

Pruden e Oliis realizaram dois trabalhos onde demonstraram a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno em íons inorgânicos durante a reação sob efeito da luz em suspensões de TiO_2 . A partir desses trabalhos, a fotocatalise passou a ser explorada como possibilidade de uso na descontaminação de soluções e vem chamando a atenção de diversos grupos de pesquisas mundiais devido à sua potencialidade em diversas aplicações como método de degradação de poluentes (PRUDEN e OLLIS, 1983; adaptado de LOPES, 2009).

Algumas características, tais como o processamento da reação à temperatura ambiente, a completa oxidação das substâncias à CO_2 , a total obtenção do oxigênio necessário para a reação a partir da atmosfera, o uso de catalisador barato, inócuo e reutilizável, entre outras, fazem da fotocatalise heterogênea um processo interessante no tratamento de efluentes (CIEMAT, 2005, adaptado de FERREIRA, 2005).

A escolha do catalisador semiconductor deve ser analisada e levada em consideração, principalmente pelo fato dos custos envolvidos no processo e também a eficiência de cada catalisador. Alguns semicondutores como TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica. O TiO_2 é o semiconductor mais viável para a fotocatalise, pois é inerte, de baixo custo e atóxico, seguido do ZnO , quando este é aplicado em meio básico, pois apresenta aumento de solubilidade em sistemas com soluções ácidas (MORAIS, 2005).

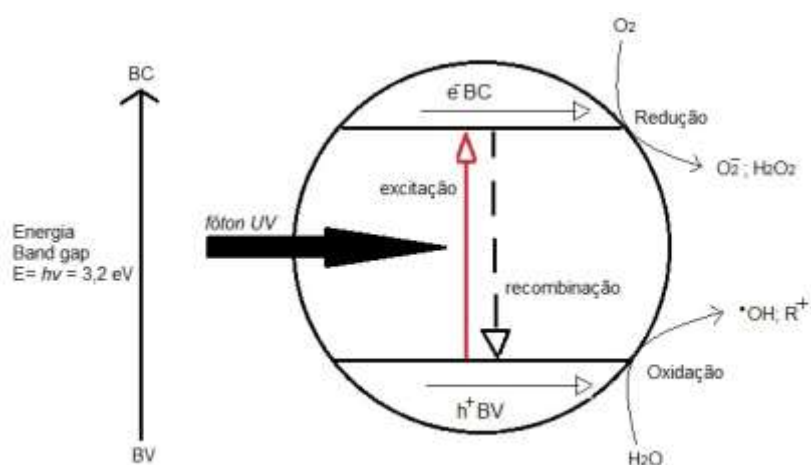
O princípio básico de funcionamento da fotocatalise heterogênea pode ser resumido como a ativação por irradiação de um foto catalisador, como o TiO_2 , por luz solar ou UV-C. Essa irradiação promove os elétrons do semicondutor a um estado eletronicamente mais excitado, onde deve haver absorção de energia do fóton maior ou igual à energia do “band gap” e por consequência um elétron localizado na banda de valência (BV) passa a banda de condução (BC) gerando um par de elétron-lacuna (e^- / h^+) (Equação 3) (MELO et al., 2009; FERREIRA, 2005; MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017).



As lacunas formadas mostram potenciais bastante positivos, em torno de +2,0 a +3,5 V, onde são medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH do processo. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais HO^\bullet à partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. Uma vez que, a maioria dos materiais semicondutores é constituída por sólidos cristalinos nanométricos, as cargas geradas pelo par e^- / h^+ podem migrar para a superfície da partícula e produzir sítios oxidantes e redutores, onde a efetividade de todo o sistema reacional está diretamente ligada às possíveis recombinações entre elas. (ZIOLLI E JARDIM, 1998; MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017).

Para se avaliar a eficiência da fotocatalise, é preciso observar a competição entre o processo em que o elétron é removido da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par e^- / h^+ (NOGUEIRA; JARDIM,

1998). A Figura 1 mostra o mecanismo simplificado e representativo para foto ativação do semicondutor TiO_2 .



e^-_{BC} : elétron gerado na banda de condução

h^+_{BV} : lacuna gerada na banda de valência

R: substrato

Figura 1. Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO_2 Adaptado de FERREIRA, 2005.

A partir do processo de fotocatalise do TiO_2 , formam-se as denominadas espécies reativas de oxigênio (EROs). Todas as espécies estão presentes e sua participação nas reações depende de alguns fatores, podendo ser mais ou menos efetivas. As espécies formadas são: radical ânion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e HO^\bullet como sugerem as equações a seguir (DANIEL *et al.*, 2001; TEIXEIRA; JARDIM, 2004, adaptado de FERREIRA, 2005):

Formação do radical ânion superóxido:



Formação do peróxido de hidrogênio:



Formação do radical hidroxila:

Reação entre a lacuna foto gerada e a água adsorvida:



Reação entre a lacuna foto gerada e os grupos OH⁻ na superfície da partícula do TiO₂:



Quando há a formação de radical hidroxila, existem algumas possibilidades de reações entre esse radical e o substrato na superfície do catalisador, tais como: o ataque do radical a uma molécula adjacente que esteja adsorvida, o que é considerado como o primeiro passo no mecanismo oxidativo, a difusão a partir do catalisador e a posterior reação com a molécula em solução ou a liberação da superfície do material semiconductor para a solução como um

radical livre. Essa última possibilidade mencionada, pode promover a total mineralização no radical ânion superóxido, promovendo a formação adicional de radical hidroxila (ZIOELLI E JARDIM, 1998).

Uma vez que a recombinação de cargas for evitada após ocorrer a fotoativação na superfície catalítica, a reação de fotocatalise pode seguir dois mecanismos, considerados distintos, denominados de fotocatalise direta e fotocatalise indireta. No mecanismo de fotocatalise direta, a degradação da espécie orgânica acontece na superfície do catalisador, a partir das cargas geradas que estão envolvidas, enquanto que, no mecanismo dito indireto, a degradação é obtida através do HO• formado na superfície catalítica (BUTH, 2009).

Mesmo não tendo as informações necessárias para evidenciar quais são as condições que o substrato e o meio reacional devem possuir para favorecer um ou o outro mecanismo, estudos apontam que o mecanismo indireto se sobressai ao direto, devido à alta concentração de moléculas de água que estão presentes e adsorvidos na superfície do semicondutor, o que gera um maior número de radicais hidroxila disponíveis para serem utilizados durante o processo de reação da fotocatalise. Todavia, se há grande concentração de moléculas orgânicas sobre a superfície do catalisador, o mecanismo direto é favorecido (CHEN et al., 1999; PERA-TITUS et al., 2004).

A fotocatalise heterogênea associada ao uso do TiO₂ é responsável por degradar uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos, como os alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes e alguns contaminantes inorgânicos como

HCN e H₂S, sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A fotocatalise está associada a diversas aplicações, como na degradação de corantes usados em indústrias de cosméticos (MORAES, 2010) e nas indústrias de processamento de couro (TERAN, 2014). Outra aplicação importante da fotocatalise heterogênea é a desinfecção de água de abastecimento e de esgoto sanitário, operações importantes para o controle de doenças de veiculação hídrica. A grande vantagem dessa aplicação é de não gerar subprodutos carcinogênicos tais como trihalometanos, como pode acontecer nas reações de cloração (FERREIRA, 2005).

2.4. TiO₂: Propriedades e aplicações

O dióxido de titânio ou titânia (TiO₂) é um óxido semicondutor bastante estudado devido a suas características físico-químicas, tais como sua estabilidade, a fácil obtenção, baixo custo na sua síntese, ser inerte e não apresentar riscos ao meio ambiente e aos seres humanos. Uma das suas aplicações é como semicondutor nas reações de fotocatalise heterogênea. Um material semicondutor é considerado ideal quando se apresenta inerte biológica e quimicamente, quando é estável, quando não representa riscos ao meio ambiente e aos seres humanos, de fácil obtenção e utilização, etc. (GOGATE e PANDIT, 2004; LOPES, 2009). O TiO₂ está próximo de ser um foto catalisador ideal pois apresenta um custo de produção baixo, é altamente estável quimicamente e as lacunas foto geradas são altamente oxidantes, além do mais, devido aos fatores mencionados acima vem sendo o material mais empregado

para a degradação de compostos orgânicos e efluentes farmacêuticos presentes em águas residuais (SANTOS, 2012).

O TiO_2 apresenta-se como um sólido branco à temperatura ambiente, possui ponto de fusão igual a 1800°C , atua como um excelente pigmento para tintas de cor branca, possui alta absorção ultravioleta e alta estabilidade e possui boas propriedades dielétricas (HOSSEINI et al., 2007). Pode ser usado ainda como corante alimentício, na fabricação de filtros solares, pasta de dentes e em outras aplicações onde se faz necessário a presença da cor branca (PEREIRA et al., 2014). O TiO_2 é encontrado na natureza em três formas cristalinas: anatase, rutilo e brookita, podendo ser sintetizado em laboratório através de diferentes métodos e comercialmente pode ser obtido a baixo custo, pelo fabricante Evonik-Degussa (com nome comercial Aerosil® P-25), que apresenta formulação de 80% em anatase e 20% em rutilo, se tornando o fabricante mais comumente usados.

No TiO_2 , cada átomo de titânio está rodeado por 6 átomos de oxigênio e cada um dos átomos de oxigênio está rodeado por 3 átomos de titânio, desta forma, cada íon de titânio é envolvido por um octaedro distorcido de oxigênio. As estruturas da anatase e rutilo diferenciam-se pelas distorções de seus octaedros e pela disposição dos mesmos. No caso do rutilo, cada octaedro está em contato com outros dez octaedros vizinhos, enquanto que para anatase, cada octaedro está em contato com oito vizinhos, devido à disposição dos átomos em ziguezague na estrutura da anatase. A estrutura do rutilo consiste em um empacotamento cúbico de corpo centrado distorcido de átomos de oxigênio (NC: Ti = 6 e O = 3), onde duas das seis ligações Ti-O são ligeiramente mais longas ($1,98 \text{ \AA}$) do que as outras quatro ligações na estrutura rutilo ($1,95 \text{ \AA}$) (FELTRIN

et al., 2013; SILVESTRI, 2015). A Figura 2 apresenta representativamente as formas cristalinas do TiO₂.

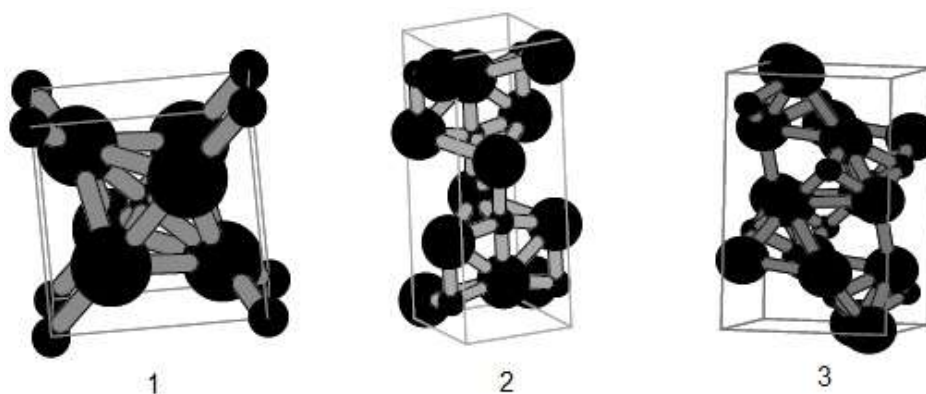


Figura 2. Representação da estrutura cristalina do TiO₂: rutilo (1), anatase (2) e brookita (3) Adaptado de HEWER, T., 2006.

O octaedro do rutilo não é regular, mostrando pequenas distorções ortorrômbicas, ao passo que na anatase o arranjo octaédrico é significativamente distorcido, com uma simetria menor que a ortorrômbica. A diferença entre as densidades (para o rutilo $d=4,250 \text{ g/cm}^3$ e para anatase $d=3,894 \text{ g/cm}^3$) e estruturas de bandas eletrônicas é ocasionada pelas diferenças estruturais encontradas nas formas cristalinas. A partir de cálculos termodinâmicos baseados em valores de calorimetria evidencia-se que a forma rutilo é a mais estável para o semicondutor, pois esta é capaz de absorver os raios que estão ligeiramente mais próximos à faixa de luz visível, e supostamente seria mais adequado para uso como foto catalisador se tornando assim, a forma mais favorável (HEWER, 2006; FELTRIN et al., 2013). Todavia a forma rutilo é considerada a forma menos fotoativa perante as reações de fotodegradação de compostos orgânicos, sendo que um dos possíveis motivos para tal é a sua baixa capacidade de adsorver O₂ em sua superfície, porém ainda não foi totalmente esclarecida a razão para isso (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). A anatase é a forma

preferencialmente usada, uma vez que possui maior foto atividade devido à alta área superficial, em torno de $50\text{m}^2/\text{g}$, possui partículas muito pequenas, na ordem de 30 nm e complexa microestrutura cristalina, obtida no processo de síntese, que favorece a separação de cargas inibindo a recombinação (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; FELTRIN et al., 2013). A forma anatase é formada em temperaturas menores que 600°C , favorecendo a formação de partículas com grande área superficial e grande densidade de sítios ativos (BUTH, 2009).

A forma anatase pode se transformar em rutilo de maneira irreversível quando submetida a elevadas temperaturas, porém essa transformação não é instantânea. A passagem da forma anatase para a forma rutilo é muito lenta a temperatura ambiente devido à sua alta estabilidade (FELTRIN et al., 2013). Tal conversão é muito estudada, pois este é um dos parâmetros mais críticos na aplicação do TiO_2 como foto catalisador, em catálises de modo geral e também como material cerâmico (SILVA, 2017). A entalpia de transformação da fase anatase para rutilo é relativamente baixa. Os mecanismos envolvidos nessa transformação, assim como as estratégias para inibi-la ou promovê-la vem sendo objeto de estudos, pois o desempenho do catalisador é dependente das concentrações relativas dessas fases (SANSIVIERO; FARIA, 2014). As duas formas apresentam desempenhos distintos por causa da diferença que existe em suas estruturas energéticas. Em ambas as estruturas, a posição da banda de valência é a mesma e as lacunas foto geradas se mostram com um potencial oxidativo suficiente. Todavia, a banda de condução é posicionada próxima do potencial redox do hidrogênio ($E^{0_{2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}}$), indicando que ambas as formas, anatase e rutilo são relativamente fracas em termos de potencial redutor (AMORIM, 2017). Sabe-se também que a forma anatase tem uma energia de

“band gap” de 3,23 eV, a qual corresponde ao comprimento de onda de 388nm, sendo maior que a forma rutilo 3,02 eV, equivalente à 413 nm, o que contribui para que a recombinação elétron/lacuna ocorra com maior frequência e probabilidade na forma rutilo, podendo ser essa a principal desvantagem da atividade fotocatalítica do rutilo em relação à anatase (BUTH, 2009; OLIVEIRA; SILVEIRA, 2011). O orbital $2p$ do oxigênio compõe a banda de valência, enquanto que o orbital $3d$ do titânio compõe a banda de condução do TiO_2 . Quando o rutilo e a anatase são irradiados com luz com comprimento de onda característico de cada forma, os elétrons da banda de valência são excitados à banda de condução, conseqüentemente as lacunas são geradas e elas correspondem ao número de elétrons que foram previamente excitados para a banda de condução (FUJISHIMA; ZHANG, 2006).

A fase brookita é complexa, tem um volume maior de células, onde a célula unitária é composta por 8 unidades de TiO_2 , além de ser difícil de ser sintetizada. A brookita apresenta estrutura ortorrômbica, é considerada uma forma metaestável e em temperaturas próximas de 750°C pode se converter na forma rutilo (FELTRIN et al., 2013). A fase brookita vem despertando maior interesse dentre os pesquisadores a partir de um estudo realizado com sua mistura com rutilo na utilização como foto catalisador efetivo e com desempenho superior ao P25 ao degradar o corante Rodamina B e o indicador alaranjado de metila. Além disso, através da engenharia de superfície, a brookita pode se tornar um composto oxidativo ou redutor, dependendo da superfície exposta (201) ou (210), respectivamente, adicionando a sua versatilidade como catalisador (HAGGERTY et al., 2017).

Independente do material a ser utilizado, a atividade catalítica é influenciada por diversos fatores, tais como: morfologia do cristal, área superficial da partícula, capacidade de adsorção e prevenção da combinação dos pares elétron/lacuna (SURI *et al.*, 1993). Existem algumas estratégias para melhorar a atividade fotocatalítica do TiO₂, como por exemplo a modificação da superfície e a dopagem com íons metálicos e substâncias capazes de transferir carga ao semicondutor (CANDAL, *et al.*, 2001). Vários estudos sobre a utilização da foto oxidação catalítica do TiO₂ foram realizados nas últimas décadas. Contudo, apesar de o TiO₂ ser considerado o semicondutor mais fotoativo, a recombinação elétron/lacuna é apontada como o principal limitante para o rendimento total do processo. Tendo em vista minimizar essa recombinação, algumas alternativas têm sido estudadas tal como a incorporação de metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

2.5. Efeito da luz

As reações de degradação são dependentes da intensidade luminosa (WEI; WAN, 1991). Em alguns estudos cinéticos verificou-se que a taxa de oxidação cresce com o aumento de uma intensidade de luz numa relação não linear (DAVIS; HUANG, 1989). De fato, a luz desenvolve um papel de extrema importância nas reações de fotocatalise heterogênea, pois é a partir da sua utilização e interação que o semicondutor é ativado, onde os elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução, a fim de gerar as espécies radiculares que irão promover a oxidação dos compostos (BRAGATTO, 2016).

A luz UV pode ser classificada como UV-A, compreendida no intervalo de 400 nm – 320 nm e é chamada também de “luz negra” ou onda longa, UV-B,

de 320 nm a 280 nm, também chamada de onda média, UV-C chamada de UV curta ou “germicida” e está compreendida no intervalo de 280 nm a 200 nm e UV-V, conhecida como UV vácuo, com comprimentos de ondas inferiores a 200 nm (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; TUBIY, 2005; PAZ, 2012).

O potencial do processo de degradação fotocatalítica mediado pela luz solar é comprovado, porém seu emprego em escala industrial exige maiores estudos para torná-lo competitivo com os demais métodos convencionais já estabelecidos no mercado (PARENT et al., 1996; FREUDENHAMMER et al., 1997; ZIOLLI E JARDIM, 1998; GOSWAMI et al., 2004). A maioria dos semicondutores mais frequentemente usados nas reações de fotocátalise apresenta um “band gap” na região do ultravioleta (100-400 nm), fazendo com que essa radiação se torne a mais comumente usada. Apesar da eficiência desse tipo de radiação, a sua utilização aumenta os custos com equipamentos e energia elétrica (AMORIM, 2017). A atmosfera da Terra bloqueia a maioria dos raios UV provenientes da luz solar e por conta disso, a sua geração se dá artificialmente a partir da utilização de lâmpadas germicidas (254 nm) ou lâmpadas fluorescentes de luz negra (300-370 nm) (AMORIM, 2017). LIBERATTI et al. (2014) demonstram em um de seus estudos que a luz solar apresentou resultados minimamente diferentes, cerca de 1%, quando comparados com a luz UV na descoloração do corante azul de metileno. A utilização da luz solar nessa aplicação se tornou mais viável por estar disponível sem nenhum custo (LIBERATTI et al., 2014).

2.6. Efeito da concentração de TiO₂

A concentração de TiO₂ também é um fator determinante na eficiência da fotocatalise (FRANCO, 2016). Quando o TiO₂ é usado em sistemas em suspensão, suas partículas estão espalhadas na solução, a resistência à transferência de massa entre os radicais hidroxila e os compostos orgânicos diminui e se necessário, pode-se aumentar a concentração de TiO₂ para que a taxa de foto mineralização também aumente, até atingir seu valor limitante. É importante não ultrapassar esse limite, uma vez que, o aumento da concentração de TiO₂ está relacionada com uma grande quantidade de material particulado em suspensão. Deixando a solução turva e impedindo a penetração da luz no interior do reator, o que bloqueia a passagem de luz, diminuindo a taxa de remoção e tornando assim, a fotocatalise mediada à luz inativa para a degradação dos efluentes (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). É recomendável que a quantidade experimental de TiO₂ seja determinada previamente, para evitar excesso de catalisador e assegurar a absorção total dos fótons (FRANCO, 2016). GUETTAI e AMAR (2005) realizaram um estudo para verificar a degradação do indicador alaranjado de metila à partir de reações fotocatalíticas usando TiO₂. Observaram então que para o TiO₂ em suspensão a velocidade de degradação aparente aumenta rapidamente com o aumento da concentração de catalisador, no intervalo de 0,2 a 0,8 g/L, onde a composição mais efetiva observada foi obtida com a concentração de 0,8 g/L do catalisador. E para o TiO₂ na forma de pó, observaram que concentrações de alaranjado de metila até 50 mg/L degradam após 3 horas de exposição às duas lâmpadas UV de 15 W cada uma. Observaram também que a fotodegradação tem sua velocidade reduzida conforme se aumenta a concentração do indicador, necessitando de maior de

tempo de irradiação. Em relação ao pH da solução, observaram que a reação de fotodegradação é mais acentuada em pH ácido do que alcalino, uma vez que a adsorção do indicador ao catalisador é melhor em meio ácido. A completa mineralização do alaranjado de metila mediado a fotodegradação com TiO_2 em pó, aconteceu quando o pH da solução foi 2 e a concentração do corante foi igual a 15 mg/L. (GUETTAI; AMAR, 2005, adaptado de MARCELLO, 2015).

A atividade fotocatalítica do TiO_2 em nanopartículas de anatase mesoporosa foi estudada por Dai et al. (2007), a partir da degradação do indicador ácido-base alaranjado de metila. Foi constatado que a degradação do indicador segue a lei cinética de pseudo primeira ordem e que após alguns testes, variando o pH da solução, bem como a concentração do catalisador, chegou-se à conclusão que a reação de degradação apresentou maior eficiência em $\text{pH} = 2$, com concentração de TiO_2 igual a 1,0 g/L. Após transcorridos 45 minutos de iluminação, 98% do indicador já havia sido mineralizado (DAI et al, 2007).

2.7. Efeito de inibidores

Levando em conta que durante o processo de fotocatalise heterogênea as EROs são formadas e que não é possível prever a participação efetiva de uma ou de outra durante a reação, alguns inibidores, ou seja, eliminadores de EROs podem ser usados a fim de qualificar a espécie mais relevante. No processo de degradação, as lacunas geradas na banda de valência por foto excitação são responsáveis pela produção de HO^\bullet através da oxidação da água. Por outro lado, os elétrons foto excitados na banda de condução são responsáveis pela redução do oxigênio molecular para o radical ânion

superóxido $O_2^{\bullet-}$ e, posteriormente, ao peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (RESENDE; SALGADO; CHAVES, 2003).

Existem algumas substâncias que possuem o caráter inibitório frente às reações de fotocatalise, tais como a catalase, uma importante enzima capaz de degradar H_2O_2 , álcool etílico, considerado um bom eliminador de $\bullet OH$ e também o gás nitrogênio, que é adicionado a fim de remover o $O_{2(g)}$ dissolvido no meio, e conseqüentemente, inibir a formação do radical ânion superóxido, $O_2^{\bullet-}$. A eliminação do radical ânion superóxido afeta também a formação adicional do produto de dismutação da reação, ou seja, a formação de H_2O_2 . Outra substância com caráter inibitório é o iodeto de potássio, KI, pois a partir da sua adição nas reações de fotocatalise a formação de lacunas na valência do TiO_2 também é inibida (MANCINI; IMLAY, 2015; SAADATI; KERAMATI, 2016; CAHINO; ROCHA, 2017).

2.8. Susceptibilidade dos compostos aromáticos ao ataque eletrofílico e a oxidação

A aromaticidade em compostos orgânicos confere-lhes estabilidade adicional, portanto a perda da aromaticidade representa a formação de um produto menos estável e é devido a isso que as reações de adição não são efetivas nos sistemas aromáticos (BRONDANI, 2017). Por este motivo, os compostos aromáticos sofrem reações de substituições ao invés de adições, onde a aromaticidade é reconstituída para formar o produto final (ALMEIDA, 2011; PERNA, 2017). A reação de substituição mais comumente realizada pelos compostos aromáticos são a do tipo eletrofílica, em que o anel aromático age como um nucleófilo atacando uma espécie eletrofílica. Neste sentido, uma

característica importante dos núcleos aromáticos é a maior ou menor susceptibilidade ao ataque eletrofílico em função dos substituintes presentes no anel. Assim, existem grupos classificados como ativadores ou desativadores do anel frente ao ataque eletrofílico (COSTA, 2015). A Tabela 3 mostra os grupos ativadores *orto-para*, desativadores *meta* e desativadores *orto-para* (HERDY; MAFRA, 2012).

Tabela 3. Resumo dos grupos ativadores/desativadores frente às reações de substituição eletrofílica em aromáticos (Adaptado de BRONDANI, 2017).

Ativadores <i>orto/para</i>	Desativadores <i>meta</i>	Desativadores <i>orto/para</i>
—NH ₂	—NO ₂	Halogênios
—NHR	—CF ₃	
—NR ₂	—NR ₃	
—OH	—CCl ₃	
—OR	—CN	
—NHCOCH	—SO ₃ H	
—NHCOR	—CO ₂ H	
—CH ₃	—CO ₂ R*	
—C ₂ H ₅	—CHO	
—R*	—COR*	

* Hidrocarbonetos em geral

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Estudar a importância da susceptibilidade à oxidabilidade e ao ataque eletrofílico em moléculas orgânicas e fármacos submetidos à degradação por fotocatalise mediada por TiO₂.

3.2. Objetivos específicos

- Estudar a relevância das EROs no processo de fotocatalise;
- Estudar a relevância da oxidabilidade dos compostos aromáticos e fármacos frente a fotocatalise;
- Estudar a relevância da susceptibilidade ao ataque eletrofílico dos compostos aromáticos e fármacos frente a fotocatalise.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Produtos químicos

Os compostos utilizados nesse trabalho estão listados na Tabela 4.

Tabela 4. Relação dos reagentes utilizados.

Nome	Fórmula molecular
Rodamina B	$C_{28}H_{31}N_2O_3$
Óxido de titânio	TiO ₂ - anatase, rutilo e brookite (nanopowder, <100 nm)
Ácido salicílico	$C_7H_6O_3$
Ácido 3,4-dihidroxibenzoico (ácido protocatecuico)	$C_7H_6O_4$
Ácido benzoico	$C_7H_6O_2$
Metóxi benzeno (Anisol)	C_7H_8O
Acetofenona	C_8H_8O
Nitrobenzeno	$C_6H_5NO_2$
Álcool etílico 100%	C_2H_6O
Iodeto de potássio	KI
Enzima catalase	
Dimetilsulfóxido (DMSO) 99%	C_2H_6OS
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2
Sulfato ferroso	$FeSO_4$
Gás nitrogênio	N_2
Tetraidrofurano	THF
Acetonitrila	C_2H_3N
Metil etil cetona	C_4H_8O

Com exceção do gás nitrogênio, todos os compostos acima foram obtidos da companhia Sigma-Aldrich Chemical Co. (St. Louis, MO, USA).

4.2. Preparo de soluções

A água foi submetida à osmose reversa e deionizada em um sistema de purificação Milli-Q, Millipore, Simplicity.

4.2.1. Rodamina B

A solução de rodamina B utilizada nesse trabalho foi preparada na concentração de 0,01 g/L. O volume de solução foi de 1 litro e a massa pesada de rodamina foi de 0,0100 g.

4.2.2. TiO₂

A massa de TiO₂ usada nas reações de fotocatalise foi de 0,01g. Como o volume final no reator foi estabelecido em 25 mL, a concentração de TiO₂ resultou em 0,4 g/L.

4.2.3. ZnO

A massa de ZnO usada na reação de fotocatalise foi de 0,01g. como o volume final no reator foi estabelecido em 25 mL, a concentração de ZnO resultou em 0,4 g/L.

4.2.4. Ácido salicílico

Para o preparo de solução estoque 10 mM de ácido salicílico foram pesados 0,0014 g do mesmo e dissolvidos em 1.0 mL de álcool etílico.

4.2.5. Ácido protocatecúico

Para o preparo da solução estoque 10 mM de ácido protocatecúico foram pesados 0,0016 g do mesmo e dissolvidos em 1.0 mL de álcool etílico.

4.2.6. Ácido benzóico

Para o preparo da solução estoque 10 mM de ácido benzóico foram pesados 0,0013 g do mesmo e dissolvidos em 1.0 mL de álcool etílico.

4.2.7. Anisol

Para o preparo da solução estoque 10 mM de anisol foram pesados 0,0011 g do mesmo e dissolvidos em 1.0 mL de álcool etílico.

4.2.8. Acetofenona

Para o preparo da solução estoque 10 mM de acetofenona foram pesados 0,0012 g da mesma e dissolvidos em 1.0 mL de álcool etílico.

4.2.9. Nitrobenzeno

Para o preparo da solução estoque 10 mM de nitrobenzeno foram pesados 0,0013 g do mesmo e dissolvidos em 1.0 mL de álcool etílico.

4.2.10. Iodeto de potássio

Para o preparo da solução estoque de 20 mM de iodeto de potássio foram pesados 0,0033 g do mesmo e dissolvidos em 1.0 mL de água.

4.2.11. Catalase

Para o preparo da solução estoque de 1 mg/mL de catalase foram pesados 0,0010 g da mesma e dissolvidos em 1.0 mL de água.

4.2.12. Sulfato ferroso

Para o preparo de uma solução estoque de 20 mM de sulfato ferroso foram pesados 0,0030 g do mesmo e dissolvidos em 1.0 mL de água.

4.2.13. Paracetamol

Para o preparo da solução estoque 10 mM de paracetamol foram pesados 0,0016 g do mesmo e dissolvidos em 1.0 mL de álcool etílico.

4.2.14. Cetoprofeno

Para o preparo da solução estoque 10 mM de cetoprofeno foram pesados 0,0025 g do mesmo e dissolvidos em 1.0 mL de álcool etílico.

4.3. Fotocatálise da rodamina B e efeito de supressores de EROs

Os estudos de fotocatálise foram realizados em reator de vidro encamisado e sob agitação magnética. A temperatura foi controlada por banho de circulação externo (25°C). A irradiação foi realizada por cima do reator utilizando duas lâmpadas UVC de 6 W cada. O reator foi acondicionado em caixa de madeira fechada, onde o acionamento da lâmpada era realizado pelo interruptor localizado na parte externa da caixa, conforme mostra a Figura 3.



Figura 3. Fotos do reator de vidro usado nas reações de fotocatalise. Imagens obtidas pela autora.

Após adição de TiO_2 e rodamina B, a suspensão foi incubada por 10 minutos antes do início da irradiação. A Figura 4 ilustra o fluxograma da reação da rodamina.

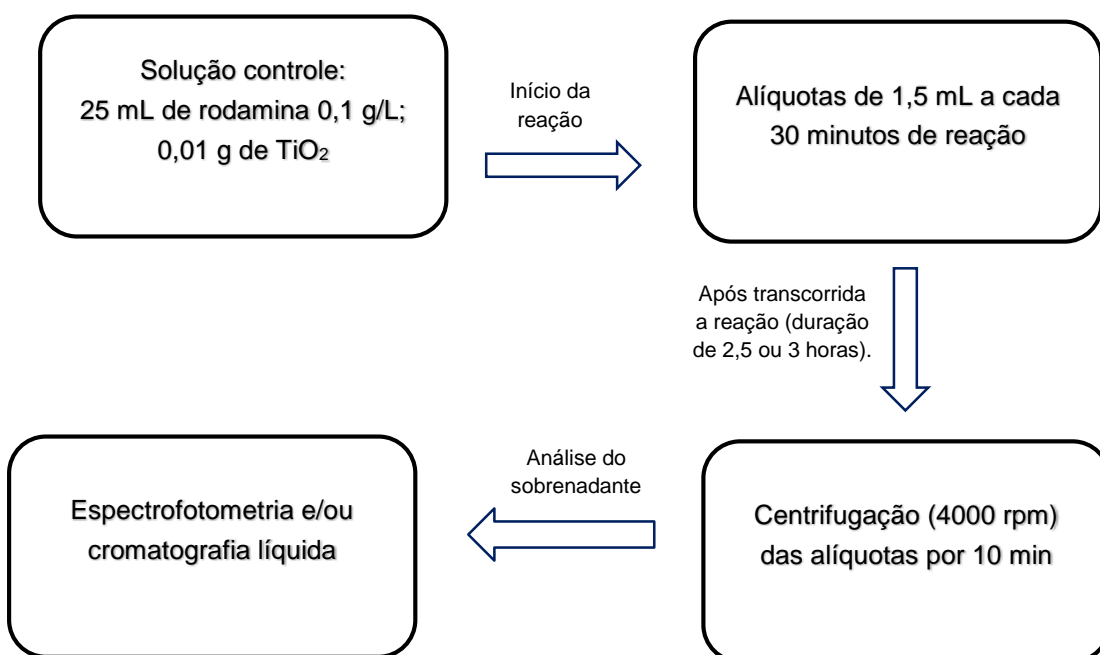


Figura 4: Fluxograma da reação da rodamina.

Para verificar a relevância de cada uma das EROs foram realizados os seguintes ensaios:

- Efeito de catalase. Reação na presença de 50 μL de catalase (1 mg/mL), com concentração final de 2 μM .
- Efeito etanol, DMSO e KI. Reação na presença de 30 μL de DMSO, cuja concentração final foi de $5 \cdot 10^{-10}$ mM e 2,5 mL de KI com concentração final de 2 mM.
- Efeito de etanol. Neste caso o meio aquoso foi substituído por etanol.
- Efeito do O_2 . A relevância da espécie O_2 foi verificada da seguinte maneira: borbulhou-se a solução de rodamina com N_2 por 1 hora antes da adição de TiO_2 e durante toda a reação.

4.4. Fotocatálise de compostos aromáticos e efeito supressores de EROs

As reações foram realizadas como descrito para rodamina B, sendo esta substituída pelo composto aromático em estudo. Para o ácido salicílico foram feitos ensaios a fim de verificar a influência da luz, TiO_2 , O_2 , e solventes na degradação do mesmo.

- Efeito da luz
O ácido salicílico foi submetido à reação de fotocatálise na ausência de luz.
- Efeito do TiO_2
O ácido salicílico foi submetido à reação de fotocatálise na ausência de TiO_2 .
- Efeito do O_2

O ácido salicílico foi submetido à reação de fotocatalise na ausência O_2 , a partir do borbulhamento da solução em N_2 de forma análoga ao ensaio com rodamina.

- Efeito de solventes. O meio aquoso foi substituído pelos solventes etanol, acetonitrila, tetraidrofurano e metil etil cetona.

4.4.1. Degradação do ácido salicílico via Reação de Fenton

O ácido salicílico, cuja concentração foi de 0,19 mM, foi submetido à reação de fotocatalise com o reagente de Fenton. O reagente de Fenton é uma solução de H_2O_2 e $FeSO_4$, cujas concentrações eram respectivamente iguais a 9,8mM e 1,2 mM. O volume de água utilizado nessa reação foi de 25 mL e pH ajustado para 3 com solução de HCl 0,1 M. Foi realizado o estudo do efeito dos solventes. Para isso, o ácido salicílico foi submetido a reações de fotocatalise onde sua solubilização foi realizada em diferentes solventes, tais como álcool etílico, THF, acetonitrila e metil-etil cetona, nas condições descritas anteriormente. O ácido salicílico foi também submetido à reação de fotólise do H_2O_2 , na ausência de TiO_2 . O volume de peróxido usado nessa reação foi de 2500 μL com 25 mL de água e 500 μL de ácido salicílico. O tempo de reação foi de 3 horas.

4.4.2. Estudo da importância da suscetibilidade à oxidação

A fim de verificar a relevância da suscetibilidade à oxidação, um grupo de moléculas foi submetido a reações de fotocatalise para que pudessem ser comparadas. As moléculas usadas foram ácido salicílico, ácido benzóico e ácido

3,4-dihidroxiobenzóico, conhecido também como ácido protocatecúico. Todos os ácidos possuem a mesma concentração e o volume utilizado em cada reação foi de 250 µL de cada ácido, em 25 mL de água com 0,01 g de TiO₂ cuja concentração era de 0,04 g/L. As reações foram realizadas com uso de duas lâmpadas de radiação UV-C com potência de 6W cada. O tempo de cada reação foi de 3 horas. A cada 30 minutos, para todas as reações realizadas uma alíquota era retirada e colocada em tubo de micro centrifugação para posterior análise.

4.4.3. Estudo da importância da suscetibilidade ao ataque eletrofílico

Um grupo de moléculas foi analisado nesse estudo a fim de verificar a importância da suscetibilidade ao ataque eletrofílico a partir dos HO• gerados. O grupo foi composto por acetofenona, nitrobenzeno e metóxi benzeno (anisol), conhecido também como anisol. As três moléculas possuem a mesma concentração e o volume utilizado em cada reação foi de 250 µL de cada uma, em 25 mL de água com 0,01 g de TiO₂ cuja concentração era de 0,04 g/L. As reações foram realizadas com uso de lâmpada de radiação UV-C com potência de 6W. O tempo de cada reação foi de 3 horas. A cada 30 minutos, para todas as reações realizadas uma alíquota era retirada e colocada em tubo de micro centrifugação para posterior análise.

4.4.4. Estudo da importância da susceptibilidade à oxidação e ao ataque eletrofílico aplicado a fármacos

Um grupo de fármacos foi analisado nesse estudo a fim de verificar a importância da susceptibilidade à oxidação e ao ataque eletrofílico a partir dos HO• gerados. Os fármacos selecionados foram diclofenaco, paracetamol e cetoprofeno. Todos os fármacos possuem a mesma concentração e o volume utilizado em cada reação foi de 250 µL de cada um, em 25 mL de água com 0,01 g de TiO₂ cuja concentração era de 0,04 g/L. As reações foram realizadas com uso de lâmpada de radiação UV-C com potência de 6W. O tempo de cada reação foi de 3 horas. A cada 30 minutos, para todas as reações realizadas uma alíquota era retirada e colocada em tubo de micro centrifugação para posterior análise.

4.5. Ensaio por espectrofotometria

Depois de transcorridas as horas de reação, todas as alíquotas retiradas das reações que foram mediadas por TiO₂ foram centrifugadas por 10 minutos utilizando a centrífuga Thermo Scientific Heraeus Labofuge 400 com rotação de 4000 rpm e temperatura de 25°C para deposição do TiO₂ e análise do sobrenadante. As absorbâncias foram medidas em um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS Spectrometer (Shelton, CT, USA) realizando as leituras em temperatura de 25°C em cubeta de quartzo de 1 mL. O equipamento foi zerado com água. Todas as análises foram realizadas com volume de 1 mL de cada alíquota e estas foram reservadas para a posterior análise cromatográfica. Para a análise dos ensaios da rodamina B, o comprimento de onda compreendia a faixa de 450 a 650 nm e para o ácido salicílico, ácido benzóico e ácido protocatecúico, anisol, acetofenona e nitrobenzeno o intervalo

de comprimento foi de 200 a 450 nm. A partir dos resultados obtidos, foram gerados gráficos no programa GraphPad Prism para melhor compreensão e entendimento dos resultados.

4.6. Ensaio por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Todos os ensaios por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foram realizados utilizando um cromatógrafo acoplado a detector de arranjo de diodos monitorado em 254 nm (Jasco, Tóquio, Japão). As análises foram feitas numa coluna de fase reversa Luna C18 (250 x 4,6 mm, 5 µm). Para as análises das reações do ácido salicílico, ácido benzóico, anisol, acetofenona e nitrobenzeno, os solventes utilizados na fase móvel em modo isocrático (1 mL/min) foram constituídos de 50% de água com 0,1% de ácido fórmico e 50% de metanol com 0,1% de ácido fórmico. Já para as análises das reações do ácido protocatecúico, a proporção de solventes na fase móvel foi de 75% água com 0,1% de ácido fórmico e 25% de metanol com 0,1% de ácido fórmico. Foi preciso mudar e acertar as condições experimentais para cada análise devido à interação de cada composto com os solventes, uma vez que isso está diretamente ligado ao tempo de retenção de cada um deles bem como a interação analito-solvente. O volume de injeção foi 50 µL. A partir dos resultados obtidos, foram gerados gráficos no programa GraphPad Prism para melhor compreensão e entendimento dos resultados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estudos das espécies reativas de oxigênio – uso da Rodamina B

A rodamina B está entre os corantes sintéticos mais antigos e amplamente utilizados e de fácil degradação (KOOH et al., 2016). Neste estudo a rodamina foi usada com a intenção de padronizar e estabelecer as condições experimentais para o estudo de fotocatalise e avaliação do papel das EROs no processo. Foi obtido o espectro UV-Vis da rodamina e a partir dele fixou-se o comprimento de onda em 550 nm para os demais estudos cinéticos, conforme mostrado na Figura 5.

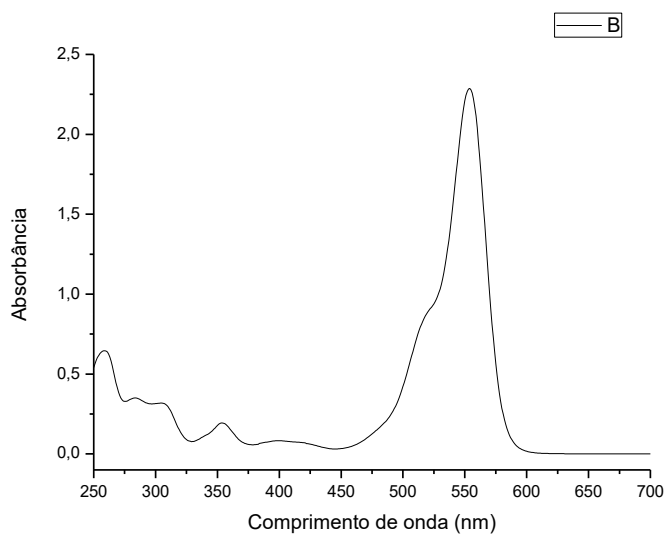
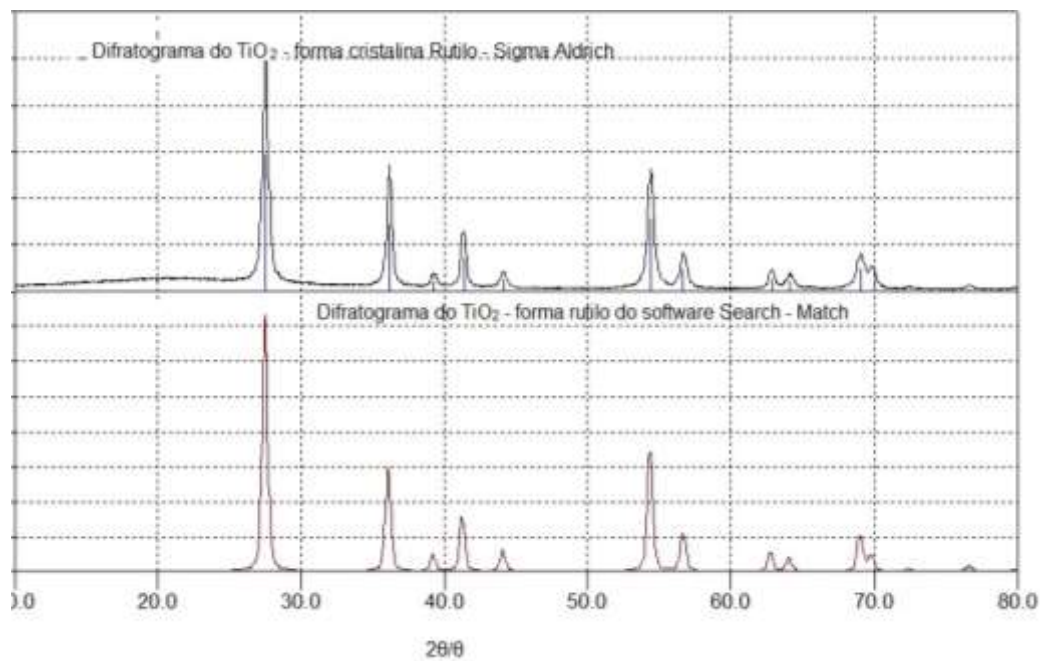


Figura 5. Espectro de absorbância UV-Vis da Rodamina B.

5.2. Efeito da estrutura cristalina do TiO₂

A fim de verificar qual a forma cristalina do TiO₂ que mais se adequava ao nosso estudo, a rodamina foi submetida à reação de fotocatalise usando as três formas: anatase, rutilo e brookita. Como estes óxidos foram obtidos no comércio, realizou-se análises de difração de raios-x para nos certificar que suas formas cristalinas correspondiam àquelas declaradas. Os difratogramas apresentados na Figura 6 comprovam as estruturas declaradas como pode ser observado por comparação das distâncias interplanares e da intensidade relativa dos principais picos com as fichas cristalográficas JCPDS. Os difratogramas das três formas cristalinas do TiO₂ foram comparados com difratogramas teóricos a partir do *software* que contém estruturas catalogadas em uma base de dados denominada Search-Match.

a)



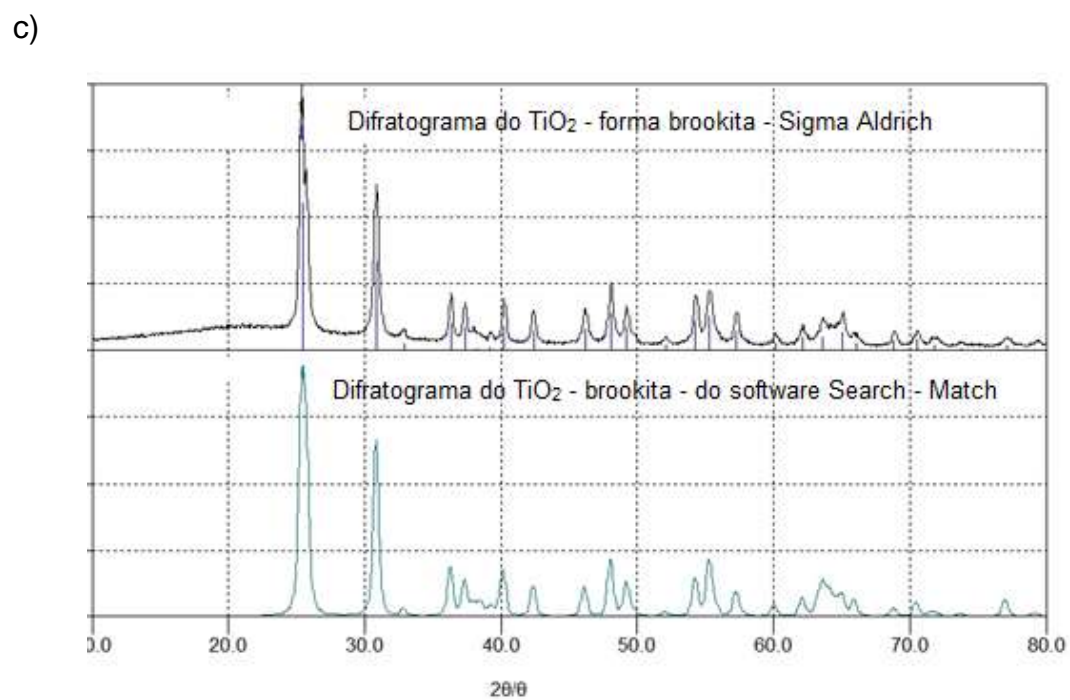
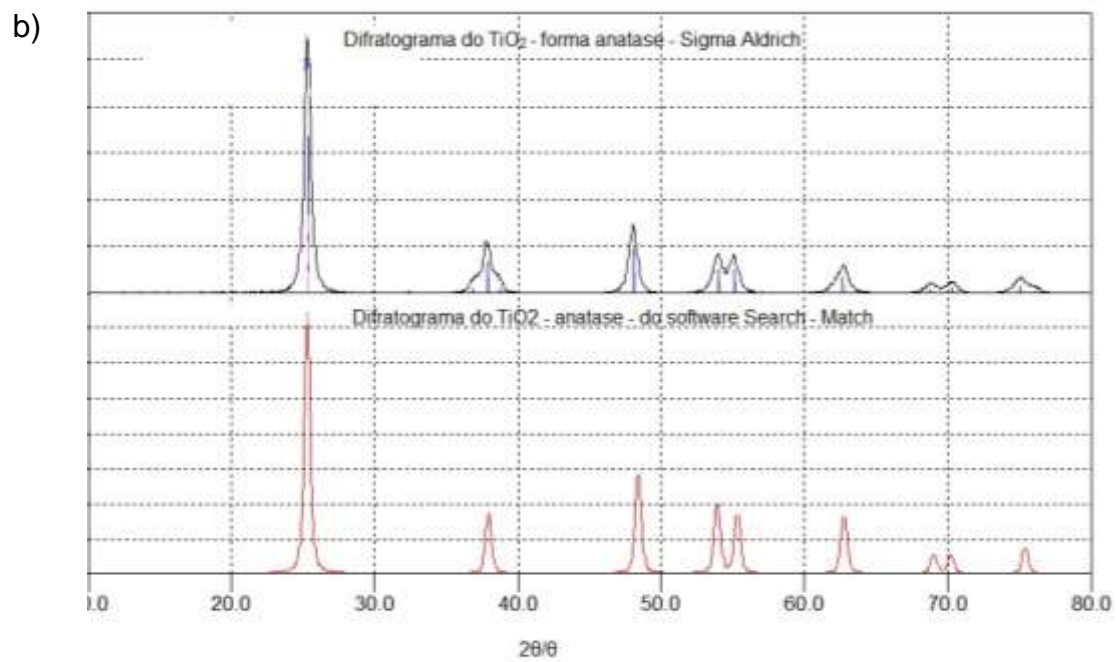


Figura 6. Difratogramas experimental das formas cristalinas do TiO_2 (a) rutilo, (b) anatase, (c) brookita, comparado com o difratograma da ficha catalográfica do software Search-Match.

A partir dos resultados observou-se que a forma brookita foi a mais eficiente na degradação, conforme mostrado na Figura 7. Sugere-se que isso

tenha ocorrido devido a menor turbidez do meio observado ao se usar brookita comparado as formas anatase e rutilo. Essa turbidez dificultou a passagem de luz e conseqüentemente, a eficiência da reação. De fato, foi demonstrado que a turbidez pode causar efeito negativos nas reações de fotocatalise devido à competição das partículas orgânicas e microrganismos pelos HO•, assim como também pode causar redução da penetração de luz pelo efeito de dispersão das partículas em solução (FERREIRA, 2005).

Vale notar que das três formas cristalinas, a anatase, é a mais utilizada e comumente aceita como a mais eficiente (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; FELTRIN et al., 2013). Apesar da fase brookita ser pouco utilizada em reações de fotocatalise, em um de seus trabalhos, Mourão e Mendonça (2009), realizaram uma investigação acerca de estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica a serem usados em reações e constataram que uma mistura da fase anatase/brookita apresentou maior eficiência na fotodegradação de um composto orgânico e para isso, os autores sugeriram que é provável a existência de efeitos na interface entre as fases, o que facilitaria a separação entre as cargas foto geradas no processo (MOURÃO; MENDONÇA, 2009).

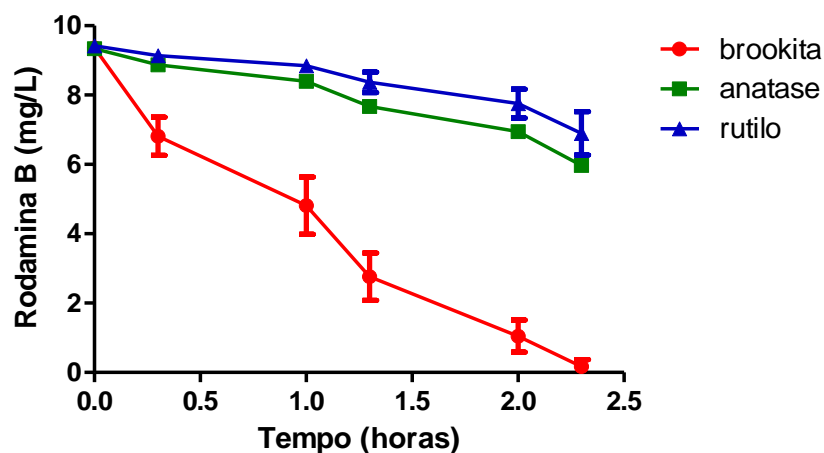


Figura 7. Estudo comparativo da eficiência catalítica das formas cristalinas de TiO_2 na degradação de Rodamina B. $[R] = 10 \text{ mg/L}$. $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g/L}$. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C . Radiação UVC (12 W). Reações realizadas em triplicata. Os resultados representam média e desvio padrão.

Uma vez definido a melhor estrutura cristalina do TiO_2 o próximo passo foi avaliar a melhor concentração do mesmo no modelo experimental aqui empregado. Como pode ser observado na Figura 8, realizou-se ensaios com diferentes concentrações de brookita e foi possível chegar a uma concentração ideal para a realização dos ensaios. A concentração ideal para o modelo experimental foi de $0,4 \text{ g/L}$. Seria possível aumentar a concentração e diminuir o tempo de reação, porém, o tempo estipulado de 2,5 horas era suficiente e o aumento da concentração levaria a maior gasto de materiais. Pode-se observar também que a reação não se desenvolveu na ausência de brookita. Como se sabe, o fenômeno de decomposição direta de moléculas por luz é possível, porém esse fenômeno foi irrelevante nas condições experimentais aqui empregadas.

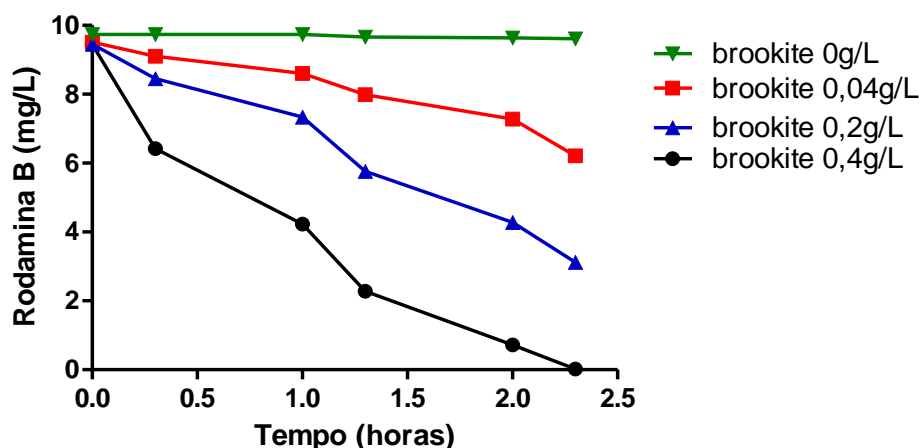


Figura 8. Curva de decaimento da concentração da Rodamina B sob efeito da concentração de brookita em função do tempo de reação. $[R] = 10 \text{ mg/L}$. $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g/L}$. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W).

5.3. Efeito da ausência de luz

A fim de confirmar se a degradação da rodamina poderia acontecer somente com a presença da brookita, investigou-se o efeito da luz na reação. Sabe-se que a luz desenvolve um papel importante frente às reações de fotocatalise, pois é a partir da sua utilização e interação que o semicondutor é ativado e os contaminantes posteriormente degradados (BRAGATTO, 2016). Os resultados apresentados na Figura 9 mostram que sem radiação UV-C não houve decomposição da rodamina. A lâmpada UV-C usada foi também substituída por uma lâmpada incandescente de luz visível comum. Como se pode notar, a decomposição foi mínima quando comparada com a decomposição da luz UV-C. Estes resultados confirmam o esperado, ou seja, a radiação ultravioleta é a mais comumente usada nas reações de fotocatalise, pois a maioria dos semicondutores usados apresentam “band gap” na região do ultravioleta (AMORIM, 2017).

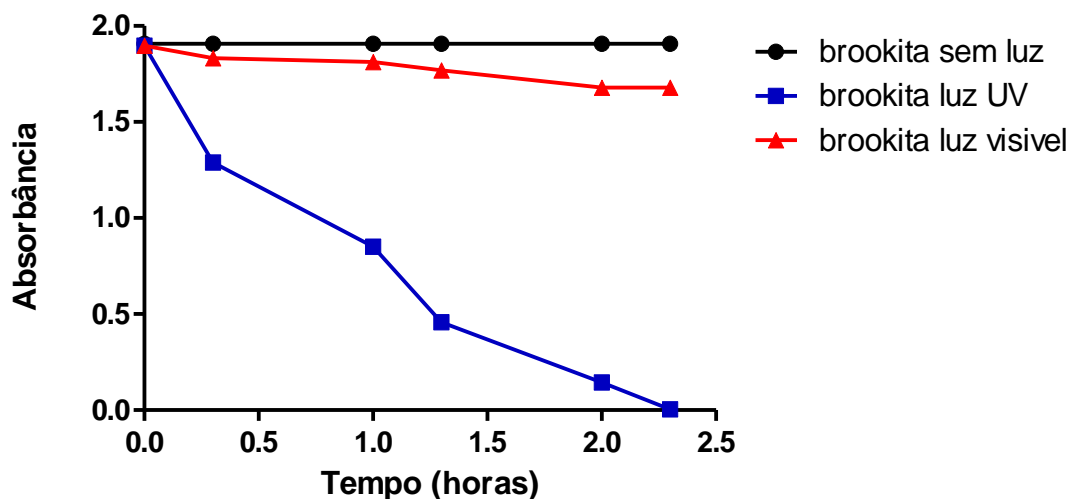


Figura 9. Curva de decaimento da concentração da Rodamina B na ausência ou presença de luz UV-C ou luz visível em sua degradação em função do tempo de reação. [R]= 10 mg/L. [TiO₂] = 0,4 g/L. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W).

5.4. Efeito dos inibidores de EROs na fotodegradação de Rodamina B

Durante o processo de fotocatalise, as EROs são geradas e supõe-se que todas contribuam significativamente com o processo de degradação. Desta forma, foi determinado qualitativamente a relevância dos supressores das EROs formadas e seus efeitos inibitórios sobre a decomposição da rodamina em nosso modelo experimental.

5.4.1. Efeito de peróxido de hidrogênio

A fim de verificar a relevância da espécie H₂O₂, a rodamina foi submetida à fotocatalise na presença da enzima catalase, conforme mostra a Figura 10. Esta enzima é caracterizada por sua capacidade de catalisar a decomposição destas EROs (CAHINO; ROCHA, 2017). Como pode ser observado, a adição de catalase não provocou inibição significativa na decomposição da rodamina, o que

nos leva a sugerir que a geração da espécie H_2O_2 não contribuiu significativamente para o processo de fotodegradação.

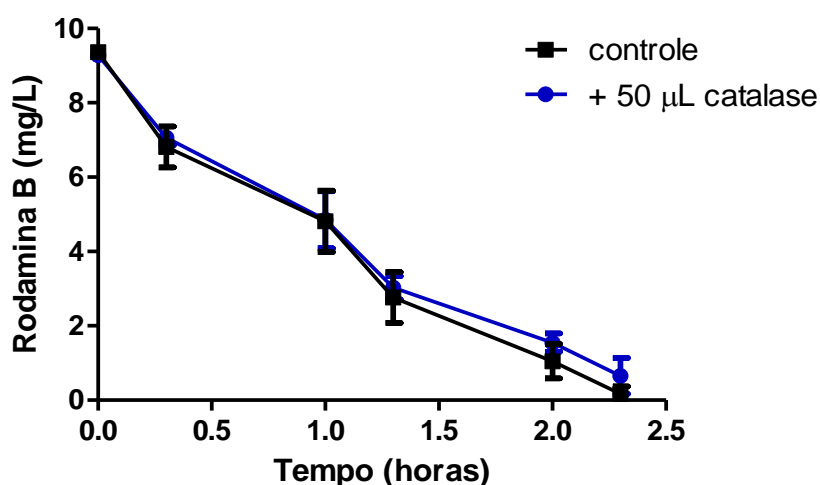


Figura 10. Efeito da inibição na degradação da Rodamina B pela adição de catalase. $[R]= 10$ mg/L. $[catalase]= 1$ mg/mL. $[TiO_2] = 0,4$ g/L. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W). Reações realizadas em triplicata. Os resultados representam média e desvio padrão.

5.4.2. Efeito de radical hidroxila e supressão de buracos no semicondutor

O HO^\bullet é um dos principais agentes oxidantes gerados no processo de fotocatalise, sendo capaz até de atravessar membranas e reagir com macromoléculas, tais como lipídeos insaturados e DNA, a sua geração nas reações de fotocatalise são extremamente importantes (RENZ, 2003). Para verificar a relevância do HO^\bullet nas reações de fotocatalise, ensaios foram realizados individualmente, submetendo a rodamina à reação na presença de etanol, KI e DMSO, todos capazes de suprimir a formação desta ERO. A seguir é apresentado o resultado da reação de degradação da rodamina na presença de álcool etílico e KI (Figura 11). O álcool etílico é considerado um bom

eliminador de HO•, pois de forma geral, os álcoois são bons neutralizadores dessa espécie oxidante (MIRA; MANSO, 1993). Foi possível visualizar o efeito da inibição do etanol de forma bem acentuada, onde a rodamina praticamente se manteve inalterada após o término da reação.

O KI atua como inibidor na formação dos buracos na banda de condução do TiO₂ e desta forma, ao inibir o processo de foto-excitação, não há a transferência de elétrons e conseqüentemente, a formação de HO• (MANCINI; IMLAY, 2015; SAADATI; KERAMATI, 2016). Quando comparada com o grupo controle, observou-se que a inibição realizada pelo KI foi efetiva, assim como aquela observada para o etanol.

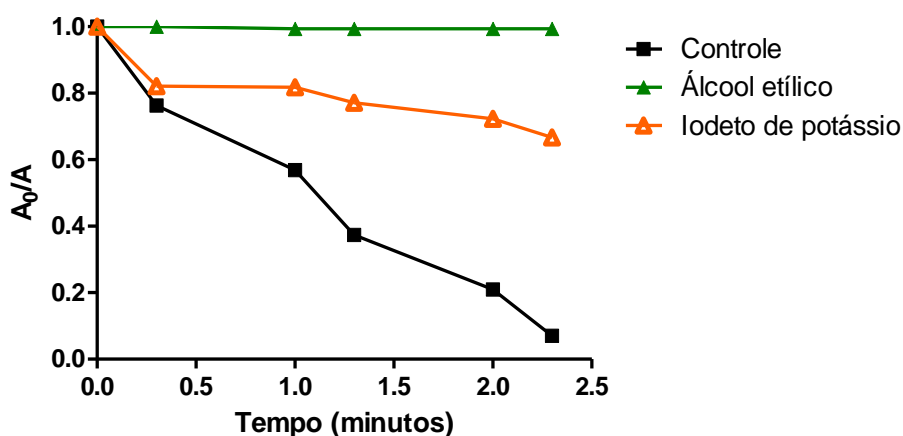


Figura 11. Efeito da inibição na degradação da Rodamina B a partir da adição de álcool etílico 100% e KI. [R]= 10 mg/L. [KI]= 2 mM. [TiO₂] = 0,4 g/L. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W).

O DMSO também é conhecido como importante supressor de •OH (ALMEIDA, 2015). A Figura 12 mostra o gráfico da reação de fotocatalise entre a rodamina e o DMSO. Assim como a adição de etanol e KI inibiram a reação de fotocatalise e a degradação da rodamina, a partir da adição de DMSO também

foi possível visualizar certa inibição, embora de forma menos efetiva se comparado ao etanol e KI.

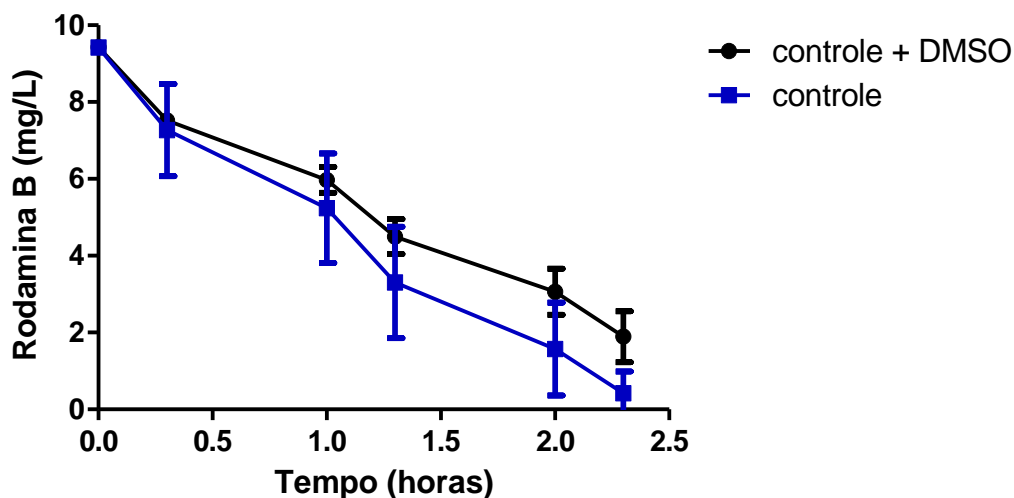


Figura 12. Efeito da inibição na degradação da Rodamina B a partir da adição de DMSO. [R]= 10 mg/L. [DMSO] = $4,2 \cdot 10^{-4}$ mol/L. [TiO₂] = 0,4 g/L. Temperatura = 25°C. Volume final de solução 25 mL. Radiação UVC (12 W). Reações realizadas em triplicata. Os resultados representam média e desvio padrão.

5.4.3. Efeito de O₂

Foram realizados ensaios para estudar o efeito da desaeração a fim de remover o oxigênio dissolvido presente na solução por meio do borbulhamento de N₂ na solução de rodamina. O intuito desse estudo foi inibir a formação de O₂^{•-}. Os resultados apresentados na Figura 13, mostram que a remoção do oxigênio causou um efeito insignificante. Esse resultado foi importante para a determinação da espécie mais relevante, pois sem oxigênio no meio reacional não há como haver a formação de O₂^{•-} e H₂O₂, espécies muitas vezes assumidas como responsáveis pela foto-decomposição. A partir da interpretação e estudo de cada resultado e da observação de todos os inibidores, pode-se sugerir que o ponto principal na fotocatalise é de fato, a oxidação da água e formação de HO[•], este considerado um dos radicais livres mais reativos e um dos oxidantes

mais fortes, pois foi a espécie mais relevante durante o processo de degradação da rodamina.

Esta alta reatividade do HO• encontra suporte na literatura. Por exemplo, Brito, Araújo e Martínez-Huitle em um de seus estudos sobre desinfecção de água, procuravam novas tecnologias alternativas para a desinfecção a fim de tentar substituir o processo de cloração e a partir de suas observações sugeriram que o alto potencial das EROs foi mais eficaz quando usada na desinfecção eletroquímica do que na desinfecção à base de cloro, para todo tipo de micro organismo. Demonstrou-se que a atividade dos HO• é aproximadamente 105 vezes menor que a do cloro, bastando apenas uma pequena concentração para desativar vários microrganismos em uma extensão considerável (BRITO; ARAUJO; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

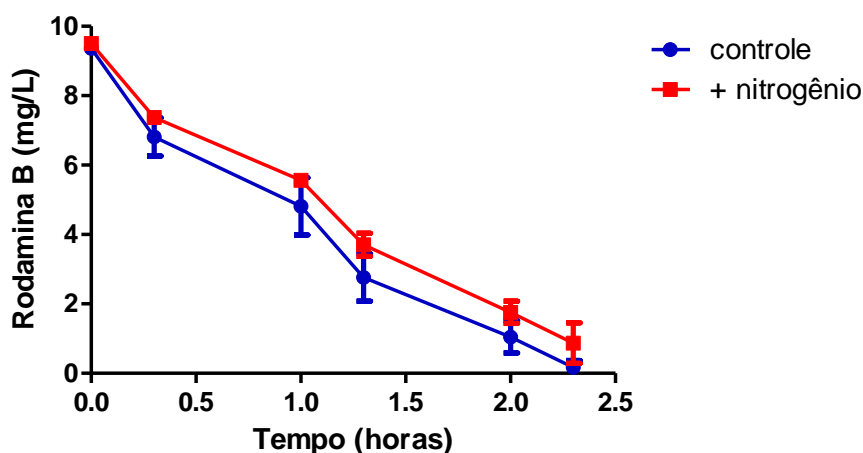


Figura 13. Efeito da inibição na degradação da Rodamina B a partir da adição de N₂. [R]= 10 mg/L. [TiO₂] = 0,4 g/L. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W). Reações realizadas em triplicata. Os resultados representam média e desvio padrão.

A Figura 14 mostra o resumo dos resultados obtidos com o uso dos inibidores de EROs na fotodegradação da rodamina. O gráfico apresenta a rodamina remanescente, ou seja, a rodamina que restou após as reações de

fotodegradação. Fazendo uma análise de baixo para cima, temos a barra da rodamina remanescente referente ao grupo controle que está quase zerada, o que evidencia que a rodamina é quase totalmente consumida na reação de fotodegradação. Em seguida, observa-se a barra referente ao ensaio da rodamina na ausência de luz e na ausência de TiO_2 e é possível observar que a reação não aconteceu como a reação do grupo controle. A barra da rodamina remanescente referente à reação com a enzima catalase e com o N_2 se apresentou quase que da mesma maneira que a do grupo controle, mostrando que a ausência de H_2O_2 e O_2 não foi motivo para a fotodegradação não ocorrer. Todavia, ao observar a barra da rodamina remanescente referente a reação com etanol e KI, a reação de fotodegradação foi inibida, indicando que os HO^\bullet são espécies que devem estar presentes no meio reacional para que a reação ocorra de maneira eficiente.

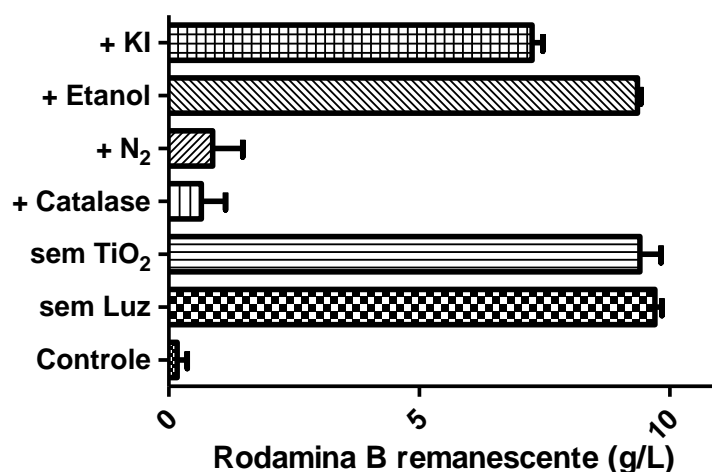


Figura 14. Rodamina B restante após 2,5 h de irradiação UV e efeito de supressores de EROs. O_2 foi removido borbulhando N_2 durante 30 minutos antes e durante a irradiação, $[\text{KI}] = 2 \text{ mM}$, Etanol 100%, $[\text{catalase}] = 1 \text{ mg/mL}$. Os resultados são mostrados como média \pm DP de triplicatas.

5.5. Efeito dos inibidores de EROs na fotodegradação de ácido salicílico

Uma vez estabelecidas as condições experimentais para o estudo de fotocatalise e avaliado o papel das EROs no processo oxidativo, os estudos de fotocatalise do ácido salicílico foram iniciados. O ácido salicílico foi escolhido por se tratar de uma molécula orgânica estruturalmente mais simples, o que poderia facilitar a análise dos produtos da fotocatalise e os efeitos dos inibidores de EROs. Inicialmente, realizou-se um estudo a fim de avaliar o efeito da fotocatalise no espectro de absorção do ácido salicílico. Conforme observado na Figura 15, o ácido salicílico também foi facilmente degradado e não há indícios de formação de novas bandas de absorção.

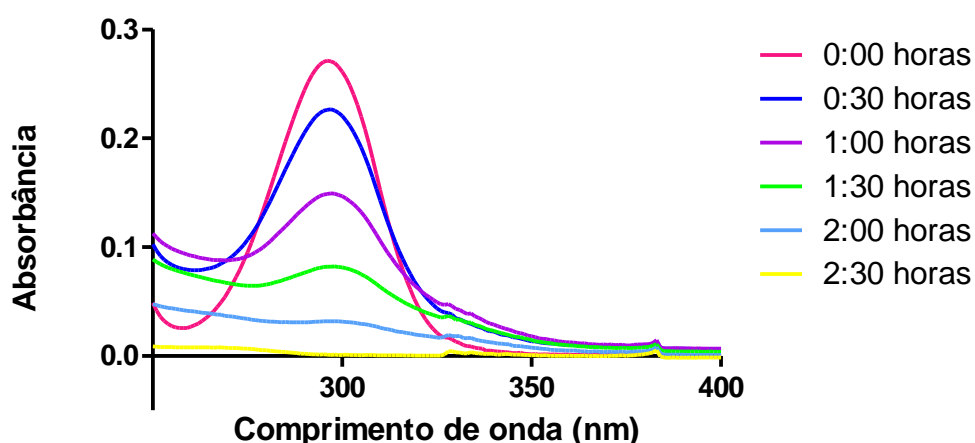


Figura 15. Espectro de UV-Vis do ácido salicílico após a reação de fotocatalise mediada por TiO_2 . $[\text{AS}] = 100 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g/L}$. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C . Radiação UVC (12 W).

5.5.1. Efeito da ausência de TiO_2

A partir do resultado apresentado na Figura 16, fica evidente que o semicondutor TiO_2 sob a forma brookita foi também eficiente como catalisador

na degradação do ácido salicílico, pois não houve degradação do mesmo na ausência do TiO_2 .

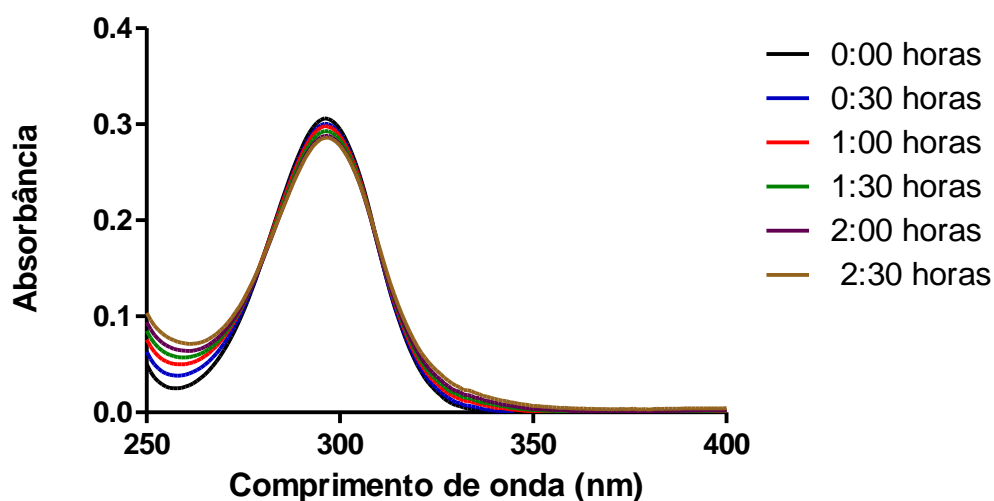


Figura 16. Efeito da inibição na degradação do ácido salicílico na ausência de TiO_2 . [AS]= 100 μM . Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W).

5.5.2. Efeito da ausência de luz

De forma análoga a rodamina, o ácido salicílico foi submetido à reação de fotocatalise na ausência de luz. O resultado obtido pode ser observado a seguir. Mais uma vez, a luz apresentou-se como um dos principais fatores nas reações de fotocatalise heterogênea, pois na sua ausência não houve degradação do ácido salicílico.

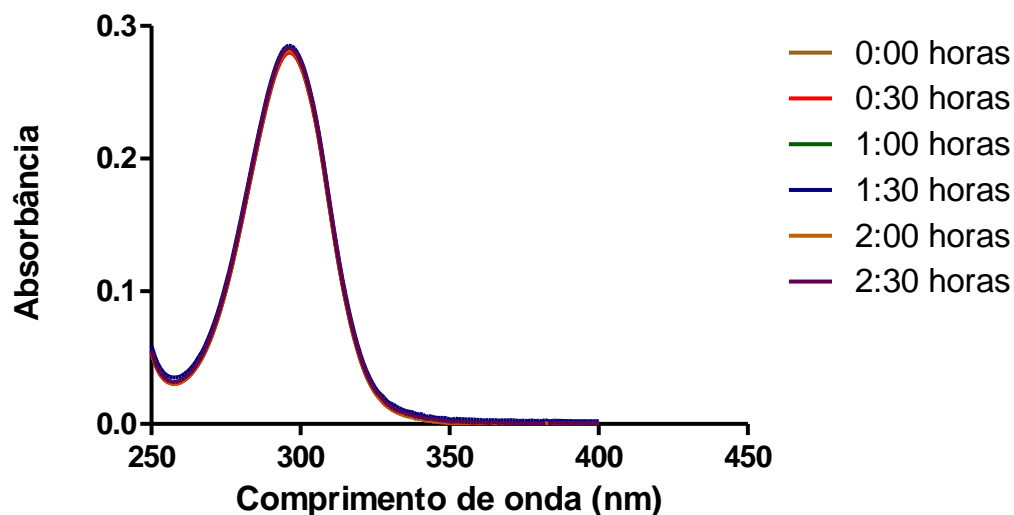


Figura 17. Efeito da inibição na degradação do ácido salicílico na ausência de luz. [AS]= 100 μ M. [TiO₂] = 0,4 g/L. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C.

5.5.3. Efeito das EROs

Para avaliar o efeito das EROs na reação com o ácido salicílico, o estudo foi realizado removendo o O₂ do meio reacional, principal gerador de espécies reativas como O₂^{•-} e H₂O₂. Desta forma, foi possível observar que a ausência das espécies descritas acima não foi relevante, pois mesmo inibindo a sua formação, a reação de fotocatalise ocorreu normalmente, conforme sugere a Figura 18.

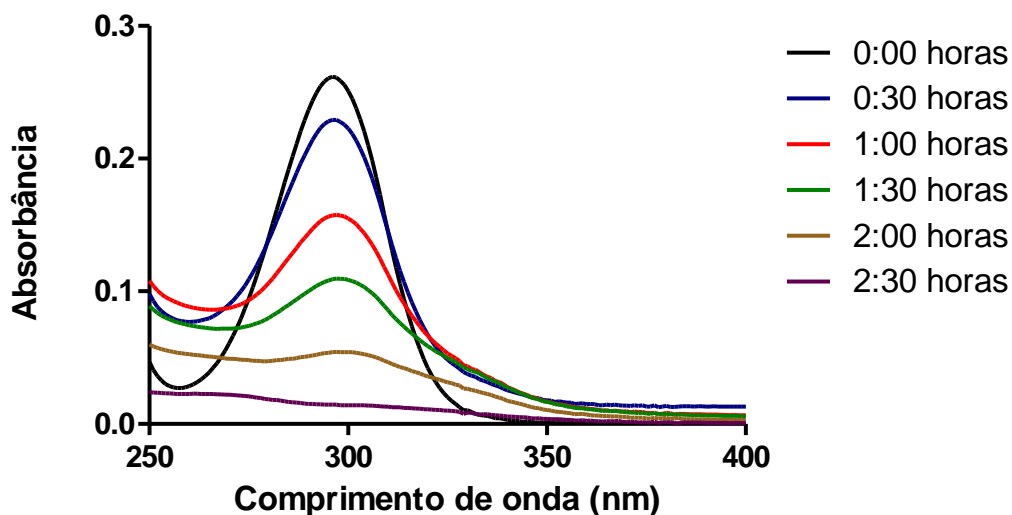


Figura 18. Efeito da inibição na degradação do ácido salicílico a partir da adição de N_2 . $[AS]=100 \mu M$. $[TiO_2]=0,4 \text{ g/L}$. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = $25^\circ C$. Radiação UVC (12 W).

A partir dos resultados obtidos foi realizado o estudo cromatográfico do ácido salicílico, a fim de fazer uma melhor avaliação em sua degradação. A seguir é mostrado o cromatograma obtido da mistura reacional de ácido salicílico submetido à fotocatalise. Como pode ser observado, há a formação de picos em tempos de retenção inferiores ao do próprio ácido, o que sugere a formação de produtos mais hidrofílicos. De fato, sabe-se que a reação de ácido salicílico com radical hidroxila leva a formação de derivados hidroxilados do mesmo (FERRAZ; CONTRERAS; RODRÍGUEZ, 2007). No entanto, até mesmos estes picos acabam sendo decompostos à medida que a reação progride, o que sugere a total mineralização do fármaco, como de fato tem sido proposto (MELO et al., 2008).

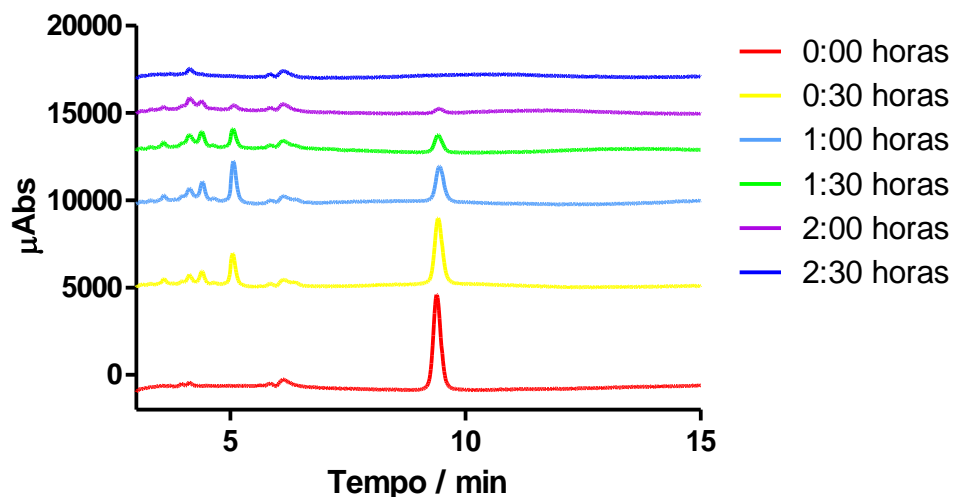


Figura 19. Cromatograma do ácido salicílico após a reação de fotocatalise mediada por TiO_2 .

[AS]= 100 μM . [TiO_2] = 0,4 g/L. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W).

O total desaparecimento do ácido salicílico observado por cromatografia levou a questionarmos se HO^\bullet seria, de fato, o único responsável pela decomposição do mesmo. A total ausência de picos seja em tempos de retenção menores ou maiores sugerem que, ou houve total mineralização ou os subprodutos formados não apresentam núcleos aromáticos. Vale ressaltar que o comprimento de onda utilizado foi 254 nm, onde aromáticos de modo geral absorvem. Assim, pode-se supor que o que resta são compostos alifáticos oxidados, por exemplo, ácidos carboxílicos e derivados, ou mesmo, CO_2 , como sugerindo a total mineralização do material (GARZA-CAMPOS et al., 2016).

Para verificar se o $\bullet\text{OH}$ é mesmo a espécie mais relevante gerada na reação de fotocatalise, um ensaio foi realizado com o ácido salicílico utilizando o reagente de Fenton, um dos promissores POA. Desta forma, a geração de $\bullet\text{OH}$ não estaria diretamente ligada com a reação de fotocatalise, reforçando ainda

mais o fato dos $\bullet\text{OH}$ serem espécies altamente reativas, independentemente de como são geradas.

O reagente de Fenton é uma mistura reacional constituída de H_2O_2 e sal de ferro (II) em meio ácido que gera $\text{HO}\bullet$ (Equação 11) (VILLA; NOGUEIRA, 2005; FERRAZ; CONTRERAS; RODRÍGUEZ, 2007),



Uma vez que uma reação foi realizada a partir do uso do reagente de Fenton e o ácido salicílico também desapareceu totalmente (Figura 19), fica evidente que independente da fonte de geração, o $\text{HO}\bullet$ é de fato capaz de provocar a total decomposição do ácido salicílico. Este resultado encontra suporte na literatura, como pode ser verificado no desenvolvimento de um modelo preditivo que descreve a relação interativa entre % de mineralização e quatro das variáveis de controle (energia, pH, H_2O_2 e ZVI – catalisador muito comum para uso em combinação com ultra som, que possui superfície muito reativa e é capaz de liberar espécies de ferro em solução, iniciando assim as reações de Fenton), Savun-Hekimoğlu e Ince (2018) determinaram que seu modelo foi capaz de mineralizar quase 50% de carbono da amostra de ácido salicílico a partir da reação de Fenton (SAVUN-HEKIMOĞLU; INCE, 2018).

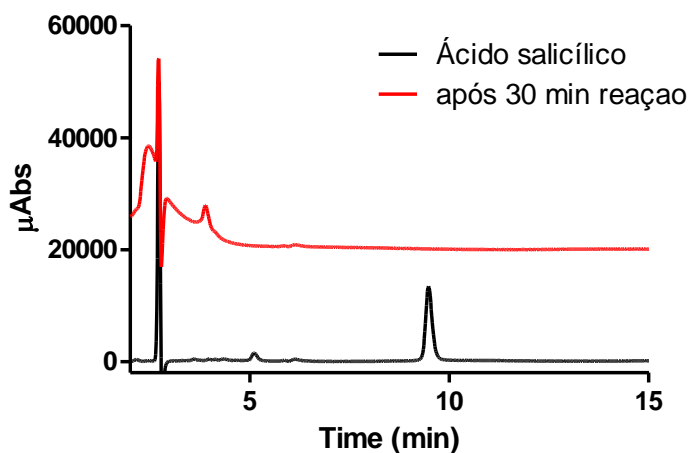


Figura 20. Cromatograma do ácido salicílico após a reação com reagente de Fenton. [AS] = 0,19 mM. [H₂O₂] = 9,8 mM, [FeSO₄] = 1,2 mM. pH = 3. Temperatura = 25°C.

Para o ácido salicílico, foi realizado também um ensaio para avaliar o papel do solvente na reação. Os solventes usados foram álcool, tetraidrofurano, acetonitrila e metil etil cetona. Como pode ser observado na Figura 21, as reações foram totais ou parcialmente inibidas, o que reforça a importância do HO• na decomposição de ácido salicílico.

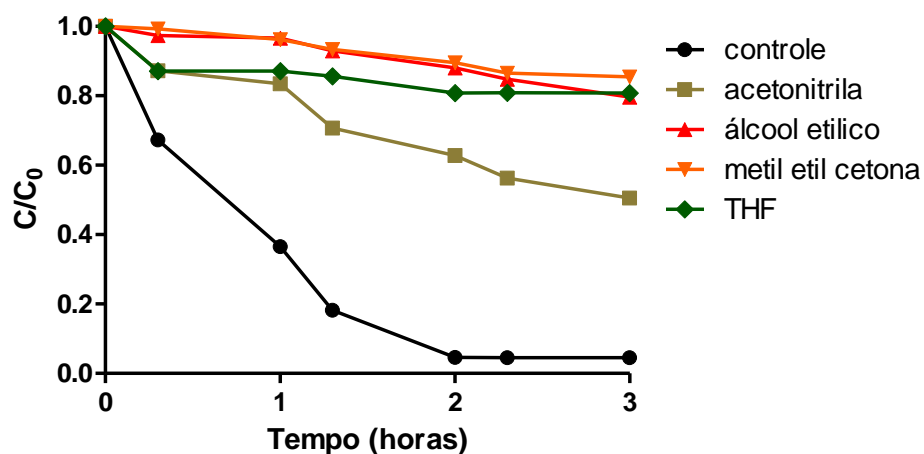


Figura 21. Curva de decaimento da concentração do ácido salicílico em função do tempo de reação. [AS]= 100 μM. [TiO₂] = 0,4 g/L. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W).

O uso de solventes e a supressão causada na degradação do ácido salicílico e rodamina B levantou a questão se os mesmos estariam atuando como neutralizadores de HO• ou inibindo a sua formação por interferência na foto-excitação. Por esta razão, um ensaio foi realizado, tendo como fonte de HO• a fotólise de H₂O₂ na ausência de TiO₂ e desta forma, não teríamos a influência do processo de foto-excitação do semicondutor. Os resultados apresentados na Figura 22 mostram que mesmo nestas condições, a presença dos solventes foi capaz de inibir a degradação do ácido salicílico, reforçando assim, o papel dos solventes como bons neutralizadores de HO•.

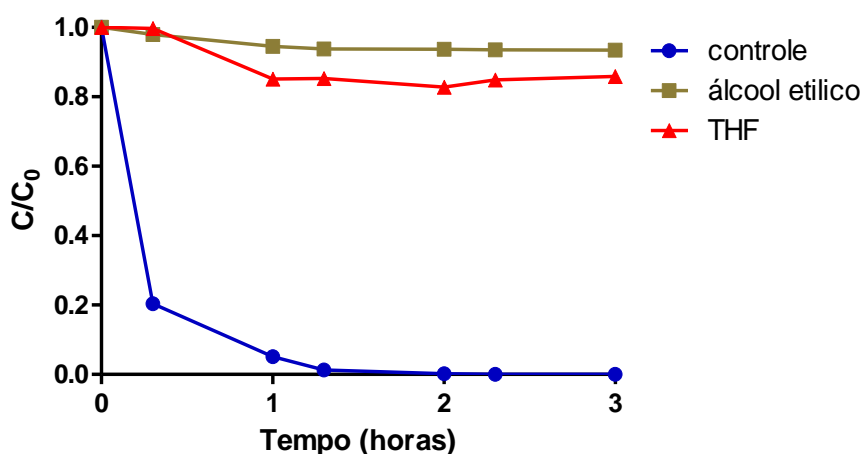


Figura 22. Curva de decaimento da concentração do ácido salicílico em função do tempo de reação. [AS]= 100 µM. [H₂O₂] = 9,8 g/mL. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W).

5.6. Estudo da importância da susceptibilidade à oxidação

Com a intenção de entender a importância da susceptibilidade à oxidação dos compostos submetidos à foto oxidação, realizou-se um estudo com três compostos aromáticos estruturalmente semelhantes, mas com diferente susceptibilidade à oxidação. Os compostos escolhidos foram ácido salicílico, ácido benzóico e o ácido 3,4- diidroxibenzóico, também conhecido como ácido

protocatecúico. O ácido benzóico possui uma estrutura plana consideravelmente simples, com um anel aromático ligado a um grupo carboxílico. O ácido salicílico apresenta a mesma fórmula estrutural do ácido benzóico, porém com uma hidroxila ligada diretamente ao anel aromático, enquanto que o ácido protocatecúico difere da estrutura do ácido salicílico e benzóico por conter duas hidroxilas a mais ligadas ao anel aromático. As fórmulas estruturais do ácido salicílico, benzóico e protocatecúico podem ser observadas na Figura 23.

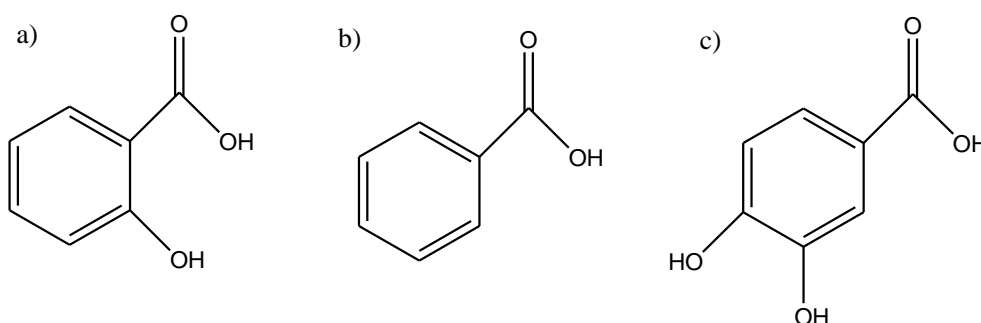


Figura 23. Fórmula estrutural do ácido salicílico (a), ácido benzóico (b) e ácido protocatecúico (c).

Se a oxidabilidade dos compostos for determinante para a sua susceptibilidade à degradação por fotocatalise, poderia se esperar que o ácido protocatecúico seria mais facilmente degradado, devido a presença de dois grupos hidroxilas, que são pontos de oxidação na molécula. Seguindo esta mesma lógica, o ácido salicílico teria reatividade intermediária e por último, o menos oxidável seria o ácido benzóico. No entanto, como pode ser observado na Figura 24, não se observou uma diferença significativa na eficiência de degradação desses compostos. Este resultado sugere que a oxidabilidade do composto foi irrelevante no que diz respeito a sua fotodegradação. A Figura 25 mostra o espectro para os três ácidos separados a fim de comparar a degradação dos mesmos no decorrer do tempo de reação.

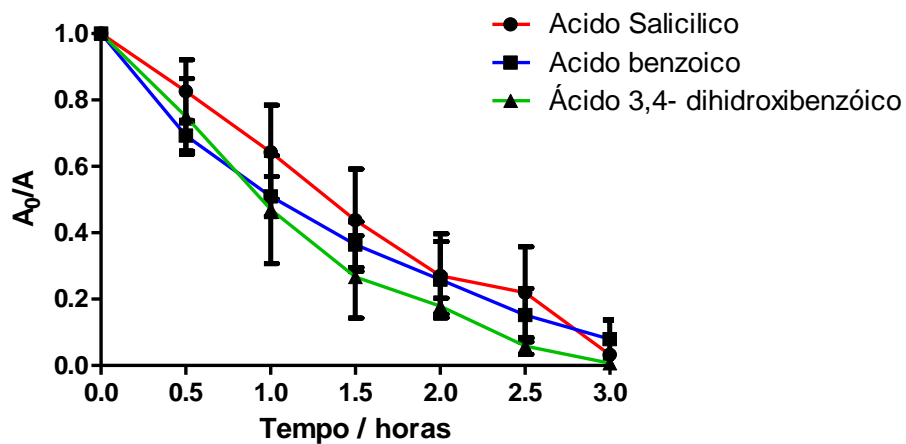


Figura 24. Curva de decaimento da concentração do ácido salicílico, ácido benzoico e ácido protocatecúico em função do tempo de reação. [Ácidos]= 100 μ M. [TiO₂] = 0,4 g/L. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W). Reações realizadas em triplicata. Os resultados representam média e desvio padrão.

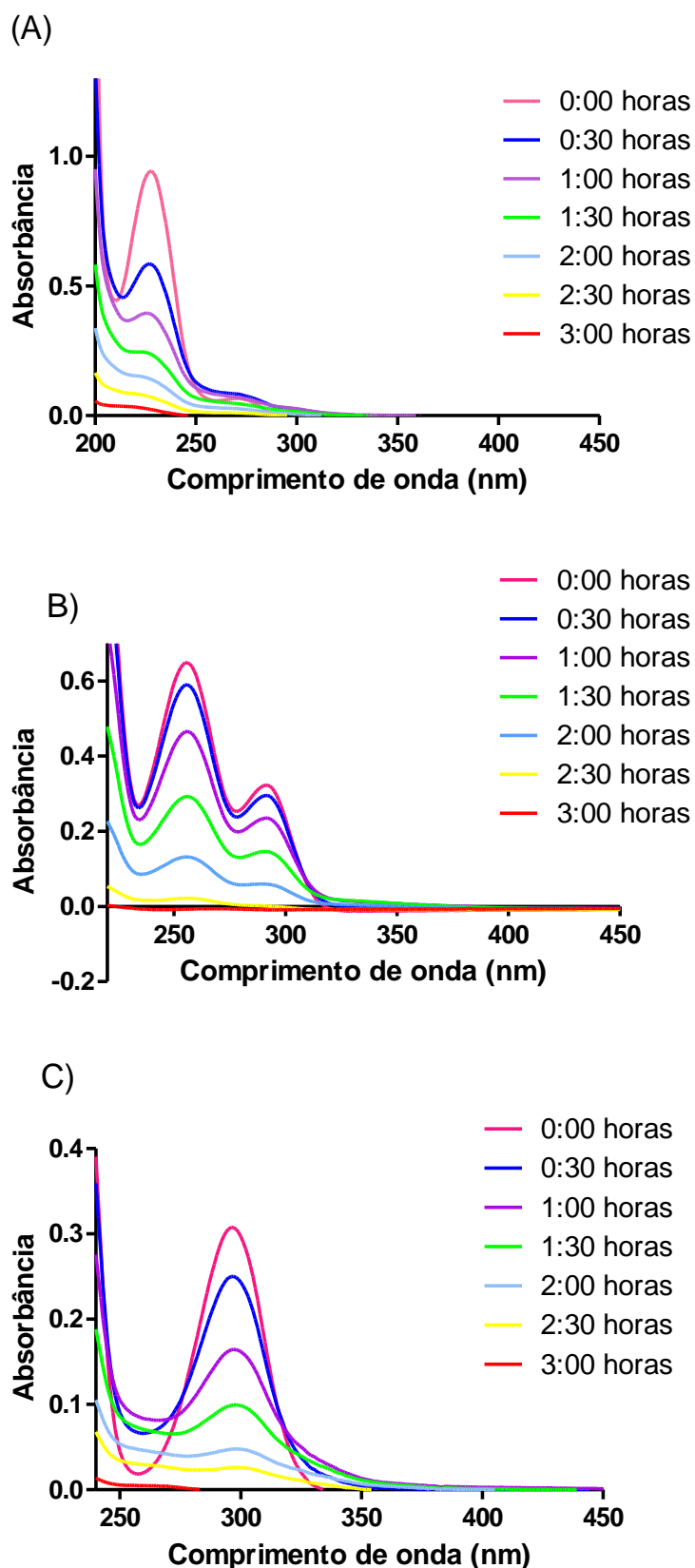


Figura 25. Espectro de UV-Vis do ácido benzóico (A), ácido protocatecuico (B) e ácido salicílico (C) após a reação de fotocatalise mediada por TiO_2 . $[\text{Ácidos}] = 100 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g/L}$. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C . Radiação UVC (12 W).

Para melhor compressão a respeito da degradação dos ácidos, o estudo cromatográfico dessas reações também foi realizado. A análise dos cromatogramas confirmou os resultados observados nos espectros de absorção. Para o ácido protocatecúico, observou-se um pico característico no tempo de 6 minutos aproximadamente e ao decorrer da reação esse pico diminuiu de intensidade até desaparecer totalmente, evidenciando a total degradação do composto (Figura 26). Para o ácido salicílico obteve-se um tempo de retenção de aproximadamente 10 minutos. O mesmo foi degradado totalmente ao fim de 2 horas e meia. Observa-se também a formação de subprodutos, os quais também foram degradados quase totalmente após este período (Figura 27). O pico característico do ácido benzóico foi identificado no tempo de retenção de aproximadamente 7,5 minutos, chegando a ser totalmente consumido durante a reação de fotocatalise (Figura 28). A partir dos resultados obtidos, sugere-se que os HO[•] são capazes de degradar até mesmo os compostos menos susceptíveis a oxidação, devido à sua alta reatividade.

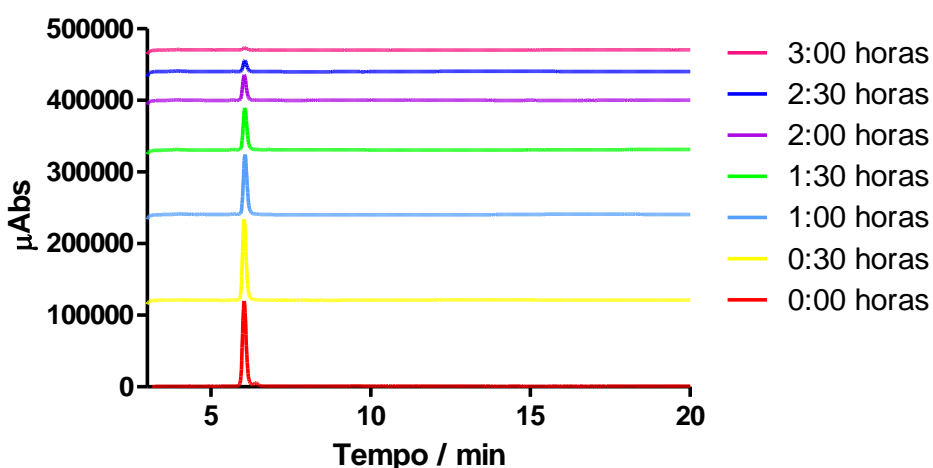


Figura 26. Cromatograma do ácido protocatecuico após a reação de fotocatalise mediada por TiO₂. [AP]= 100 μM. [TiO₂] = 0,4 g/L. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W).

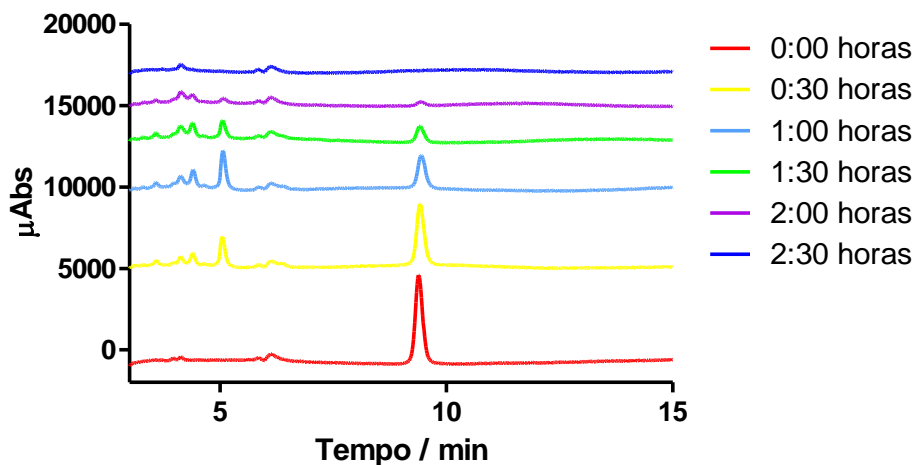


Figura 27. Cromatograma do ácido salicílico após a reação de fotocatalise mediada por TiO_2 . $[\text{AS}] = 100 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g/L}$. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C . Radiação UVC (12 W).

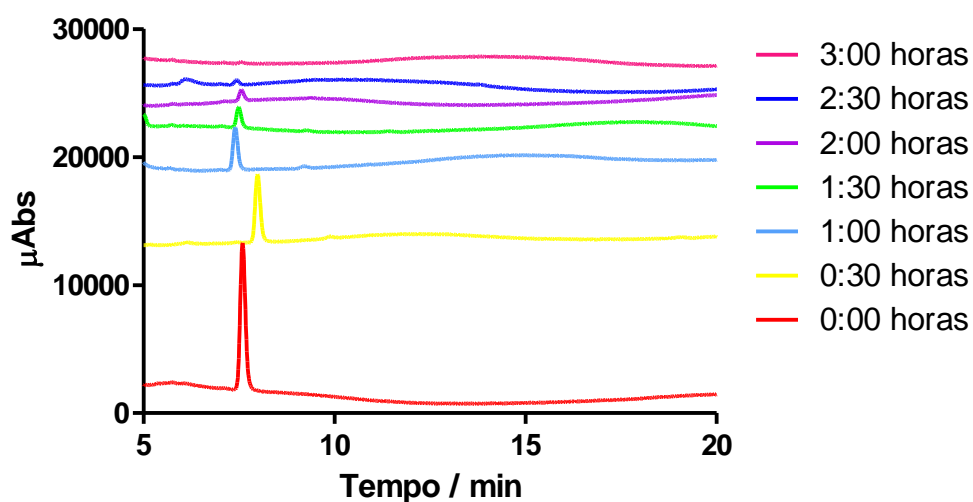


Figura 28. Cromatograma do ácido benzóico após a reação de fotocatalise mediada por TiO_2 . $[\text{AB}] = 100 \mu\text{M}$ $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g/L}$. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C . Radiação UVC (12 W).

5.7. Estudo da importância da susceptibilidade ao ataque eletrofílico

Nas reações de substituições eletrofílicas em compostos aromáticos, o anel age como um nucleófilo atacando a espécie eletrofílica e essa reação acontece dessa forma, devido aos elétrons π do anel, que estão suscetíveis ao ataque (ALMEIDA, 2011; COSTA, 2015; PERNA, 2017). O HO• pode atuar como um oxidante ou eletrófilo atacando moléculas orgânicas pela abstração de hidrogênio ou acoplado-se em duplas ligações e anéis aromáticos (hidroxilação), inclusive em posições substituídas causando reações como desmetoxilação, desalogenação, desalquilação, desnitração, desaminação e descarboxilação (FERRAZ; CONTRERAS; RODRÍGUEZ, 2007) e por isso foi realizado este ensaio para saber até que ponto a susceptibilidade ao ataque eletrofílico dos compostos seria relevante no que diz respeito à fotodegradação.

Para verificar a relevância da susceptibilidade de determinados grupos de moléculas ao ataque eletrofílico, realizou-se um estudo com moléculas dificilmente oxidáveis. As moléculas escolhidas foram: metóxi-benzeno (anisol), acetofenona e nitrobenzeno cujas estruturas são mostradas na Figura 29.

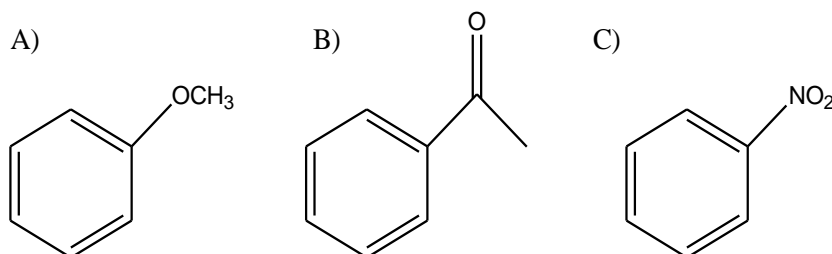


Figura 29. Fórmula estrutural do anisol (a), acetofenona (b) e nitrobenzeno (c).

Do ponto de vista teórico, dentre essas três substâncias, o anisol deveria apresentar maior reatividade frente a ataque eletrofílico, visto possuir um grupo ativador ($-\text{OCH}_3$) presente no anel. De modo oposto, a acetofenona e o nitrobenzeno seriam menos reativos, pois possuem substituintes desativadores em seus anéis aromáticos. A Figura 30 mostra o comportamento dos três compostos quando são comparados a partir dos resultados obtidos na reação de fotocatalise.

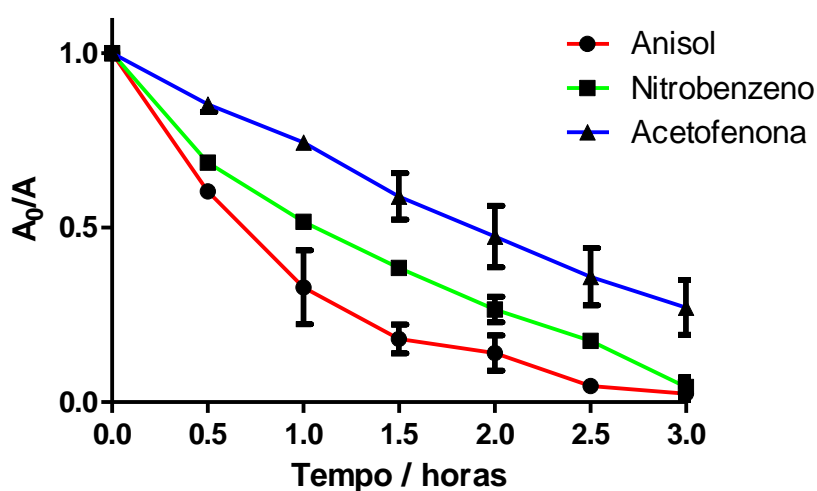


Figura 30. Curva de decaimento da concentração do anisol, acetofenona e nitrobenzeno em função do tempo de reação. $[\text{AN}] = 100 \mu\text{M}$, $[\text{AC}] = 100 \mu\text{M}$, $[\text{NB}] = 100 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g/L}$. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C . Radiação UVC (12 W). Reações realizadas em triplicata. Os resultados representam média e desvio padrão.

Os resultados obtidos para esse grupo de moléculas foi, em partes, o que era esperado. O anisol reagiu mais rápido do que os demais compostos, se mostrando mais susceptível ao ataque eletrofílico devido ao seu grupo doador de elétrons. Todavia, observou-se também que mesmo os compostos com grupos desativadores foram degradados. Este resultado sugere que a alta reatividade do $\bullet\text{OH}$ é suficiente para degradar até compostos de baixa

reatividade frente ao ataque eletrofílico. As alterações espectrais para cada composto estão apresentadas na Figura 31.

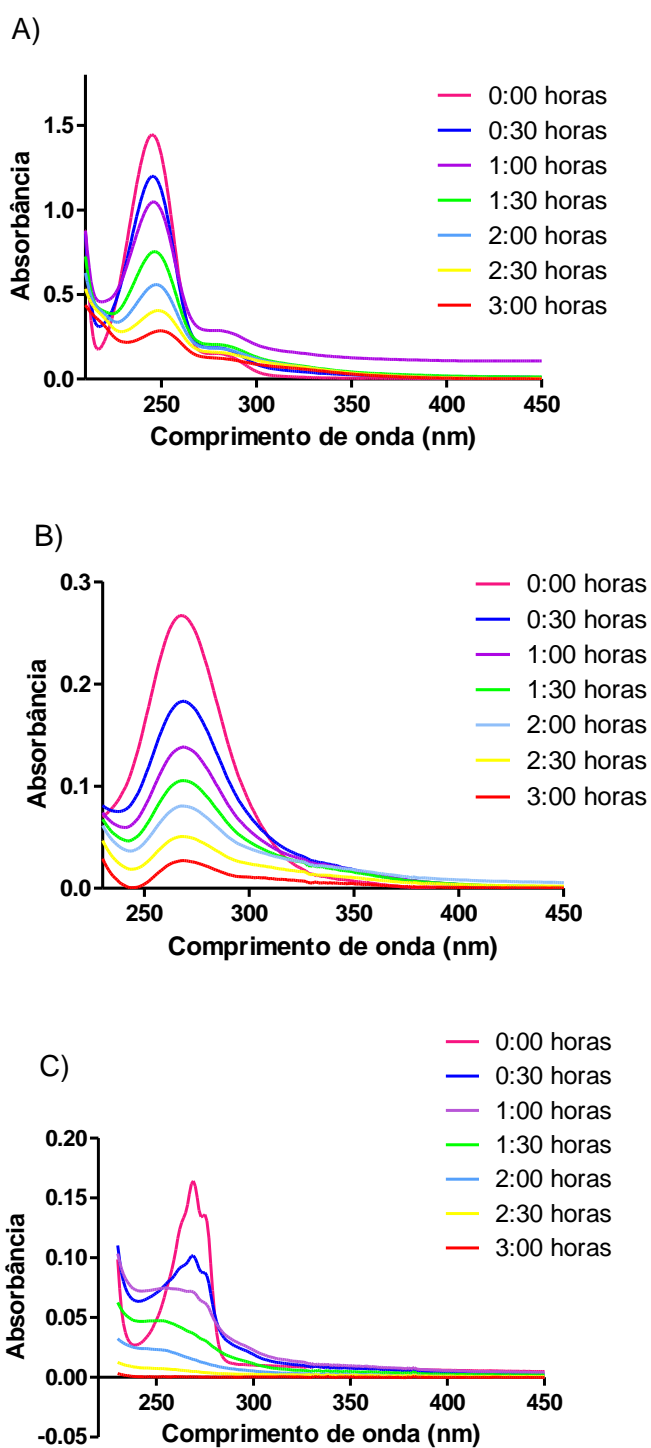


Figura 31. Espectro de UV-Vis da acetofenona (A) e nitrobenzeno (B) e anisol (C) após a reação de fotocatalise mediada por TiO_2 . $[\text{AN}] = 100 \mu\text{M}$, $[\text{acetofenona}] = 100 \mu\text{M}$, $[\text{nitrobenzeno}] = 100 \mu\text{M}$, $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g/L}$. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C . Radiação UVC (12W).

Muitas vezes, apenas pela análise do espectro de absorção não é possível determinar a formação ou não de produtos de degradação das moléculas que são submetidas à reação e para o melhor entendimento e compreensão desses produtos, o estudo cromatográfico foi realizado posteriormente. O cromatograma referente ao anisol apresentou somente um pico referente ao tempo de retenção (aproximadamente 15 minutos) e durante toda a análise cromatográfica nenhum outro pico foi detectado, evidenciando que não houve a formação de produtos secundários. Após uma hora da reação não havia mais o pico referente à molécula de anisol, sugerindo a sua total degradação, conforme sugere a Figura 32.

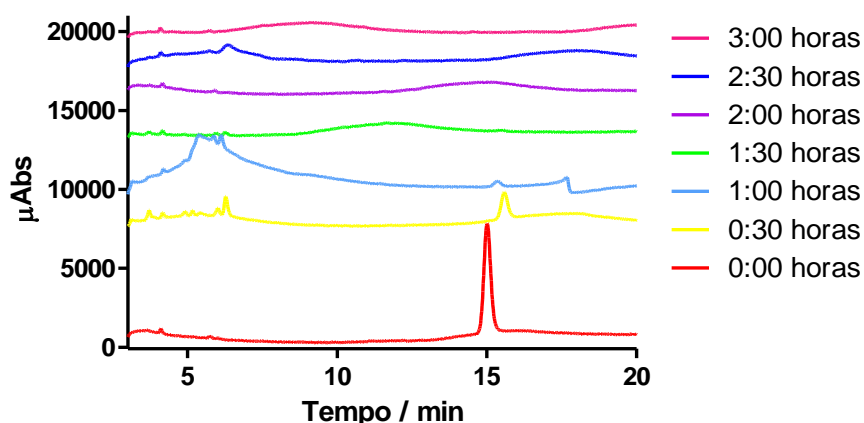


Figura 32. Cromatograma do anisol após a reação de fotocatalise mediada por TiO_2 . $[\text{AN}] = 100 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g/L}$. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C . Radiação UVC (12W).

Por sua vez, no cromatograma da acetofenona pôde ser observado além do seu pico referente ao tempo de retenção característico da molécula (8 minutos, aproximadamente), o surgimento de um novo pico depois de transcorridos 30 minutos de reação, sugerindo que possa ser um dos produtos da degradação da acetofenona. Foi feita a ampliação do cromatograma para melhor observação dos picos formados na reação, para melhor visualização,

como mostra a Figura 34. Como pode ser observado, mesmo após 3 horas de irradiação, ainda restou parte da acetofenona e picos referentes a produtos de degradação, indicando, portanto, a sua menor reatividade comparado ao anisol.

Este resultado encontra suporte na literatura, como pode ser verificado a partir do estudo realizado por Ahmad, Andeel e Yasin (2016) onde sintetizaram nanopartículas de TiO_2 usando sulfato de dodecil de sódio como agente diretivo de estrutura. As partículas foram caracterizadas na forma de anatase e a degradação da acetofenona foi realizada a partir da luz solar. Constataram que aproximadamente 70% de acetofenona foi mineralizada após 4 horas de reação mediante radiação solar na presença do catalisador sintetizado previamente, enquanto que, houve apenas 10% de mineralização da acetofenona apenas com a radiação solar (AHMAD; ANDEEL; YASIN, 2016).

Amereh e Afshar (2010) realizaram ensaios de fotodegradação para acetofenona e tolueno em águas residuais a partir da utilização de nano partículas de TiO_2 em pó suportadas por zeólito NaX e constataram que para a mineralização completa dos compostos em CO_2 e H_2O , o nano óxido de titânio à base de zeólito NaX é superior ao pó de nano óxido de titânio. Os padrões de DRX feitos neste estudo mostram que o TiO_2 suportado é cristalizado na forma anatase e ainda foi possível constatar que as EROs envolvidas no processo, principalmente os $\bullet OH$ foram relevantes na degradação destes e de outros substratos orgânicos (AMEREH; AFSHAR, 2010).

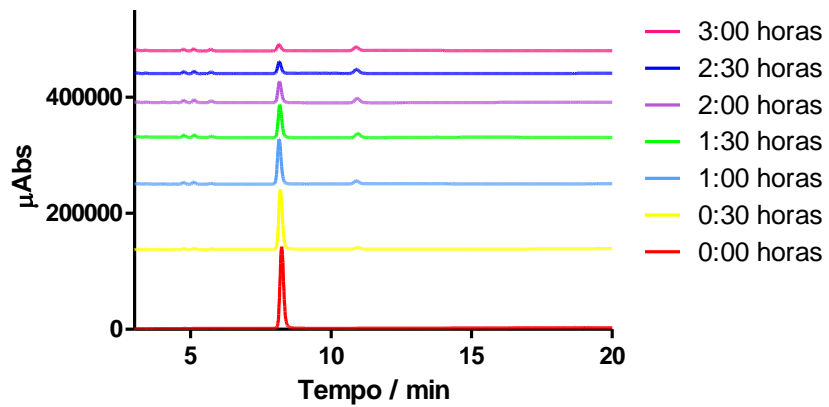


Figura 33. Cromatograma da acetofenona após a reação de fotocatalise mediada por TiO_2 . $[\text{AC}] = 100 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g/L}$. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C . Radiação UVC (12 W).

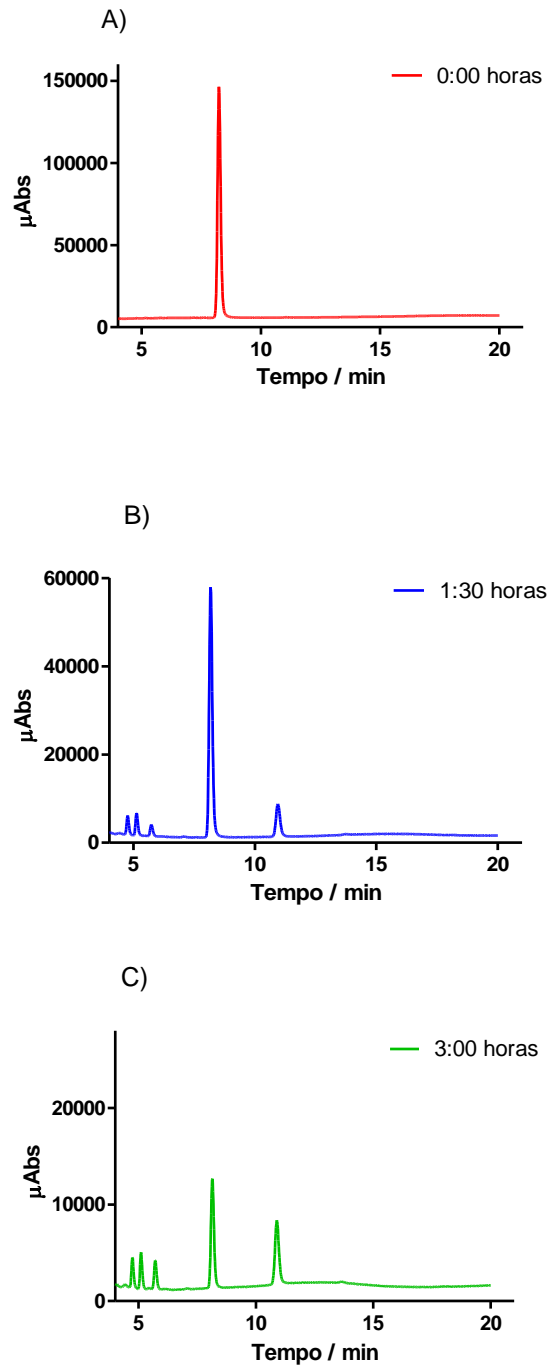


Figura 34. Cromatograma da acetofenona, nos tempos de reação 0 horas (A), 1:30 hora (B) e 3 horas (C). [AC]= 100 μ M. [TiO₂] = 0,4 g/L. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W).

O cromatograma do nitrobenzeno (Figura 35) apresentou tempo de retenção em torno de 10 minutos, o qual desapareceu sem indícios de formação de subprodutos, o que sugere a total mineralização da molécula. Este resultado

encontra suporte na literatura, como pode ser verificado no estudo realizado por Zhang et al. (2017) em um de seus estudos com arranjos de nanotubos de $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ verificaram que o nitrobenzeno poderia ser totalmente mineralizado para substâncias inorgânicas inofensivas. Discutiram também o mecanismo de degradação do nitrobenzeno e sugeriram que as espécies $\cdot\text{OH}$, h^+ e $\text{O}_2\cdot^-$ são intermediários ativos no processo de degradação catalítica. Consideraram ainda os nanotubos de $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ como sendo catalisadores promissores e com grande perspectiva de desenvolvimento para a degradação do nitrobenzeno em águas residuais (ZHANG et al., 2017).

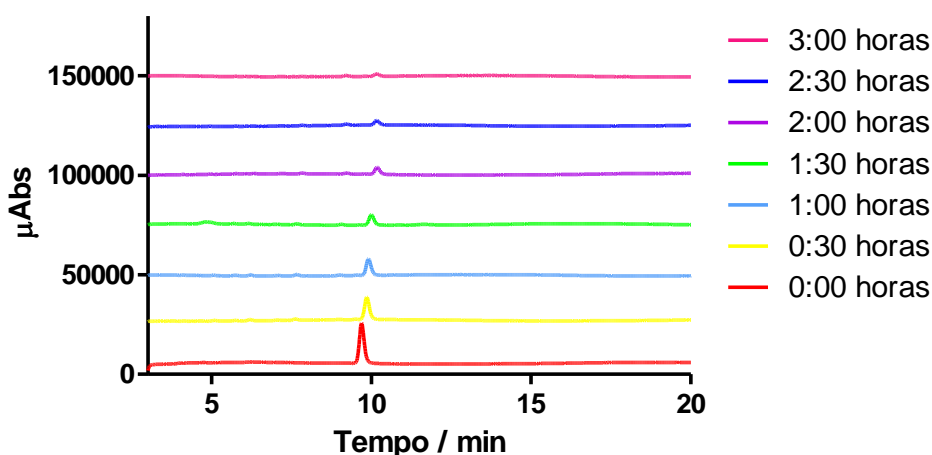


Figura 35. Cromatograma do nitrobenzeno após a reação de fotocatalise mediada por TiO_2 . $[\text{NB}] = 100 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g/L}$. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C . Radiação UVC (12 W).

5.8. Estudo da importância da susceptibilidade à oxidação e ao ataque eletrofílico aplicado aos fármacos

Um grupo de fármacos com estruturas parecidas com os demais compostos testados foi selecionado a fim de verificar a sua degradação mediante à reação de fotocatalise. Os fármacos escolhidos foram: cetoprofeno e acetoaminofenol, conhecido popularmente como paracetamol. As fórmulas estruturais desses medicamentos são mostradas na Figura 36. O princípio que norteou esta escolha foi a presença de grupos oxidáveis e que poderiam favorecer ataque eletrofílico no paracetamol e, de modo oposto, a ausência dos mesmos no cetoprofeno.

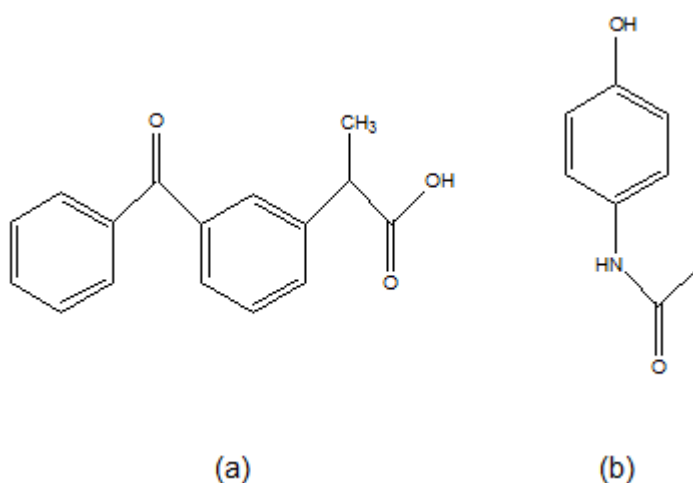


Figura 36: Fórmula estrutural do cetoprofeno (a) e do paracetamol (b).

Os fármacos foram submetidos à reação de fotodegradação com e sem TiO_2 a fim de verificar a eficiência da reação sem catalisador. Como pode ser observado na Figura 37, o cetoprofeno apresentou degradação até mesmo na ausência de TiO_2 .

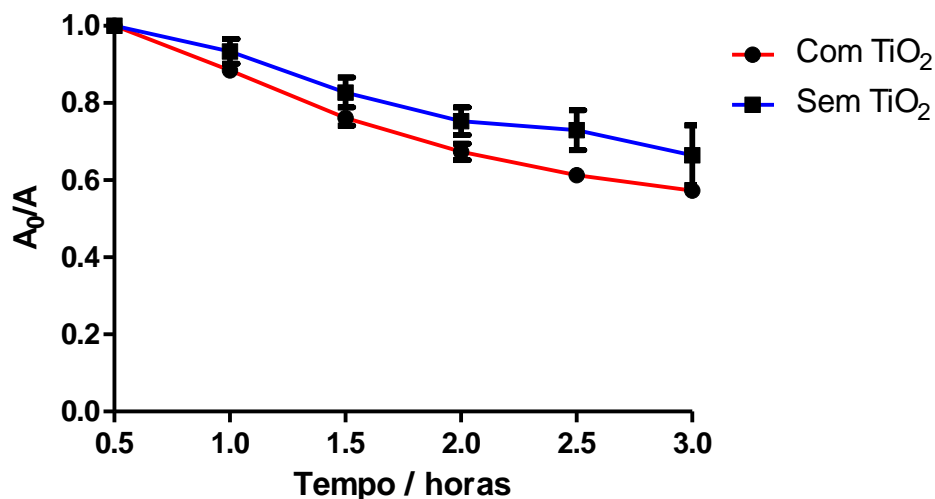


Figura 37. Curva de decaimento da concentração do cetoprofeno na presença e na ausência de TiO₂ em função do tempo de reação. [CET]= 100 μM, [TiO₂] = 0,4 g/L. Volume final de solução 25 mL. Temperatura=25°C. Radiação UVC (12 W). Reações realizadas em triplicata. Os resultados representam média e desvio padrão.

A partir da observação da Figura 38 pode-se observar que o cetoprofeno possui uma banda de absorção característica no comprimento de onda de 262 nm. Transcorridos 30 minutos da reação, essa banda não foi mais observada, todavia, uma nova banda surge e se faz presente em toda a reação. Pode-se sugerir que tal fato acontece devido à mudança na fórmula estrutural da molécula, evidenciando que houve reação, porém nem todo o novo produto formado foi consumido. O mesmo foi observado para a reação na ausência de TiO₂.

O cetoprofeno é susceptível a reação de fotólise, como foi observado por Barros (2014) em um de seus trabalhos, onde foi investigada a fotólise de alguns fármacos como cetoprofeno, paracetamol, naproxeno e ibuprofeno. Barros identificou que a reação de fotólise do cetoprofeno aconteceu em alguns minutos ou segundos, dependendo das condições propostas, sendo mais rápida do que

as reações com os demais fármacos estudados (BARROS, 2014). Sarbó et al., observaram que a degradação do cetoprofeno sob radiação UV de 254 nm ocorria quase 40 vezes mais rápida do que a degradação do ibuprofeno, sob as mesmas condições experimentais, indicando que a molécula de cetoprofeno absorve de modo muito mais eficiente a radiação nesse comprimento de onda (SARBÓ et al., 2011). O cetoprofeno também foi submetido à reação com o uso do filtro de bloqueio em 280 nm e sua degradação também foi inibida pelo filtro, conforme mostra a Figura 40. Em outras palavras, este nosso resultado corrobora com a literatura mostrando que o cetoprofeno é susceptível a fotólise na ausência de TiO_2 . Diante dessas evidências bibliográficas e dos resultados aqui obtidos, podemos concluir que o cetoprofeno não foi o modelo ideal para testar a nossa hipótese, ou seja, sua susceptibilidade a oxidação e/ou ataque eletrofílico.

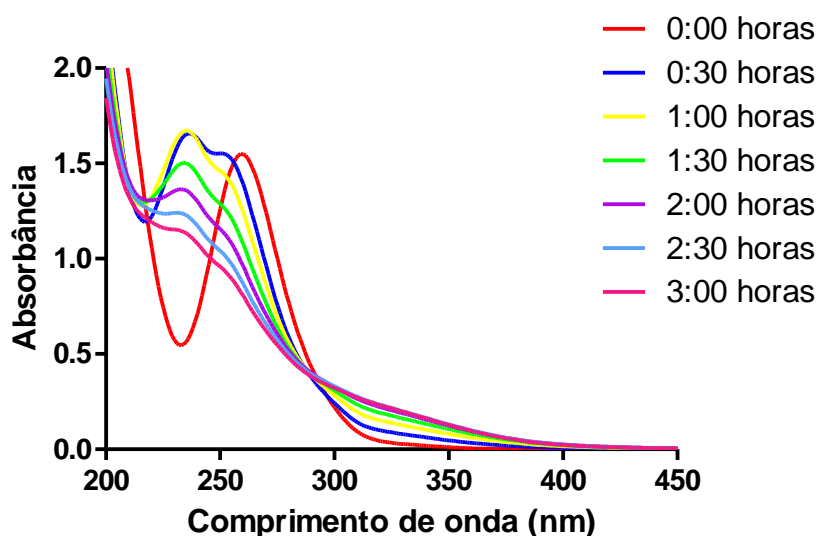


Figura 38. Espectro de UV-Vis do cetoprofeno após a reação de fotocatalise mediada por TiO_2 . [CET]= 100 μM . [TiO_2] = 0,4 g/L. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W).

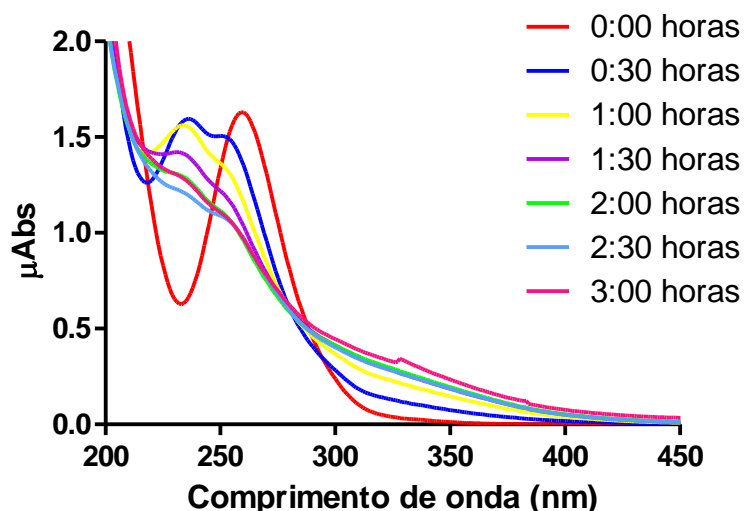


Figura 39. Espectro de UV-Vis do cetoprofeno após a reação de fotocatalise sem o uso de TiO₂.

[CET]= 100 μM. [Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W).

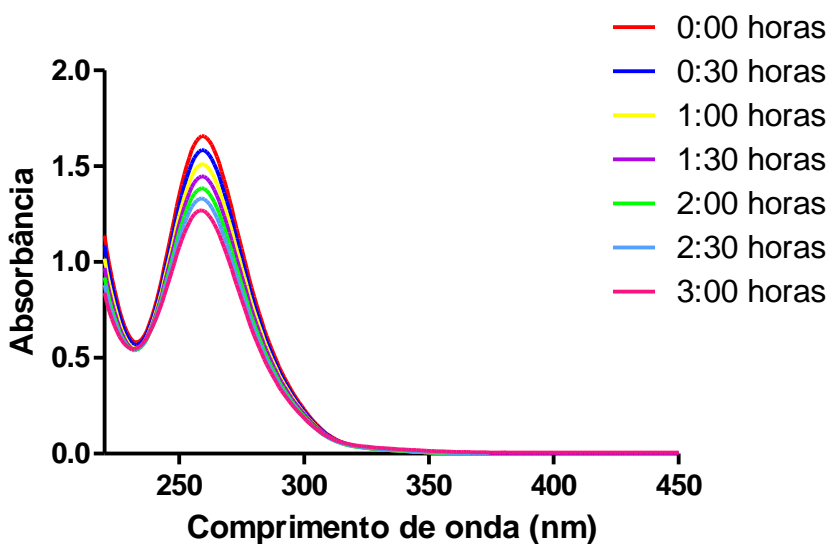


Figura 40. Espectro de UV-Vis do cetoprofeno após a reação com o uso do filtro de bloqueio de

luz. [CET]= 100 μM. [TiO₂] = 0,4 g/L. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C.

O paracetamol é conhecido como um fármaco de fácil degradação, pois apresenta em sua estrutura grupos oxidáveis e ativadores e em um de seus estudos, Lin et al. (2016) constatou sua completa degradação em um ensaio realizado a partir da utilização do TiO₂ dopado com peroxodissulfato de potássio

($K_2S_2O_8$) sob luz visível. Nesse estudo, realizaram também a reação de fotocatalise mediada apenas com TiO_2 do fabricante Degussa P25 e a partir deste a taxa de degradação foi de apenas 75% enquanto que para o semicondutor dopado a taxa de degradação do PCT foi de 100%. As condições experimentais ideais determinadas foram: 0,1 mM de PCT; concentração de TiO_2 igual a 1 g/L; pH 9; temperatura do sistema em 22°C e tempo de reação igual a 9 horas (LIN et al., 2016). Barros (2014) observou uma taxa de 96,3% de degradação do paracetamol em um de seus trabalhos, quando o submeteu ao processo de UV/ TiO_2/O_3 (BARROS, 2014). Devido a presença de seus grupos ativadores e oxidáveis, espera-se que o paracetamol fosse o fármaco mais facilmente degradado na reação. Todavia, como pode ser observado na Figura 41, o paracetamol foi pouco susceptível a degradação e quando submetido a reação sem o uso de TiO_2 a decomposição do mesmo foi totalmente inibida, como mostra a Figura 42.

A Figura 43 mostra o decaimento da concentração de paracetamol nas reações mediante presença e ausência de TiO_2 .

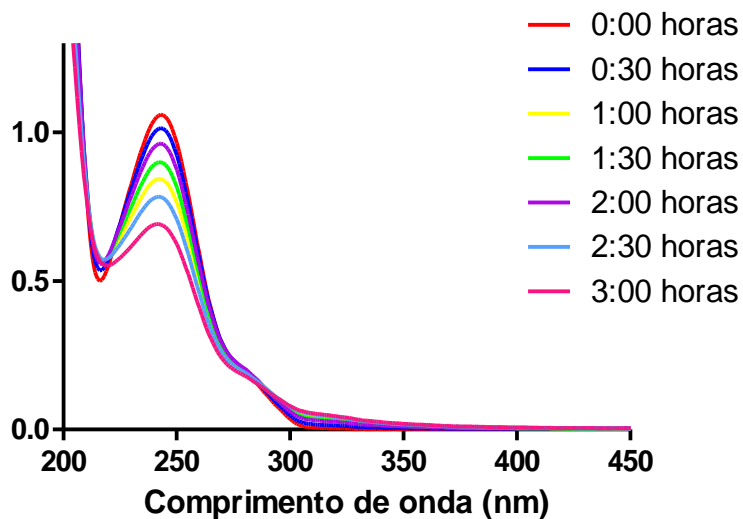


Figura 41. Espectro de UV-Vis do paracetamol após a reação de fotocatalise mediada por TiO_2 . [PCT]= 100 μM . [TiO_2] = 0,4 g/L. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W).

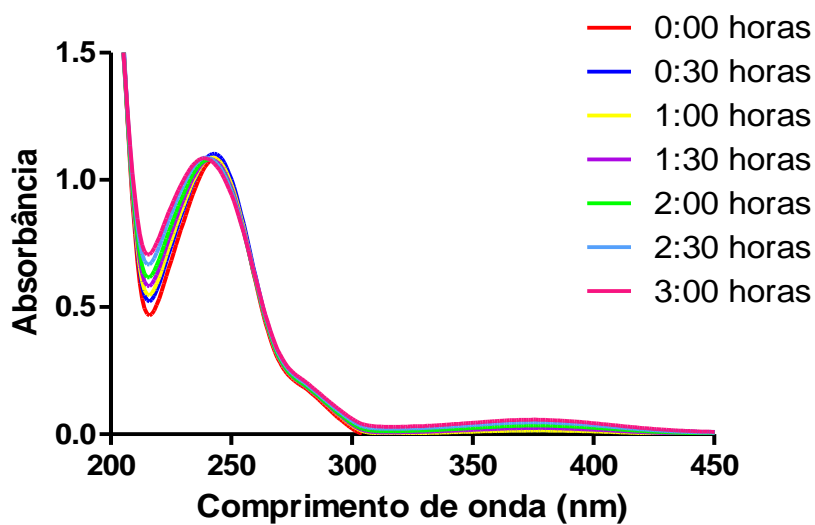


Figura 42. Espectro de UV-Vis do paracetamol após a reação de fotocatalise sem uso de TiO_2 . [PCT]= 100 μM . [TiO_2] = 0,4 g/L. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W).

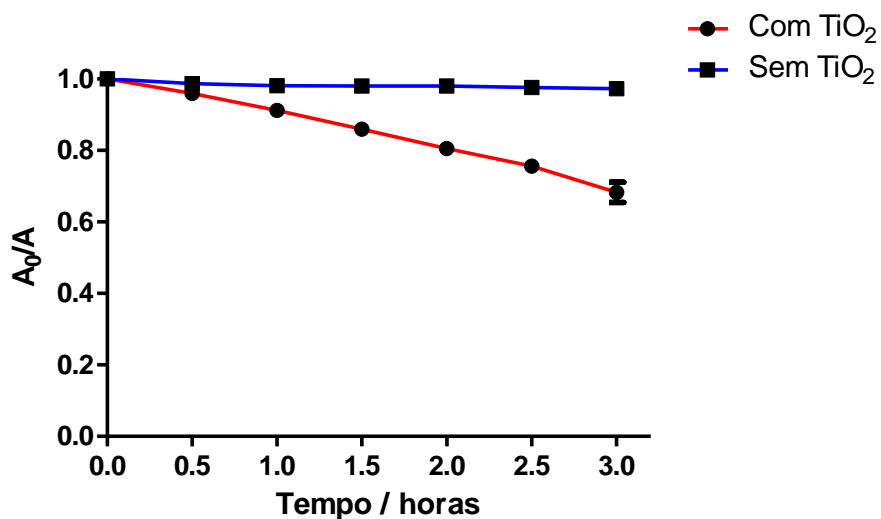


Figura 43. Curva de decaimento da concentração do paracetamol na presença e ausência de TiO_2 em função do tempo de reação. $[PCT]= 100 \mu M$, $[TiO_2] = 0,4 \text{ g/L}$. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = $25^\circ C$. Radiação UVC (12 W). Reações realizadas em triplicata. Os resultados representam média e desvio padrão.

A fim de tentar melhorar a decomposição do paracetamol, fez-se um ensaio mudando o semicondutor TiO_2 para o ZnO , porém, até mesmo com a mudança do semicondutor a reação de fotodegradação do paracetamol não ocorreu, conforme Figura 44. De fato, o paracetamol mediante reação com TiO_2 e ZnO se mostrou menos oxidável do que o ácido salicílico, conforme pode ser observado na Figura 45.

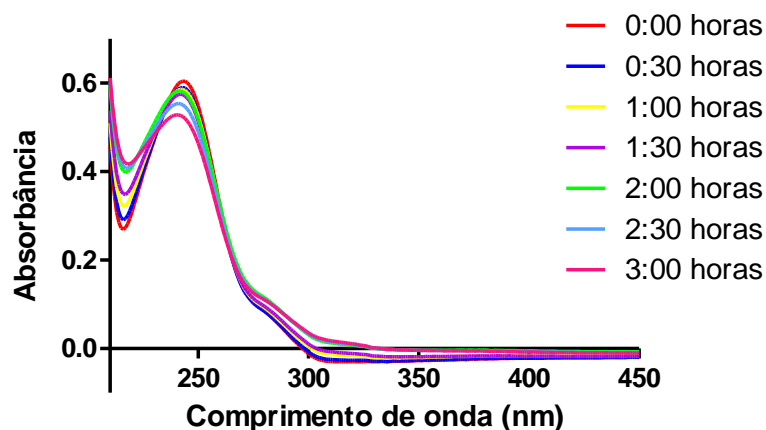


Figura 44. Espectro de UV-Vis do paracetamol após a reação de fotocatalise mediada por ZnO. [PCT]= 100 μ M. [TiO₂] = 0,4 g/L. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W).

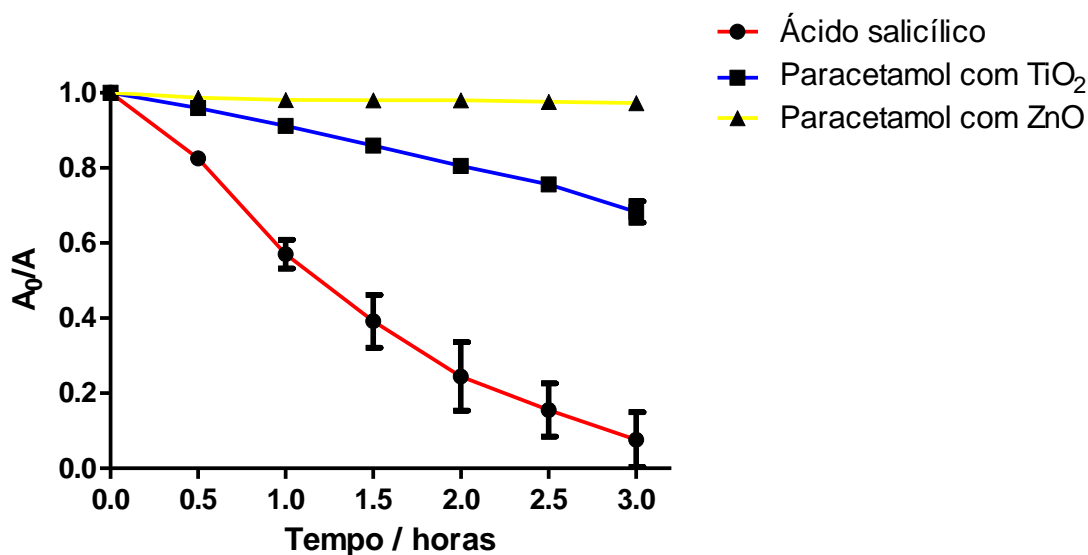


Figura 45. Curva de decaimento da concentração do ácido salicílico e paracetamol mediante reações na presença de TiO₂ e ZnO em função do tempo de reação. [PCT]= 100 μ M, [TiO₂] = 0,4 g/L, [ZnO] = 0,4 g/L. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C. Radiação UVC (12 W). Reações realizadas em triplicata. Os resultados representam média e desvio padrão.

Considerando os resultados anteriores apresentados neste trabalho, a baixa reatividade do paracetamol foi inesperada, uma vez que em sua estrutura existem dois grupos considerados tipicamente oxidáveis e doadores (ativadores)

de elétrons. Considerando que é pouco provável que radicais hidroxila gerados na fotocatalise não possam degradar o paracetamol, considerou-se que a sua baixa reatividade possa estar relacionada a inibição do processo de fotoexcitação. A fim de testar esta hipótese e sugerir uma explicação para tal fato, realizou-se um ensaio com uma molécula cuja estrutura se assemelha ao paracetamol. O composto selecionado foi o 4-aminofenol, cuja fórmula estrutural é mostrada na Figura 46. A ideia foi testar se o mesmo poderia inibir o processo de fotocatalise da rodamina B. A hipótese se confirmou, pois, a decomposição da rodamina na presença do 4-aminofenol foi fortemente inibida (Figura 47).

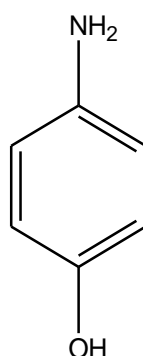


Figura 46: Fórmula estrutural do 4-aminofenol.

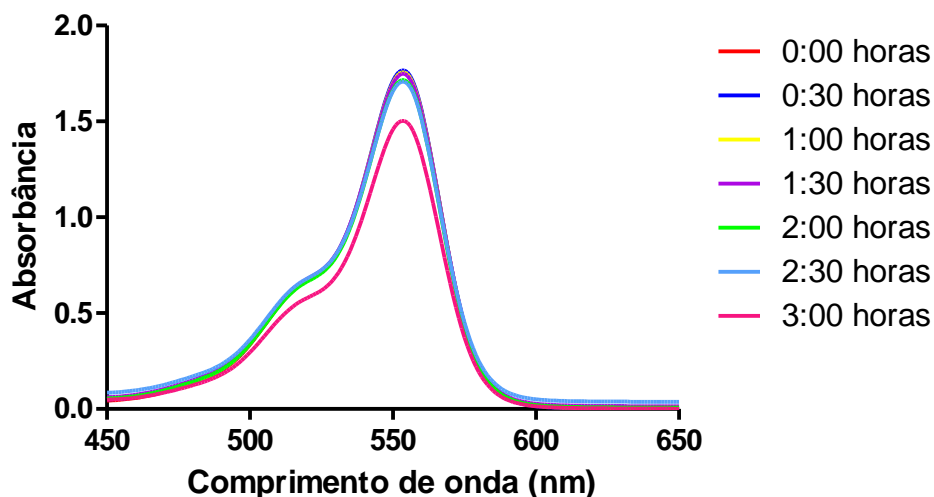


Figura 47. Espectro de UV-Vis da reação de fotocatalise mediada por TiO_2 da rodamina com o 4-aminofenol. $[\text{R}] = 10 \text{ mg/L}$. $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g/L}$. $[\text{4-aminofenol}] = 10 \text{ mM}$. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C . Radiação UVC (12 W).

Ensaio com diminuição da concentração de 4-aminofenol foram realizados a fim de verificar até que ponto a reação da rodamina seria inibida, conforme mostradas na Figura 48.

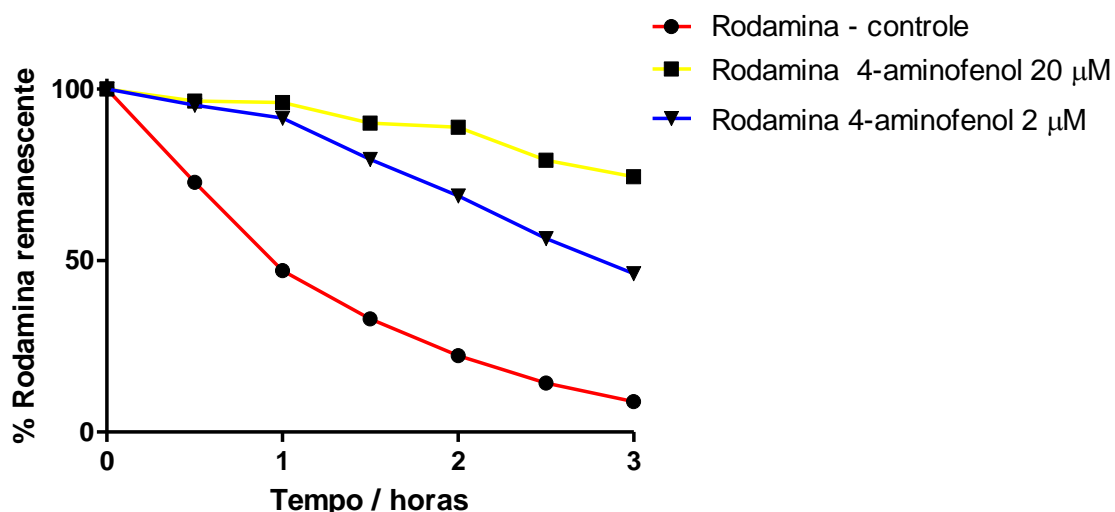


Figura 48. Curva de decaimento da concentração da rodamina na presença de 4-aminofenol em função do tempo de reação em diferentes concentrações. $[\text{R}] = 10 \text{ mg/L}$. $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g/L}$. Volume final de solução 25 mL. Temperatura = 25°C . Radiação UVC (12 W). Reações realizadas em triplicata. Os resultados representam média e desvio padrão.

Diante desses resultados, chegou-se à conclusão que o paracetamol também não foi um fármaco ideal para testar os efeitos de oxidabilidade e susceptibilidade eletrofílica dos mesmos à fotodegradação. No entanto, isto não invalida nossos achados, ou seja, que o processo de fotodegradação mediada por TiO_2 é eficiente independentemente da reatividade da molécula orgânica sujeita à degradação. Os resultados obtidos com o paracetamol abrem novas linhas de investigação, as quais serão objetos de estudos futuros.

6. CONCLUSÕES

- Foi possível estabelecer que as reações de fotocatalise não são efetivas na ausência de TiO_2 ou de luz;
- Demonstrou-se que o radical hidroxila é a principal ERO responsável pela degradação dos compostos aqui estudados;
- O radical ânion superóxido e o peróxido de hidrogênio apresentaram-se menos efetivos perante as reações de fotodegradação;
- A reação do ácido salicílico com reagente de Fenton confirmou a relevância do radical hidroxila;
- Demonstrou-se que independente da presença ou ausência de grupos oxidáveis, todos os compostos aromáticos estudados foram susceptíveis à degradação, o que demonstra o forte poder oxidante do radical hidroxila;
- Demonstrou-se que a presença de grupos ativadores do anel frente a ataque eletrofílico favoreceu a fotodegradação, embora mesmo aqueles com grupos desativadores foram passíveis de degradação, o que reforça o forte poder eletrofílico do radical hidroxila;
- Devido a características inesperadas dos fármacos utilizados, não foi possível estabelecer uma relação entre a reatividade dos mesmos e a eficiência de suas fotodegradações. Estudos futuros deverão ser realizados para o entendimento dos efeitos observados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, Sana; ANDEEL, Almas; YASIN, Khizra. Photo Catalytic Degradation of Acetophenone by using TiO₂ Nanoparticles. **Iosr Journal Of Applied Chemistry**, D, v. 9, n. 11, p.75-80, 2016.

ALMEIDA, Carlos Roberto de Oliveira. **Compostos aromáticos**. 2011. Disponível em: <http://www.dequi.eel.usp.br/~croa/pdf/QuimicaOrganica1-Cap7_8.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2017.

ALMEIDA, Kleder Gomes de. **Efeitos do dimetilsulfóxido e da oxigeno terapia hiperbárica em retalho cutâneo: avaliação macroscópica e celular**. 2015. 83 f. Tese (Doutorado) - Curso de L, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2015.

AMEREH, Ehsan; AFSHAR, Shahrara. Photodegradation of acetophenone and toluene in water by nano-TiO₂ powder supported on NaX zeolite. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 120, n. 2-3, p.356-360, abr. 2010.

AMORIM, Suélen Maria de. **Desenvolvimento de tintas fotocatalíticas com estabilidade aumentada utilizando fotocatalisadores à base de microesferas de dióxido de titânio**. 2017. 126 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

ANDREOZZI, Ricardo et al. Advanced oxidation process (AOP) for water purification recovery. **Catalysis Today**, p.51-59, 1999.

AQUINO, Daniela Silva de; BARROS, José Augusto Cabral de; SILVA, Maria Dolores Paes da. A automedicação e os acadêmicos da área de saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, [s.l.], v. 15, n. 5, p.2533-2538, 2010.

ARAÚJO, Karla Santos et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água – Na Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, Taubaté p. 387-401, 2016.

BARROS, Allen Lopes de. **Estudos de degradação de fármacos em meio aquoso por processos oxidativos avançados**. 2014. 100 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 4, p.523-530, 2003.

BRAGATTO, Julia. **Síntese e caracterização do sistema CeO₂ – TiO₂ para aplicação em fotocatalise heterogênea na fotodegradação do corante azul de metileno**. 2016. 49 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.

BRANCHER, Marlon; OLIVEIRA, Valéria Vidal de; LISBOA, Henrique de Melo. **Fotocatalise heterogênea e sua aplicação em superfícies auto limpantes**. 2008. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/profile/Marlon_Brancher/publication/277710836_Fotocatalise_Heterogenea_e_sua_Aplicacao_em_Superficies_Auto-limpantes/links/5570984908aedcd33b280f29/Fotocatalise-Heterogenea-e-sua-Aplicacao-em-Superficies-Auto-limpantes.pdf>. Acesso em: 11 nov. 2017.

BRANDT, Emanuel Manfred Freire. **Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura.** 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v18n3/1413-4152-esa-18-03-00187.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

BRONDANI, Patrícia Bulegon. **Reações de Substituição Eletrofílica em Aromáticos.** Disponível em: <<http://nuquiocat.quimica.blumenau.ufsc.br/files/2015/08/Reações-de-Substituição-Eletrofílica-em-Aromáticos.pdf>>. Acesso em: 24 nov. 2017.

BRITO, Chrystiane; ARAÚJO, Elaine de; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos Alberto. Aplicação de Métodos Oxidativos Avançados para a Desinfecção de Água. **Revista Virtual de Química**, F, v. 7, n. 5, p.1617-1634, 2015.

BUTH, Daniel Frederico. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado.** 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CAHINO, Arthur Marinho; ROCHA, Elisângela Maria Rodrigues. Fotocatálise solar por UV/H₂O₂ no tratamento de lixiviado de aterro sanitário aliado ao uso de inibidor na remoção de dco e cor. **Revista Dae**, [s.l.], v. 65, n. 208, p.56-67, 2017. Editora Cubo Multimídia.

CARBALLA, M. et al. Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a sewage treatment plant of northwest Spain. **Water Science & Technology**, v. 52, n. 8, p.29-35, 2005.

CARDOSO, Naiara. **Automedicação e uso indiscriminado de medicamentos**. 2013. Disponível em: <<http://www.nerj.rj.saude.gov.br/internet/?p=2663>>. Acesso em: 07 nov. 2017.

CERVANTES, Thiago N. M.; ZAIA, Dimas A. M.; SANTANA, Henrique de. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre TiO_2 na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, Londrina, v. 32, n. 9, p.2423-2428, 2009.

CHENG, D.I. et al. Bioprocessing for elimination antibiotics and hormones from swine wastewater. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], p.1-19, out. 2017

COHEN, Felipe David. **O advento dos genéricos e seu impacto nas estratégias competitivas da indústria farmacêutica brasileira**. 2004. 5 f. Tese (Doutorado) - Curso de Administração, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

COSTA, Luciano Tavares da. **Compostos aromáticos II**. 2015. Disponível em: <http://www.cesadufs.com.br/ORBI/public/uploadCatalago/10034108042014Quimica_dos_Compostos_Organicos_I_Aula_10.pdf>. Acesso em: 23 nov. 2017.

DAI, K.; CHEN, H.; PENG, T.; KE, D.; YI, H. Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension of mesoporous titania nanoparticles. **Chemosphere**, v. 69, p.1361–1367, 2007.

DANIEL, L.A. (coordenador) et al. Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. **Rio de Janeiro: RiMa, ABES**, 2001.

DAVIS, A. P; HUANG, C. P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. **Water Science And Technology**, e, v. 21, p.455-464, 1989.

DEZOTTI, Marcia et al. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. 4ª. ed. E-papers, 1998. 360 p.

FELTRIN, José et al. **Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade**. 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v59n352/20.pdf>>. Acesso em: 14 nov. 2017.

FERNANDES, A. A. S. **Aplicação de processos oxidativos na degradação de propranolol e avaliação de sua toxicidade**. 2015. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil, 2015.

FERRAZ, André Aguiar e André; CONTRERAS, David; RODRÍGUEZ, Jaime. Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, Concepción, v. 30, n. 3, p.623-628, 2007.

FERREIRA, Ivete Vasconcelos Lopes. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 2005. 187 f. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

FILHO, R.; BARREIRO, J.; VIEIRA, E.; CASS, B.; Fármacos, ETEs e corpos hídricos; **Ambiente & Água**; 2 54-61, 2007.

FLOR, J; DAVOLOS, M. R; CORREA. M. A. Protetores solares. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 153-158, 2007.

FRANCO, Vitor Araújo de Souza. **Preparação de Catalisadores à Base de SBA-15-Ce/Ti – Aplicação na Fotodegradação de Compostos Orgânicos Poluentes**. 2016. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Joao del Rei, Ouro Branco, 2016.

FREUDENHAMMER, Heitor et al. Detoxication and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment. **Water Science And Technology**, v. 35, n. 4, p.149-156, 1997.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chimie**, v.9, n. 5-6, p.750-760, 2006.

GARZA-CAMPOS, Benjamin et al. Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 319, p.34-42, 2016.

GIGER, W. Produits chimiques: Facteurs de risque pour l'environnement et la santé. **EAWAG news**, v.53, p.3-5, 2002.

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

GUETTAI, N.; AMAR, H. A. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. **Desalination**, v.185 p. 427–437, 2005.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route. **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 279–294, 29 jan. 2012.

HERDY, José de Souza; MAFRA, João Carlos Martins. **Reações em compostos aromáticos.** 2012. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/doc/21607836/COMPOSTOS-AROMATICOS-APOSTILA>>. Acesso em: 22 nov. 2017.

HEWER, Thiago Lewis Reis. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos.** 2006. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

HIGARASHI, M. et al. A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente. **Química - Boletim Spq**, Lisboa, p.16-20, 2000.

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D.L. (1977) Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Sciences**, v. 20, n.2, p. 337-341.

HOSSEINI, S. N.; BORGHEI, S. M.; VOSSOUGH, M.; TAGHAVINIA, N. Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.74, p.53-62, 2007.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Wast Management**, v. 13, p. 361-377, 1993.

KANAKARAJU, Devagi et al. Solar photolysis versus TiO₂-mediated solar photocatalysis: a kinetic study of the degradation of naproxen and diclofenac in various water matrices. **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 23, n. 17, p.17437-17448, 2016.

KOOH, Muhammad Raziq Rahimi et al. Separation of toxic rhodamine B from aqueous solution using an efficient low-cost material, *Azolla pinnata*, by adsorption method. **Environmental Monitoring And Assessment**, [s.l.], v. 188, n. 2, p.98-103, 2016.

LARABIE, S. Poirier; HOUDE, M.; GAGNON, C. Determination of the bioavailability of selected pharmaceutical residues in fish plasma using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Journal Of Chromatography A**, [s.l.], v. 1522, p.48-55, 2017. Elsevier BV.

LEAVEY-ROBACK, S.L., KRASNER, S.W., SUFFET, I.H. Veterinary antibiotics used in animal agriculture as NDMA precursors. **Chemosphere** 164, 330–338, 2016.

LIBERATTI, Vanessa Rocha et al. Fotocatálise do azul de metileno na presença de óxido de bismuto sob irradiação de luz UV e solar. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, [s.l.], v. 35, n. 1, p.55-62, 2014. Universidade Estadual de Londrina.

LIMA, Rosa Silva et al. Uso indiscriminado de diclofenaco de potássio pela população idosa na cidade de Anápolis, no estado de Goiás, Brasil em 2014. **Revista Colombiana de Ciências Químico Farmacêuticas**, [s.l.], v. 44, n. 2, p.179-188, 2015. Universidad Nacional de Colombia.

LIN, Justin Chun-te et al. Degradations of acetaminophen via a K₂S₂O₈-doped TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation. **Chemosphere**, [s.l.], v. 155, p.388-394, 2016. Elsevier BV.

LOPES, Paulo Renato Matos. **Degradação fotocatalítica de efluente simulado de refinaria de petróleo e monitoramento de sua toxicidade com microrganismos**. 2009. 184 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Biológicas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2009.

MANCINI, S.; IMLAY, J.A. The induction of two biosynthetic enzymes helps *Escherichia coli* sustain heme synthesis and activate catalase during hydrogen peroxide stress. **Molecular Microbiology**. Vol 96. Pages 744-763. 2015.

MARCELLO, Bianca Alves. **Caracterização micro estrutural, morfológica e fotocatalítica de filmes finos de TiO₂ obtidos por deposição química de organometálicos em fase vapor**. 2015. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

MARQUES, Fabielle; STUMBO, Alexandre; CANELA, Maria. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, Campo dos Goytacazes, p.561-571, 2017.

MASSÉ, D.I., SAADY, N.M.C., GILBERT, Y., 2014. Potential of biological processes to eliminate antibiotics in livestock manure: an overview. **Animals** 4 (2), 146–163.

MECHI, Andréa; SANCHES, Djalma Luiz. Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo. **Estudos Avançados**, [s.l.], v. 24, n. 68, p.209-220, 2010.

MELO, Daniela Oliveira de; RIBEIRO, Eliane; STORPIRTIS, Sílvia. A importância e a história dos estudos de utilização de medicamentos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, p.475-485, 2006.

MELO, João Victor Satub de. **Peças pré-moldadas de concreto fotocatalíticas para pavimentação e degradação de óxidos de nitrogênio (NOx) presentes na atmosfera**.2010. Disponível em: <<http://rodoviasverdes.ufsc.br/files/2011/02/Artigo-ABPv-Fotocatalítico.pdf>>.

Acesso em: 07 nov. 2017.

MELO, Silene Alessandra Santos et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, Araraquara, v. 32, n. 1, p.188-197, 2009.

MILLIS, A.; Davies, R.H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 2, p.417-425, 1993.

MIRA, Maria de Lurdes; MANSO, Carlos Francisco. Álcool e radicais livres de oxigênio. **Acta Médica Portuguesa**, Lisboa, p.193-198, 1993.

MORAES, Larissa Ariana Roveroni. **Aplicação da fotocatalise heterogênea para a degradação de corantes de uma indústria de cosméticos**. 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-26072010-133617/pt-br.php>>. Acesso em: 13 nov. 2017.

MORAIS, Josmaria Lopes de. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** 2005. 229 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MORETTO, Lauro D.; BRANDÃO, Dagoberto de Castro. **A história dos medicamentos.** 2016. Disponível em: <http://www.academiafarmacia.org.br/A_história_dos_Medicamentos_-_A_fantástica_evolução_-_Prof._Dr._Lauro_D._Moretto_e_Dagoberto_de_Castro_Brandão.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2017.

MOURÃO, Henrique A. J. L.; MENDONÇA, Vagner R. de. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p.2181-2190, 2009.

MUGUNTHAN, E.; SAIDUTTA, M. B.; JAGADEESHBABU, P. E. Photocatalytic degradation of diclofenac using TiO₂-SnO₂ mixed oxide catalysts. **Environmental Technology**, [s.l.], p.1-13, 2017.

MULROY, A.; Whem the cure is the problem. **Water Environment & Technology**. Vol. 13, nº 2, p. 32-36. 2005.

NASCIUTTI, Priscilla Regina. **Desenvolvimento de novos fármacos.** 2012. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Medicina Veterinária, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, V. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, Catarina Isabel Silva. **Estudo da degradação eletroquímica da oxitetraciclina**. 2013. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2013.

OLIVEIRA, Jussiane Souza da Silva de; SILVEIRA, Leandro Greff da. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. **Vivências: Revista Eletrônica de Extensão da Uri**, v. 7, p.91-104, 2011.

PACHECO, Eduardo. **Descarte incorreto de medicamentos pode causar danos à saúde e ao meio ambiente**. 2017. Disponível em: <<https://www.tratamentodeagua.com.br/descarte-incorreto-medicamentos/>>.

Acesso em: 08 nov. 2017.

PARENT, Yuri et al. Solar photocatalytic process for the purification of water: state of development and barriers to commercialization. **Solar Energy**, v. 56, n. 5, p.429-437, 1996.

PAULA, Eduardo Ferreira de. **Plano de gestão integrada de resíduos sólidos da cidade de São Paulo**. 2014. Disponível em: <<http://polis.org.br/wp-content/uploads/PGIRS-2014.pdf>>. Acesso em: 08 nov. 2017.

PEIXOTO, André Luís de Castro et al. **Estudo exploratório de tratamento do lixiviado do antigo aterro de Guaratinguetá-SP por ozonização catalítica homogênea**. 2008. Disponível em: <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2008/anais/arquivosEPG/EPG00678_01_A.pdf>. Acesso em: 06 nov. 2017.

PEREIRA, Érica Aparecida et al. **Preparação e caracterização de nano partículas de TiO₂ nas fases anatase e rutila por uma nova rota química.** 2014. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/PDF/102-016.pdf>>. Acesso em: 13 nov. 2017.

PERNA, Luís. **A molécula do benzeno.** 2017. Disponível em: <http://www.fisicaquimicaweb.com/molecula_benzeno.htm>. Acesso em: 23 nov. 2017.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. **Environmental Science & Technology**, v.17, n.10, p.628–631, 1983.

RANJIT, K.t et al. Lanthanide Oxide Doped Titanium Dioxide Photocatalysts: Effective Photocatalysts for the Enhanced Degradation of Salicylic Acid and t-Cinnamic Acid. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 204, n. 2, p.305-313, 2001.

RENZ, Sandro Volnei. **Oxidação e antioxidantes.** 2003. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/lacvet/restrito/pdf/oxid_antiox.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2017.

RESENDE, Mário Lúcio V.; SALGADO, Sônia M. L.; CHAVES, Zuleide M. Espécies Ativas de Oxigênio na Resposta de Defesa de Plantas a Patógenos. **Revista de Fitopatologia Brasileira**, Kk, v. 2, n. 28, p.123-130, 2003.

ROCHA, Otidene Rossiter Sá da. **Avaliação de diferentes processos oxidativos avançados no tratamento de resíduos de petróleo.** 2012. 112 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

SAADATI, Farzaneh; KERAMATI, Narjes; GHAZI, Mohsen Mehdipour. Influence of parameters on the photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater: A review. **Critical Reviews In Environmental Science And Technology**, [s.l.], v. 46, n. 8, p.757-782, 2016.

SANSIVIERO, Maria Terezinha C.; FARIA, Dalva Lúcia A. de. influence of thermal treatment on the photocatalyst nanocomposite ZnO/TiO₂. **Química Nova**, [s.l.], p.55-59, 2014.

SANTOS, Ana Paula Floriano. **Síntese de fotocatalisadores por método de molten salt e termo oxidação de complexos de Ti e Nb para aplicação em fotocatalise ambiental.** 2012. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2012.

Szabó, R. K.; Megyeri, C.; Illés, E.; Gajda-Schranz, K.; Mazellier, P.; Dombi, a. Phototransformation of Ibuprofen and Ketoprofen in Aqueous Solutions. **Chemosphere**, 2011, 84, 1658–1663.

SAVUN-HEKIMOĞLU, Başak; INCE, Nilsun H. Reprint of: Decomposition of PPCPs by ultrasound-assisted advanced Fenton reaction. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s.l.], v. 40, p.46-52, 2018.

SILVA, Elson Santos da. **Utilização da fotocatalise solar heterogênea no tratamento de efluentes industriais.** 2016. 92 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SILVA, Lisiane Perez. **Modificação e imobilização de TiO₂, visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea.** 2017. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

SILVEIRA, Vanessa Mairarizzato. **Descarte racional de medicamentos no âmbito doméstico: proposta de intervenção.** 2014. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Ambientais, Universidade Camilo Castelo Branco, Fernandópolis, 2015.

SILVESTRI, Siara. **Obtenção de placas fotocatalíticas de TiO₂ a partir de estruturas biomórficas.** 2015. 124 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

SOUSA, Hudson W. O. e; SILVA, Jennyff L.; S. NETO, Marcelino. A importância do profissional farmacêutico no combate à automedicação no Brasil. **Revista Eletrônica de Farmácia**, Imperatriz, p.67-72, 2008.

SUÁREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 7, p. 125–138, 2008.

TAVARES, Felipe de Medeiros. Reflexões acerca da Iatrogenia e Educação Médica. **Revista Brasileira de Educação Médica**, p.180-185, 2007.

TEIXEIRA, C. P.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno teórico v. 3. Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Ago. 2004.** Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/>>. Acesso em: 12 nov. 2017.

TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueiredo. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos:** Caderno Temático. Vol. 3. 2004. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em: 18 nov. 2017.

TERAN, Francisco. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de procesamento de couro. **Revista Monografias Ambientais**, [s.l.], v. 13, n. 3, p.3316-3325, 31 ago. 2014. Universidade Federal de Santa Maria.

TUBOY, Aparecida Marika. A física do laser. Uma breve introdução. **Mm Optics Ltda**, p.38-88, 2005.

VIRKUTYTE, J.; VARMA, R.S.; JEGATHEESAN, V. Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater - **IWA, International Water Association.** (2010). London. 483p.

VYMAZAL, Jan. The use of hybrid constructed wetlands for wastewater treatment with special attention to nitrogen removal: A review of a recent development. **Water Research**, [s.l.], v. 47, n. 14, p.4795-4811, 2013.

WANG, J.L., WANG, S.Z., 2016. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review. **J. Environ. Manag.** 182, 620–640.

WEI, T-Y; WAN, C-C. Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Gg, v. 30, n. 6, p.1293-1300, 1991.

ZHANG, Yiyang et al. Highly ordered Fe³⁺/TiO₂ nanotube arrays for efficient photocatalytic degradation of nitrobenzene. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 420, p.896-904, 2017.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v.21, n.3, p. 319-325, 1998.

ZIOLLI, R.L.; **Fotodegradação da Fração de Petróleo Solúvel em Águas de Mar Sob Ação da Luz Solar**. Tese (Doutorado). Instituto de Química, UNICAMP, 1999.