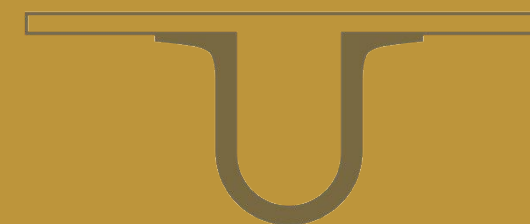




UNIVERSIDADE DE
COIMBRA



Andreia Isabel da costa Romeiro

**FOTOCATÁLISE COM ÓXIDOS METÁLICOS
SEMICONDUTORES NA DEGRADAÇÃO DE
FÁRMACOS E PESTICIDAS EM ÁGUA**

VOLUME 1

Tese no âmbito do doutoramento em Química, ramo de Fotoquímica orientada pelo
Professor Doutor Hugh Douglas Burrows, Professor Doutor Moisés Canle López e
Professora Doutora Maria Emília Azenha e apresentada ao Departamento de Química da
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Dezembro de 2018

Faculdade de Ciências e Tecnologia

FOTOCATÁLISE COM ÓXIDOS METÁLICOS SEMICONDUCTORES NA DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS E PESTICIDAS EM ÁGUA

Andreia Isabel da Costa Romeiro

Tese no âmbito do doutoramento em Química, ramo de Fotoquímica orientada Professor Doutor Hugh Douglas Burrows, Professor Doutor Moisés Canle López e Professora Doutora Maria Emília Azenha e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Dezembro de 2018



UNIVERSIDADE D
COIMBRA



Não é o trabalho, mas o saber trabalhar, que é o segredo do êxito no trabalho. Saber trabalhar quer dizer: não fazer um esforço inútil, persistir no esforço até ao fim, e saber reconstruir uma orientação quando se verificou que ela era, ou se tornou errada”.

Fernando Pessoa

Agradecimentos

Todo este meu trabalho teria sido difícil levar a bom termo sem o apoio, dedicação e empenho de algumas pessoas. Quero assim, expressar, na generalidade a todos os que de alguma forma o fizeram, o meu reconhecimento e sincero agradecimento.

Ao Professor Doutor Hugh Burrows, na qualidade de orientador científico, pela transmissão de conhecimentos científicos bem como a forma paciente e solidária com que me acompanhou durante todo o meu doutoramento, por ter sempre uma nova ideia e uma nova sugestão.

Ao Professor Doutor Moisés Canle López, na qualidade de orientador científico, pela transmissão de conhecimentos científicos bem como pelo acolhimento durante a minha estadia na Universidade da Corunha, assim como a todas as pessoas com quem trabalhei.

À Professora Doutora Emília Azenha, na qualidade de coorientadora científica, pela transmissão de conhecimentos científicos e pela sua disponibilidade.

Ao Professor Doutor Victor Hugo Rodrigues, pela realização de ensaios de difração de raios-X.

Ao Doutor José Paulo da Silva, pela disponibilidade e atenção dispensadas, durante a realização dos ensaios de cromatografia líquida acoplada com espetrometria de massa (LC-MS) e cromatografia gasosa acoplada com espetrometria de massa (GC-MS).

A todos os meus Amigos, os de perto e os que estão longe, mas sempre perto, a quem recusei café e uma saída. Acreditem que muito me custou!

Aos meus colegas e professores de trabalho do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, pelos momentos de convívio, força e incentivo para terminar esta etapa.

Agradeço à minha irmã Paula, por todo o apoio e ajuda que sempre me deu ao longo destes anos de estudo e por ser uma irmã do melhor que há, ao meu cunhado por todo o apoio e ao meu sobrinho e afilhado, Eduardo, por toda a paciência devido à minha falta de tempo para com ele, assim como por todos os momentos de boa disposição.

Aos meus pais, Maria e José, por acreditarem sempre em mim e nas minhas capacidades, pelo apoio em todos os momentos menos bons, mais ou menos bons que a vida académica proporciona, mas acima de tudo por todo o apoio que me deram ao longo da minha vida para eu conseguir alcançar sempre os meus objetivos. Sem vocês este doutoramento não seria possível de concluir, por isso o meu eterno agradecimento.

Por último, e porque foram os que mais sofreram com a minha ausência, ao meu marido Tó por nunca me deixar desistir, e à minha filha Maria Beatriz a quem privei muitas saídas, brincadeiras, atenção, entre outras coisas. Apesar de ser tão pequenina em idade, a minha princesa é tão grande em paciência e compreensão.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo financiamento da bolsa SFRH/BD/82105/2011 e ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra por ter proporcionado as condições necessárias à realização deste doutoramento.



Resumo

A poluição ambiental é um sério problema enfrentado atualmente. Os poluentes mais comuns incluem compostos tóxicos alifáticos e aromáticos, sendo alguns derivados de fármacos, corantes, detergentes, surfactantes, resíduos agrícolas como inseticidas, pesticidas e herbicidas, compostos inorgânicos como metais pesados, gases nocivos como NO_x , SO_x , e agentes patogênicos como bactérias, vírus e fungos.

Existem leis e regulamentos ambientais em relação a certos poluentes e daí o interesse em desenvolver processos limpos e sustentáveis de forma a degradar esses poluentes para evitar a sua acumulação na atmosfera e na água.

A escassez de água e a poluição da hidrosfera, são duas grandes preocupações ambientais que levam a comunidade científica a desenvolver métodos de tratamento avançados (AOP's) nomeadamente a fotocatalise.

A fotocatalise refere-se à degradação com luz (oxidação/redução) provocada pela ativação de um catalisador, normalmente um óxido semicondutor, através da radiação ultravioleta (UV) ou visível (vis) de um modo catalítico.

Os pesticidas e os fármacos são poluentes encontrados atualmente nos vários tipos de águas e requerem elevada atenção.

Fez-se uma revisão da literatura dos fármacos mais importantes existentes nas águas a nível nacional e internacional, assim como de alguns pesticidas.

Semicondutores de dióxido de titânio sintetizados por vários métodos e dopados são objeto de estudo desta tese para aplicações como fotocatalisadores heterogêneos na degradação de uma variedade de compostos orgânicos, tendo em vista a diminuição da *band gap* e a utilização da luz solar.

Um dos inconvenientes da fotocatalise com TiO_2 em pó é o tamanho de partícula do dióxido de titânio ser muito pequeno formando suspensões coloidais e o facto de a sua remoção das soluções e reutilização ser muito dispendiosa, logo uma forma para tentar minimizar estes problemas foi a utilização de filmes apresentada nesta tese.

Neste trabalho foram estudados os efeitos dos vários parâmetros como: a quantidade de catalisador, o pH e a concentração do poluente a fim de otimizar estes parâmetros de forma a obter uma maior eficiência na degradação dos poluentes a estudar.

Os estudos iniciais envolveram o desenvolvimento dos fotocatalisadores, óxidos de metal, pelo método sol-gel, preparação de filmes e a caracterização por microscopia eletrónica de varrimento (SEM),

difração de raios-X (XRD), espectroscopia UV/vis de refletância difusa e método de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

Posteriormente, estes fotocatalisadores foram utilizados em estudos de fotodegradação oxidativos dos poluentes alvo, em soluções aquosas, feita a identificação de fotoprodutos e intermediários, estudo cinético, determinação dos mecanismos de reação, eficiência de remoção e mineralização.

Os poluentes estudados incluem fármacos anti-inflamatórios (ibuprofeno, naproxeno e paracetamol), o ansiolítico alprazolam, o antibiótico da classe das quinolonas, a ciprofloxacina, e o pesticida bentazona.

Os produtos foram identificados por técnicas cromatográficas e espectroscópicas, tais como cromatografia gasosa (GC), cromatografia líquida (LC), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplados a espectrômetros de rede de díodos (DAD) e espectrometria de massas.

A mineralização foi avaliada pela determinação de carbono orgânico total usando a técnica associada à espectroscopia de infravermelho.

Baseado nos resultados podemos obter algumas conclusões mecanísticas e métodos de modo a mitigar estes poluentes das águas. Foi identificado que a descarboxilação oxidativa é um mecanismo importante no caso dos compostos que têm um grupo ácido carboxílico alifático.

PALAVRAS-CHAVE: Dióxido de titânio (TiO₂), pesticidas, compostos farmacêuticos, AOP's

Abstract

Environmental pollution is a serious problem which we are currently facing. The most common pollutants include aliphatic and aromatic toxic compounds, some of which are used as pharmaceuticals, dyes, detergents, surfactants, and are present in agricultural wastes such as insecticides, pesticides and herbicides, in addition to inorganic compounds, such as heavy metals, NO_x, SO_x, and pathogens such as bacteria, viruses and fungi.

There are environmental laws and regulations for certain of the pollutants, and, hence, there is interest in developing clean and sustainable processes to degrade them and prevent their accumulation in the atmosphere and water.

Water scarcity and hydrosphere pollution are two major environmental concerns that are driving the scientific community to develop advanced treatment methods (AOPs), in particular photocatalysis.

Photocatalysis refers to the catalytic degradation with light (either through oxidation or reduction) caused by the activation of a catalyst, usually a semiconductor oxide, through ultraviolet (UV) or visibly (vis) radiation.

Pesticides and drugs are some of the pollutants currently found in various types of water which require high attention.

A literature review of the most important drugs in national and international waters, as well as some pesticides, has been carried out.

Semiconductors of titanium dioxide synthesized by various methods and, in some cases, doped are the subject of study of this thesis with emphasis on applications as heterogeneous photocatalysts in the degradation of a variety of organic compounds, with particular interest in decreasing the band gap to allow the use of sunlight.

One of the drawbacks of photocatalysis with TiO₂ powder is that with the particle size of the titanium dioxide being very small, they tend to form colloidal suspensions, whose removal from solutions and reuse is very expensive; one way we have studied to try to minimize these problems is to use of films.

In this work the effects of the various parameters such as the amount of catalyst, the pH and the concentration of the pollutant were studied in order to optimize these parameters in order to increase the efficiency in the degradation of the pollutants under study.

The initial studies involved the development of photocatalysts, metal oxides, by sol-gel methods, films and characterization this by SEM, XRD, diffuse reflectance UV/vis spectroscopy and BET method.

Later, these photocatalysts were used in oxidative photodegradation studies of the target pollutants in aqueous solutions, identifying photoproducts and intermediates, kinetic study, determination of reaction mechanisms, removal efficiency and mineralization.

The pollutants studied include anti-inflammatories drugs (ibuprofen, naproxen and paracetamol), the anxiolytic alprazolam, the quinolone antibiotics ciprofloxacin and the bentazone pesticide.

The products were identified by chromatographic and spectroscopic techniques, such as GC, LC, HPLC coupled to diode network spectrometers (DAD) and mass spectrometry.

The degree of mineralization was evaluated by the determination of total organic carbon using the technique associated with infrared spectroscopy.

Based on the results we can obtain some mechanistic conclusions and methods in order to mitigate these pollutants from the waters. One particularly important conclusion was the identification of oxidative decarboxylation as an important mechanism in compounds with an aliphatic carboxylic acid group.

KEYWORDS: *TiO₂, pesticides, pharmaceutical compounds, AOP's*

Apresentação da dissertação

A presente dissertação é baseada num trabalho desenvolvido nos Departamentos de Química da Universidade de Coimbra e no Grupo de Reatividade Química e Fotoreatividade da Faculdade de Ciências da Universidade da Corunha.

Esta dissertação está dividida em dez capítulos.

No primeiro capítulo encontra-se a introdução geral sobre a problemática dos poluentes no meio ambiente e possíveis meios de os remover.

No segundo capítulo apresentam-se os materiais, métodos e técnicas experimentais e as sínteses efetuadas para a obtenção dos catalisadores.

No terceiro capítulo é descrita a caracterização dos materiais catalíticos sintetizados.

Nos restantes capítulos (4, 5, 6, 7 e 8) são apresentados os resultados experimentais obtidos na fotodegradação dos diferentes poluentes estudados nesta tese.

No capítulo 9 são apresentadas as conclusões gerais e as perspetivas futuras e no capítulo 10 as referências bibliográficas.

Capítulo do livro produzido durante o decurso dos trabalhos:

M. E. Azenha, A. Romeiro, M. Sarakha, “*Photodegradation of pesticides and photocatalysis in the treatment of water and waste*”, in Applied Photochemistry, ed. R. C. Evans, P. Douglas, H. D. Burrows, Springer, Dordrecht, 2013, Capítulo 6.

Artigos produzidos durante o decurso dos trabalhos conducentes à presente tese:

[1] A. Romeiro, D. Freitas, M. E. Azenha, M. Canle, H. Burrows, *Effect of the calcination temperature on the photocatalytic efficiency of acidic sol–gel synthesized TiO₂ nanoparticles in the degradation of alprazolam*, Photochem. Photobiol. Sci. 16 (2017) 935-945.

[2] Andreia Romeiro, M. Emília Azenha, Moisés Canle, José P. Da Silva, Hugh D. Burrows, *Titanium Dioxide Nanoparticle Photocatalysed Degradation of Ibuprofen and Naproxen in Water: Competing Hydroxyl Radical Attack and Oxidative Decarboxylation by Semiconductor Holes*, ChemistrySelect 3 (2018) 10915-10924

Comunicações em poster produzidos durante o decurso dos trabalhos conducentes à presente tese:

Junho 2014 - M. E. Azenha, A. Romeiro, M. C. López, J. P. Silva, H. D. Burrows, “*TiO₂ Photocatalytic treatment of Ibuprofen and Naproxen*” 8th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA 8), que decorreu em Tessalonica, Grécia

Junho 2014 - Andreia Romeiro, M. Emília Azenha, Moisés Canle L., Hugh Burrows, “*Effects of surfactants on the titanium dioxide catalyzed photodegradation of organic pollutants*” 20th International Symposium on Surfactants in Solution – SIS 2014, que decorreu em Coimbra, Portugal

Abril 2014 - Andreia Romeiro, M. Emília Azenha, Moisés Canle L., Hugh Burrows, “*Photodegradation of Naproxen*” 4th Portuguese Young Chemistry Meeting – 4 PYChem, que decorreu em Coimbra, Portugal

Outubro 2013 – Andreia Romeiro, M. Emília Azenha, Moisés Canle L., Hugh D. Burrows, “*Fotodegradation of Ibuprofen and Naproxen using different catalysts with TiO₂*” 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP3), que decorreu em Almeria, Espanha

Mai 2013 – Diana O. Freitas, Andreia Romeiro, M. Emília Azenha, M.M. Pereira, Vitor Rodrigues, Auguste Fernandes, Hugh D. Burrows, “*TiO₂ nanoparticle photocatalysts for Alprazolam removal*” 9^o Encontro Nacional de Catálise e Materiais Porosos (IX ENCMP), que decorreu no Porto.

Novembro 2012 - Andreia Romeiro, Diana O. Freitas, M. Emília Azenha, Vítor Rodrigues, Hugh Burrows, “*Photodegradation of Naproxen using TiO₂ Nanoparticles*” XVIII Encontro Luso-Galego de Química, que decorreu em Vila Real, Portugal

Julho 2012 – Andreia Romeiro, Diana O. Freitas, M. Emília Azenha, Vitor Rodrigues, Auguste Fernandes, Abilio Sobral, Mariana Marcos, Hugh Burrows, “*Photodegradation of Bentazon Using Nanoparticles of TiO₂*” XXIV IUPAC Symposium on Photochemistry, que decorreu em Coimbra, Portugal

Junho 2012 - Andreia Romeiro, Diana O. Freitas, M. Emília Azenha, Vitor Rodrigues, Auguste Fernandes, Hugh Burrows “*TiO₂ Nanoparticles in Photodegradation of Ibuprofen*” 7th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA 7), que decorreu no Porto, Portugal

Apresentação em Lição Plenária:

Julho 2014 – Hugh Burrows, Andreia Romeiro, João Pina, M. Emília Azenha, Moisés Canle López, “*Uranyl Ion Photochemistry Revisited*” apresentado na lição plenária no Simpósio de Fotoquímica da IUPAC, que decorreu em Bordeaux, França

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract.....	v
Apresentação da dissertação	vii
Capítulo do livro produzido durante o decurso dos trabalhos:	vii
Artigos produzidos durante o decurso dos trabalhos conducentes à presente tese:.....	viii
Comunicações em poster produzidos durante o decurso dos trabalhos conducentes à presente tese:	viii
Apresentação em Lição Plenária:.....	ix
Índice	xi
Índice de Figuras	xvii
Índice de Tabelas	xxiii
Abreviaturas e símbolos.....	xxv
<i>Capítulo 1</i> Introdução Geral.....	31
1. Introdução	3
1.1 Consumo de fármacos e a sua presença no ambiente.....	7
1.2 Pesticidas.....	11
1.3 Processos de oxidação avançada	13
1.3.1 Fotocatálise heterogénea com TiO ₂ : fundamentos e mecanismo.....	18
1.3.1.1 Dosagem do catalisador (TiO ₂)	23
1.3.1.2 Concentração hidrogeniónica (pH).....	24
1.3.1.3 Oxigénio dissolvido (OD)	25
1.3.1.4 Concentração inicial do poluente.....	25
1.3.1.5 Intensidade e comprimento de onda da radiação incidente.....	26
1.3.2 Fotocatálise heterogénea com TiO ₂ como catalisador.....	27
1.3.3 Reatores fotocatalíticos utilizando TiO ₂	28
1.3.4 Técnicas de imobilização e alguns estudos com TiO ₂	31
1.4 Estudos da presença de fármacos em águas	33
1.5 Motivos do estudo efetuado nesta dissertação	41
<i>Capítulo 2</i> Materiais, Métodos e Técnicas Experimentais.....	43
2. Materiais, Métodos e Técnicas Experimentais	45
2.1 Materiais.....	45
2.1.1 Reagentes	45
2.2 Métodos de Síntese dos Materiais Catalíticos	46
2.2.1 Processo sol-gel de TiO ₂	46
2.2.2 Método sol-gel por catálise ácida – TiO ₂ B.....	49
2.2.3 Método sol-gel não catalisado.....	50
2.2.3.1 TiO ₂ M.....	50
2.2.3.2 Carvão ativado/TiO ₂ (CA/TiO ₂)	51
2.2.4 Síntese do TiO ₂ dopado com cobalto (II).....	52
2.2.5 Síntese do TiO ₂ dopado com tungsténio (VI)	53

2.2.6 Síntese do catalisador TiO ₂ /Fe ³⁺	53
2.2.7 Preparação de Filmes de TiO ₂ pelo Método de Doctor Blade	54
2.3 Técnicas Experimentais/Equipamentos	55
2.3.1 Difração de raios-X (XRD)	56
2.3.2 Espectroscopia UV-vis de refletância difusa.....	58
2.3.3 Método BET.....	59
2.3.4 Fluorescência de raios-X	61
2.3.5 Análise termogravimétrica (TGA)	62
2.3.6 Microscopia eletrônica de varrimento.....	62
2.3.7 Reator fotoquímico	63
2.3.8 Espectroscopia de absorção UV-vis	65
2.3.9 Espectroscopia de fluorescência.....	66
2.3.10 Cromatografia gasosa acoplada a um detetor de massa (GC-MS).....	67
2.3.11 Cromatografia líquida acoplada com espectrometria de massa (LC – MS) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	68
2.3.12 Determinação do Carbono Orgânico Total (TOC)	69
<i>Capítulo 3</i> Caracterização dos Materiais Catalíticos	71
3. Caracterização dos Materiais Catalíticos	73
3.1 Análise por difração de Raios-X	73
3.2 Análise por fluorescência de raios-X.....	77
3.3 Análise por microscopia eletrônica de varrimento acoplada com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X – SEM/EDX.....	78
3.4 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial – TGA/DTA.....	81
3.5 Análise pelo Método de BET	83
3.6 Espectroscopia de Refletância Difusa.....	84
3.7. Caracterização dos catalisadores em filme.....	88
3.7.1 Análise por difração de raios-X	88
3.7.2 Análise dos filmes por microscopia eletrônica de varrimento acoplada com espectroscopia de energia dispersiva de raios X – SEM/EDX.....	89
3.8 Conclusões.....	92
<i>Capítulo 4</i> Estudo da Fototransformação da Bentazona Usando os Catalisadores Sintetizados.....	93
4.1 Introdução	95
4.2 Bentazona e o estado da arte	95
4.3 Resultados e Discussão.....	105
4.3.1 Determinação do Coeficiente de Absorção Molar	105
4.3.2 Fotólise da bentazona.....	106
4.3.2.1 Fotodegradação direta da bentazona a 254 nm	107
4.3.2.2 Fotodegradação direta da Bentazona a 365 nm	109
4.3.3 Degradação fotocatalítica da bentazona na presença de TiO ₂ com radiação a $\lambda_{\text{máx}}=365$ nm.....	112
4.3.3.1 Influência da quantidade de catalisador TiO ₂ B 400	112

4.3.3.2	Degradação fotocatalítica da bentazona com TiO ₂ P25.....	113
4.3.3.3	Degradação fotocatalítica da bentazona com os catalisadores TiO ₂ B 400 e 500.....	115
4.3.3.4	Degradação fotocatalítica da bentazona com o catalisador TiO ₂ M500.....	118
4.3.3.5	Degradação fotocatalítica da bentazona com o catalisador TiO ₂ /CA Darco 500.....	120
4.3.3.6	Degradação fotocatalítica da bentazona com o catalisador TiO ₂ /Co.....	121
4.3.4	Estudo da cinética da fotodegradação da bentazona por UV-vis e HPLC/DAD.....	122
4.6	Identificação dos fotoprodutos por LC-MS.....	125
4.7	Conclusão.....	129
<i>Capítulo 5</i> Estudo da Fotodegradação do Alprazolam com Nanopartículas de TiO ₂ Sintetizadas		
5.1	Introdução.....	133
5.1.1	Propriedades físico-químicas do alprazolam.....	136
5.1.2	Ocorrência e remoção de benzodiazepinas no meio ambiente.....	136
5.2	Resultados e Discussão.....	142
5.2.1	Determinação do coeficiente de absorção molar.....	142
5.2.2	Fotodegradação direta do alprazolam.....	143
5.2.2.1	Fotodegradação direta do alprazolam a 254 nm.....	143
5.2.2.2	Tentativa de fotodegradação direta do alprazolam a 365 nm.....	145
5.2.3	Degradação fotocatalítica do alprazolam na presença de catalisadores de TiO ₂	146
5.2.3.1	Efeitos da quantidade de TiO ₂ na fotocatalise.....	147
5.2.3.2	Efeito da concentração de alprazolam usando como catalisador TiO ₂ B500.....	149
5.2.3.3	Fotodegradação do alprazolam com nanopartículas de TiO ₂ P25.....	152
5.2.3.4	Fotodegradação do alprazolam com nanopartículas de TiO ₂ B400.....	154
5.2.3.5	Fotodegradação do alprazolam com nanopartículas de TiO ₂ B500.....	156
5.2.3.6	Fotodegradação do alprazolam com nanopartículas de TiO ₂ M500.....	157
5.2.4	Análise de fotoprodutos por espectroscopia de fluorescência.....	161
5.2.5	Identificação dos fotoprodutos por LC-MS.....	163
5.2.6	Considerações mecanísticas.....	167
5.3	Conclusões.....	168
<i>Capítulo 6</i> Degradação Fotocatalisada do Ibuprofeno e Naproxeno em Água por Nanopartículas de TiO ₂		
6.1	Introdução.....	173
6.2	Resultados e Discussão.....	176
6.2.1	Determinação do coeficiente de absorção molar do ibuprofeno e do naproxeno.....	176
6.2.2	Fotodegradação direta do ibuprofeno e do naproxeno a $\lambda_{\text{máx}}=254$ nm.....	178
6.2.3	Estudo da fotodegradação direta do ibuprofeno e do naproxeno a $\lambda_{\text{máx}}=365$ nm.....	182
6.2.4	Degradação fotocatalítica do ibuprofeno e do naproxeno na presença de catalisadores de TiO ₂	186
6.2.4.1	Efeitos da quantidade de TiO ₂ na fotocatalise.....	187
6.2.4.2	Fotodegradação do ibuprofeno e do naproxeno com TiO ₂ P25.....	188
6.2.4.3	Fotodegradação do ibuprofeno e do naproxeno com TiO ₂ B500.....	191
6.2.4.4	Fotodegradação do ibuprofeno e do naproxeno com TiO ₂ M500.....	194

6.2.5 Medidas de carbono orgânico total	198
6.2.6 Caracterização dos produtos gerados na fotocatalise	199
6.2.7 Considerações mecânicas	207
6.3 Fotodegradação do ibuprofeno e do naproxeno com outros materiais catalíticos.....	209
6.3.1 TiO ₂ /Carvão Ativado calcinado a 500°C.....	209
6.3.2 TiO ₂ /WO ₃	212
6.3.3 TiO ₂ /Co	214
6.3.4 TiO ₂ /Fe impregnado	216
6.4 Degradação Fotocatalítica do Ibuprofeno na presença de Filmes de TiO ₂	218
6.4.1 Fotocatalise com filmes de TiO ₂ P25.....	218
6.4.2 Fotocatalise com filmes de TiO ₂ B500.....	219
6.4.3 Fotocatalise com filmes de TiO ₂ M500.....	219
6.5 Conclusões	222
<i>Capítulo 7</i> Estudo da Fotodegradação da Ciprofloxacina	225
7.1 Introdução	227
7.2 Características físico-químicas da Ciprofloxacina	234
7.3 Ciprofloxacina no meio ambiente e estudos de degradação.....	236
7.4 Resultados e Discussão.....	246
7.4.1 Determinação do Coeficiente de Absorção Molar	246
7.4.2 Fotodegradação direta da ciprofloxacina.....	247
7.4.2.1 Fotólise a 254 nm.....	247
7.4.2.2 Fotólise a 365 nm.....	249
7.4.3 Degradação fotocatalítica da ciprofloxacina na presença de catalisadores de TiO ₂	251
7.4.3.1 Efeito da quantidade de TiO ₂	251
7.4.3.2 Fotodegradação da ciprofloxacina com nanopartículas de TiO ₂ P25.....	252
7.4.3.3 Fotodegradação da ciprofloxacina com nanopartículas de TiO ₂ B500.....	253
7.4.3.4 Fotodegradação da ciprofloxacina com nanopartículas de TiO ₂ M500.....	254
7.4.3.5 Fotodegradação da ciprofloxacina com nanopartículas de TiO ₂ /WO ₃	255
7.4.4 Estudo da Cinética da Reação	256
7.4.5 Determinação do Carbono Orgânico Total – TOC	258
7.4.6 Identificação dos fotoprodutos por LC-MS.....	259
7.5 Conclusão	266
<i>Capítulo 8</i> Estudo da Fotodegradação do Paracetamol.....	267
8.1 Introdução	269
8.2 Características físico-químicas do paracetamol.....	271
8.3 Paracetamol no meio ambiente e a sua remoção	272
8.4 Resultados e Discussão.....	279
8.4.1 Determinação do coeficiente de absorção molar.....	279
8.4.2 Fotodegradação direta do paracetamol	280
8.4.2.1 Fotólise a $\lambda_{\text{máx}}=254$ nm	281

8.4.2.2 Fotólise a $\lambda_{\text{máx}}=365$ nm	282
8.4.3 Degradação fotocatalítica do paracetamol na presença de catalisadores de TiO_2	282
8.4.3.1 Degradação com nanopartículas de TiO_2 P25 usando luz com $\lambda_{\text{máx}}=254$ nm	283
8.4.3.2 Degradação com nanopartículas de TiO_2 P25 usando luz com $\lambda_{\text{máx}}=365$ nm	283
8.4.3.3 Degradação com nanopartículas de TiO_2 M500 e luz com $\lambda_{\text{máx}}=254$ nm	284
8.4.3.4 Degradação com nanopartículas de TiO_2 M500 e luz com $\lambda_{\text{máx}}=365$ nm	285
8.4.4 Estudo da cinética da reação.....	286
8.4.5 Determinação do Carbono Orgânico Total – TOC	289
8.4.6 Tentativa de identificação dos fotoprodutos por HPLC-DAD e GC-MS.....	290
8.5 Conclusões.....	296
<i>Capítulo 9</i> Conclusões Gerais e Perspetivas Futuras	297
9.1 Conclusões Gerais.....	299
9.2 Perspetivas Futuras.....	301
<i>Capítulo 10</i> Referências Bibliográficas.....	303
10. Referências Bibliográficas.....	305
ANEXOS.....	333
Anexo I – Imagens de SEM dos diferentes catalisadores.....	335
Anexo II - Curvas de TG/DTA obtidas para os diferentes catalisadores.....	339
Anexo III – Tabelas de dados das concentrações e absorvância das soluções aquosas.....	341
Anexo IV – Mecanismos da degradação da Ciprofloxacina	345

Índice de Figuras

<i>Figura 1.1</i> Vias de poluição do meio ambiente por fármacos e seus metabolitos [21].	6
<i>Figura 1.2</i> Consumo (milhões de embalagens) dos 10 fármacos mais vendidos no serviço nacional de saúde em Portugal em 2014 incluindo os fármacos estudados neste trabalho [55].	8
<i>Figura 1.3</i> Classificação de pesticidas de acordo com a doença ou praga que atacam.	12
<i>Figura 1.4</i> Estruturas cristalinas do TiO ₂ [109].	19
<i>Figura 1.5</i> Esquema conceptual do mecanismo da fotocatalise heterogénea com TiO ₂ , adaptado das referências [93, 111, 112].	20
<i>Figura 1.6</i> Degradação fotocatalítica: a) via TiO ₂ e b) via TiO ₂ + carvão ativado.	23
<i>Figura 1.7</i> Espetro solar.	26
<i>Figura 1.8</i> Representação esquemática do reator parabólico concentrador de energia solar [150].	29
<i>Figura 1.9</i> Reator fotocatalítico de fluxo laminar [151].	30
<i>Figura 1.10</i> Coletor Parabólico Composto. (a) Reflexão solar num CPC; (b) reflexão solar num CCP [149].	30
<i>Figura 1.11</i> Estruturas químicas de alguns dos compostos detetados no estuário do Rio Douro [172].	35
<i>Figura 1.12</i> Estruturas químicas de alguns dos compostos detetados no estuário do Rio Douro [25].	36
<i>Figura 1.13</i> Estrutura química do ibuprofeno.	37
<i>Figura 1.14</i> Estruturas químicas de alguns dos compostos detetados na ETAR municipal do choupal [179].	37
<i>Figura 1.15</i> Estrutura química do paracetamol.	38
<i>Figura 1.16</i> Estrutura molecular de antibióticos mais consumidos em Portugal.	38
<i>Figura 1.17</i> Estruturas químicas de alguns compostos inibidores seletivos de recaptção de serotonina.	39
<i>Figura 2.1</i> Estrutura do tetraisopropóxido de titânio.	47
<i>Figura 2.2</i> Preparação do catalisador TiO ₂ B.	50
<i>Figura 2.3</i> Catalisador de TiO ₂ B sintetizado pelo método sol-gel com catalise ácida.	50
<i>Figura 2.4</i> Preparação do catalisador TiO ₂ M.	51
<i>Figura 2.5</i> Esquema do processo tape casting ou Doctor Blade.	54
<i>Figura 2.6</i> Lamelas com os filmes depositados e secos no forno.	55
<i>Figura 2.7</i> Rampa de temperatura utilizada para a secagem dos filmes.	55
<i>Figura 2.8</i> Lei de Bragg - Exemplo de como os raios-X são difratados na rede cristalina, adaptado [191].	57
<i>Figura 2.9</i> Esquema da fluorescência de raios-X [201].	61
<i>Figura 2.10</i> Esquema de montagem para o estudo da fotodegradação dos fármacos e pesticidas onde A – fonte de alimentação da lâmpada; B – Lâmpada de Hg; C – Manga de vidro ou de quartzo; D – Reator fotoquímico; E – septo vedante; F – Agitador magnético; G – Torneira para a circulação de água.	64
<i>Figura 2.11</i> Espectro de emissão da lâmpada de Hg de média pressão Heraeus TQ 150 [203].	64
<i>Figura 2.12</i> Equipamento utilizado na Espectroscopia de Absorção UV-visível.	66
<i>Figura 2.13</i> Diagrama de Jablonski. [204].	66
<i>Figura 3.1</i> Difractograma do catalisador TiO ₂ B calcinado a 400°C e 500°C, onde A –anatase e R –rutilo.	74
<i>Figura 3.2</i> Difractograma do catalisador TiO ₂ M calcinado a 500°C, onde A –anatase.	74
<i>Figura 3.3</i> Difractogramas de raios-X dos vários catalisadores calcinados a 500°C, onde A –anatase e R –rutilo.	75
<i>Figura 3.4</i> Difractograma do material catalítico TiO ₂ /WO ₃ calcinado a 500°C, onde A –anatase e R –rutilo.	76
<i>Figura 3.5</i> Espetros de EDX dos catalisadores calcinados a 500°C e do TiO ₂ P25.	79
<i>Figura 3.6</i> Imagem do material catalítico obtida por SEM.	80
<i>Figura 3.7</i> Curvas de TGA/DTA obtidas para os catalisadores TiO ₂ P25 e TiO ₂ M.	82
<i>Figura 3.8</i> Espetros de refletância difusa das amostras de TiO ₂ sintetizadas pelo método sol-gel e do TiO ₂ P25.	85
<i>Figura 3.9</i> Representação gráfica $\alpha(h\nu)n$ em função da energia para o catalisador TiO ₂ P25.	85
<i>Figura 3.10</i> Representação gráfica $\alpha(h\nu)n$ em função da energia para os diversos catalisadores.	87
<i>Figura 3.11</i> Difractogramas de raios X dos catalisadores em filmes antes e depois de serem utilizados.	89
<i>Figura 3.12</i> Imagens de SEM do filme de TiO ₂ P25 antes da sua utilização.	89
<i>Figura 3.13</i> Imagens de SEM do filme de TiO ₂ B a) antes e b) depois da sua utilização.	90
<i>Figura 3.14</i> Imagens de SEM do filme de TiO ₂ M a) antes e b) depois da sua utilização.	90
<i>Figura 4.1</i> Estrutura química da bentazona.	95
<i>Figura 4.2</i> Principais produtos de degradação da bentazona obtidos por biotransformação [248].	97
<i>Figura 4.3</i> Intermediários obtidos por HPLC-MS por Davezza et al. [258].	98
<i>Figura 4.4</i> Intermediários obtidos por GC por Nilles et al. [256].	98
<i>Figura 4.5</i> Estrutura química dos fotoprodutos da bentazona identificados por Peschka et al. [246].	100
<i>Figura 4.6</i> Intermediários identificados durante a fotocatalise de suspensões aquosas de bentazona usando TiO ₂ [251].	101

Figura 4.7 Produtos identificados por Medeiros et al. [262].....	102
Figura 4.8 Possível rota para a degradação fotocatalítica da bentazona na presença de TiO ₂ via formação de produtos 2 a 7 [255].....	104
Figura 4.9 Espectro de absorção UV-vis da solução aquosa de bentazona 5,0×10 ⁻⁵ mol.dm ⁻³	105
Figura 4.10 Representação gráfica da absorvância em função da concentração da bentazona.....	106
Figura 4.11 Espectros de absorção da solução aquosa de bentazona 5,0×10 ⁻⁵ mol.dm ⁻³ fotolisada a 254 nm durante diferentes períodos de tempo.....	107
Figura 4.12 Cromatogramas de HPLC-DAD da bentazona detetados a 224,5 nm com diferentes tempos de fotólise com radiação a 254 nm a) t=0 min, b) t=30 min e c) t=60 min.....	108
Figura 4.13 Cinética da degradação da solução aquosa de bentazona 5,0×10 ⁻⁵ mol.dm ⁻³ (λ _{máx} = 224,5 nm) fotolisada a 254 nm.....	109
Figura 4.14 Espectros de absorção da solução aquosa de bentazona 5,0×10 ⁻⁵ mol.dm ⁻³ fotolisada a 365 nm durante diferentes períodos de tempo.....	110
Figura 4.15 Cromatogramas de HPLC-DAD da bentazona, detetados a 224,5 nm, com diferentes tempos de fotólise com radiação a 365 nm a) t=0 min, b) t=10 min, c) t=30 min e d) t=240 min.....	111
Figura 4.16 Cinética da degradação da solução aquosa de bentazona 5,0×10 ⁻⁵ mol.dm ⁻³ (λ _{máx} = 224,5 nm) fotolisada a 365 nm.....	111
Figura 4.17 Fotodegradação da bentazona 5,0×10 ⁻⁵ mol.dm ⁻³ com diferentes quantidades de TiO ₂ B 400, pH 4,5 e λ _{máx} =365 nm.....	113
Figura 4.18 Espectros de absorção da solução aquosa de bentazona 5,0×10 ⁻⁵ mol.dm ⁻³ fotolisada ao longo do tempo com TiO ₂ P25 1,0 g.L ⁻¹ e inserido, os espectros durante a pré-adsorção.....	114
Figura 4.19 Cromatogramas de HPLC-DAD da bentazona, detetados a 224,5 nm, com diferentes tempos de fotodegradação com TiO ₂ P25 e radiação a 365 nm a) t=0 min, b) t=10 min, c) t=30 min e d) t=240 min.....	115
Figura 4.20 Espectros de absorção da solução aquosa de bentazona 5,0×10 ⁻⁵ mol.dm ⁻³ fotolisada ao longo do tempo com 1g.L ⁻¹ de TiO ₂ B400 pH 4.5 e inserido, os espectros durante a pré-adsorção.....	116
Figura 4.21 Espectros de absorção da solução aquosa de bentazona 5,0×10 ⁻⁵ mol.dm ⁻³ fotolisada ao longo do tempo com 1g.L ⁻¹ de TiO ₂ B500 e inserido, os espectros durante a pré-adsorção.....	117
Figura 4.22 Cromatogramas de HPLC-DAD da bentazona, detetados a 224,5 nm, com diferentes tempos de fotodegradação com TiO ₂ B500 e radiação a 365 nm a) t=0 min, b) t=10 min, c) t=30 min e d) t=240 min.....	118
Figura 4.23 Espectros de absorção da solução aquosa de bentazona 5,0×10 ⁻⁵ mol.dm ⁻³ fotolisada ao longo do tempo com 1,0 g.L ⁻¹ de TiO ₂ M500 e inserido, os espectros durante a pré-adsorção.....	119
Figura 4.24 Cromatogramas de HPLC-DAD da bentazona, detetados a 224,5 nm, com diferentes tempos de fotodegradação com TiO ₂ M500 e radiação a 365 nm a) t=0 min, b) t=10 min, c) t=30 min e d) t=240 min.....	120
Figura 4.25 Espectros de absorção da solução aquosa de bentazona 5,0×10 ⁻⁵ mol.dm ⁻³ fotolisada ao longo do tempo com 1,0 g.L ⁻¹ de TiO ₂ /CA Darco e inserido, os espectros durante a pré-adsorção.....	121
Figura 4.26 Espectros de absorção da solução aquosa de bentazona 5,0×10 ⁻⁵ M fotolisada ao longo do tempo com 1,0 g.L ⁻¹ de TiO ₂ /Co calcinado a 500°C e inserido, os espectros durante a pré-adsorção.....	122
Figura 4.27 Evolução da concentração da bentazona (λ=224,5 nm) ao longo do tempo na presença dos diferentes catalisadores e na sua ausência, determinado por HPLC-DAD.....	123
Figura 4.28 Evolução da concentração da bentazona (λ=224,5 nm) ao longo do tempo na presença dos diferentes catalisadores, determinado por UV-vis.....	124
Figura 4.29 Traços de single ion (m/ z 239) obtidos para a bentazona em modo negativo, antes e após 60 min de irradiação.....	126
Figura 4.30 Espectro de fragmentação da bentazona, a seta indica o pico fragmentado.....	126
Figura 4.31 Produtos correspondentes aos iões m/ z 197 e m/ z 175 observados após irradiação da bentazona.....	127
Figura 4.32 Traço de single ion obtido a m/ z 255, modo negativo para a amostra fotolisada com TiO ₂ B500 irradiada 60 min.....	127
Figura 4.33 Produtos correspondentes aos iões m/ z 255 observados após irradiação da bentazona que são a OH-bentazona.....	128
Figura 5.1 Estrutura das a) benzodiazepinas (1H-benzo-1,4-diazepina) e do b) alprazolam.....	133
Figura 5.2 Estruturas químicas de algumas benzodiazepinas [267].....	134
Figura 5.3 Produção de benzodiazepinas por substância ativa, 2011 [268].....	134
Figura 5.4 Estruturas dos fotoprodutos identificados por Nudelman et al. [280, 281].....	138
Figura 5.5 Estruturas dos fotoprodutos do alprazolam identificados por Calisto et al. [283].....	139
Figura 5.6 Espectro de absorção UV-vis da solução aquosa do alprazolam 1,5×10 ⁻⁵ mol.dm ⁻³	142
Figura 5.7 Representação gráfica da absorvância em função da concentração do alprazolam, λ=221,5 nm.....	143
Figura 5.8 Espectros de absorção da solução aquosa de alprazolam 1,5×10 ⁻⁵ mol.dm ⁻³ fotolisada a 254 nm.....	144
Figura 5.9 Cinética da degradação da solução aquosa do alprazolam 1,5×10 ⁻⁵ mol.dm ⁻³ , λ=221,5 nm, fotolisada a 254 nm.....	145
Figura 5.10 Espectros de absorção da solução aquosa de alprazolam 1,5×10 ⁻⁵ mol.dm ⁻³ fotolisada a 365 nm.....	146
Figura 5.11 Fotodegradação do alprazolam 1,5×10 ⁻⁵ mol.dm ⁻³ com diferentes quantidades de TiO ₂ B500.....	148

Figura 5.12 Fotodegradação do alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ com diferentes quantidades de TiO_2 M500.	148
Figura 5.13 Fotodegradação do alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ com diferentes quantidades de TiO_2 P25.	149
Figura 5.14 Efeito da concentração inicial do alprazolam na percentagem de degradação na presença de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 B500 a pH 6,0.	150
Figura 5.15 Cinética de degradação do alprazolam com diferentes concentrações iniciais com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 B500 a pH=6,0.	150
Figura 5.16 Cinética de degradação do alprazolam com diferentes concentrações iniciais com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 B500 a pH=6,0.	151
Figura 5.17 Espectros de absorção da solução aquosa de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com TiO_2 P25 $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ a pH=6,0 e inserido os espectros de pré-adsorção.	152
Figura 5.18 Gráfico do desaparecimento do alprazolam e aparecimento do produto determinado por HPLC-DAD, $\lambda=221,5 \text{ nm}$, com TiO_2 P25.	153
Figura 5.19 Resultados cinéticos determinados por HPLC-DAD da solução aquosa de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$, $\lambda=221,5 \text{ nm}$, fotolisada com TiO_2 P25.	154
Figura 5.20 Espectros de absorção da solução aquosa de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 B 400 pH=6,0 e inserido os espectros de pré-adsorção.	155
Figura 5.21 Resultados cinéticos determinados por HPLC-DAD da solução aquosa de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$, $\lambda=221,5 \text{ nm}$ fotolisada com TiO_2 B400.	156
Figura 5.22 Espectros de absorção da solução aquosa de ALP $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 B500 a pH=6,0 e inserido os espectros de pré-adsorção.	156
Figura 5.23 Resultados cinéticos determinados por HPLC-DAD da solução aquosa de ALP $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$, $\lambda=221,5 \text{ nm}$, fotolisada com TiO_2 B500.	157
Figura 5.24 Espectros de absorção da solução aquosa de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$, $\lambda=221,5 \text{ nm}$, fotolisada ao longo do tempo com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 M500 e inserido os espectros de pré-adsorção.	158
Figura 5.25 Gráfico do desaparecimento do alprazolam fotolisado com TiO_2 M500 e aparecimento do fotoproduto, determinado por HPLC-DAD, $\lambda=221,5 \text{ nm}$	159
Figura 5.26 Resultados cinéticos determinados por HPLC-DAD da solução aquosa de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$, $\lambda=221,5 \text{ nm}$, fotolisada com TiO_2 M 500.	159
Figura 5.27 Evolução da concentração do alprazolam ao longo do tempo na presença dos diferentes catalisadores, determinada por UV-vis e HPLC-DAD, $\lambda=221,5 \text{ nm}$	160
Figura 5.28 Espectros de emissão com excitação a 260 nm de uma solução de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ não fotolisada e fotolisada na presença de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 B500.	162
Figura 5.29 Espectros de emissão com excitação a 260 nm de uma solução de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ não fotolisada e fotolisada na presença de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 M500.	162
Figura 5.30 Espectros de excitação uma solução de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada na presença de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 B500.	163
Figura 5.31 TIC da amostra de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$	164
Figura 5.32 Espectro de massa do alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$	164
Figura 5.33 TIC da amostra de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ após 15 min de fototransformação com o catalisador TiO_2 B500.	165
Figura 5.34 TIC da amostra de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ após 90 min de fototransformação.	165
Figura 6.1 Representação da estrutura molecular do ibuprofeno, (R,S)-2-(4-(2-metilpropil) fenil) ácido propanoico).	173
Figura 6.2 Representação dos enantiômeros do ibuprofeno; a) R (-) ibuprofeno; b) S (+) ibuprofeno [296].	173
Figura 6.3 Representação da estrutura molecular do naproxeno, [(+) - (S) -2- (6-metoxinaftaleno-2-il) ácido propanoico]...	174
Figura 6.4 Espectro de absorção UV-vis da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$	176
Figura 6.5 Representação gráfica da absorvância em função da concentração do ibuprofeno, $\lambda=220 \text{ nm}$	177
Figura 6.6 Espectro de absorção UV-vis da solução aquosa do naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$	177
Figura 6.7 Representação gráfica da absorvância em função da concentração do naproxeno, $\lambda=230 \text{ nm}$	178
Figura 6.8 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada a 254 nm durante diferentes períodos de tempo.	179
Figura 6.9 Gráfico da absorção do ibuprofeno e do produto em função do tempo.	179
Figura 6.10 Cinética da degradação da solução aquosa do ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada a 254 nm , $\lambda=220 \text{ nm}$, pH=4,6.	180
Figura 6.11 Espectros de absorção da solução aquosa de naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada a 254 nm , pH=5,6.	181
Figura 6.12 Gráfico da absorção do naproxeno e do produto em função do tempo.	181
Figura 6.13 Cinética da degradação da solução aquosa do naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada a 254 nm	182
Figura 6.14 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada a 365 nm	183
Figura 6.15 Gráfico da absorção do ibuprofeno e do produto em função do tempo.	184

Figura 6.16 Espectros de absorção da solução aquosa de naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada a 365 nm.	185
Figura 6.17 Gráfico da absorção do naproxeno e dos produtos em função do tempo.	185
Figura 6.18 Cinética da degradação da solução aquosa do naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada a 365 nm, $\lambda=230 \text{ nm}$	186
Figura 6.19 Percentagens de degradação do ibuprofeno e do naproxeno com diferentes quantidades de TiO_2 determinados para $\lambda_{\text{máx}}=220 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{máx}}=230 \text{ nm}$, respectivamente.	187
Figura 6.20 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com TiO_2 P25, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}=4,6$	189
Figura 6.21 Espectros de absorção da solução aquosa de naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 P25.	190
Figura 6.22 Evolução do sinal do ibuprofeno e do naproxeno ao longo do tempo na presença do TiO_2 P25, determinado por HPLC-DAD.	191
Figura 6.23 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com TiO_2 B500 $1,0 \text{ g.L}^{-1}$	192
Figura 6.24 Espectros de absorção da solução aquosa de naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 B500.	193
Figura 6.25 Evolução do sinal do ibuprofeno e do naproxeno ao longo do tempo na presença do TiO_2 B500, determinado por HPLC-DAD.	193
Figura 6.26 Espectros de absorção da solução de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com TiO_2 M500 $1,0 \text{ g.L}^{-1}$	194
Figura 6.27 Espectros de absorção da solução aquosa de naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 M500.	195
Figura 6.28 Evolução do sinal do ibuprofeno e do naproxeno ao longo do tempo na presença do TiO_2 M 500, determinado por HPLC-DAD.	196
Figura 6.29 Comparação de formação e decaimento de intermediários em diferentes comprimentos de onda mediante a fotólise da solução aquosa do ibuprofeno ($\lambda = 258 \text{ nm}$) e do naproxeno ($\lambda = 262 \text{ nm}$) com irradiação com uma lâmpada de média pressão Hg, na ausência e presença de catalisador.	198
Figura 6.30 Traços de single ion do ibuprofeno em suspensão aquosa com TiO_2 M, determinados por LC-MS sob polaridade negativa, antes e depois da irradiação. i) ibuprofeno antes da irradiação, $m/z \approx 205$, [IBP-H]; ii) ibuprofeno após irradiação, $m/z \approx 205$, [IBP-H]; iii) produto de fotodegradação, $m/z \approx 221$ [IBP + O-H]; iv) produto de fotodegradação, $m/z \approx 191$	200
Figura 6.31 Espectros de fragmentação do ibuprofeno e dos fotoprodutos do ibuprofeno. i) MS^2 (205); ii) MS^2 (221); iii) MS^2 (191). As setas indicam os picos fragmentados.	201
Figura 6.32 Traços GC-MS de amostras de ibuprofeno extraídas com diclorometano (1:20, diclorometano: água) antes da irradiação, i), após irradiação durante 10 min, ii) após irradiação durante 120 min iii) com TiO_2 M. As estruturas inseridas mostram os compostos identificados.	202
Figura 6.33 Espectros de ionização, por impacto eletrônico, dos principais produtos de fotocatalise do ibuprofeno.	203
Figura 6.34 Traços de single ion de LC-MS de naproxeno em suspensão aquosa com TiO_2 M, antes e após irradiação, sob polaridade negativa, i) , GC-MS de naproxeno extraído com diclorometano (1:20, diclorometano: água) após irradiação durante 15 min (TiO_2 M), ii) . As estruturas inseridas mostram os compostos identificados.	204
Figura 6.35 Espectros de ionização por impacto de eletrônico dos principais produtos de fotocatalise do naproxeno.	205
Figura 6.36 Estrutura química do 2-etinil-6-metoxinaftaleno.	205
Figura 6.37 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $\text{TiO}_2/\text{CA Darco} 500$ $1,0 \text{ g.L}^{-1}$	210
Figura 6.38 Gráfico da absorção do ibuprofeno e do produto em função do tempo.	210
Figura 6.39 Espectros de absorção da solução aquosa de naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de $\text{TiO}_2/\text{CA Darco} 500$	211
Figura 6.40 Evolução da concentração do ibuprofeno e do naproxeno ao longo do tempo na presença do catalisador com carvão ativado, determinado por UV-vis.	212
Figura 6.41 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com TiO_2/WO_3 $1,0 \text{ g.L}^{-1}$	213
Figura 6.42 Espectros de absorção da solução aquosa de naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2/WO_3 500.	213
Figura 6.43 Evolução da concentração do ibuprofeno e do naproxeno ao longo do tempo na presença dos catalisadores de WO_3/TiO_2 500, determinado por UV-vis.	214
Figura 6.44 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $\text{TiO}_2/\text{Co} 500$ $1,0 \text{ g.L}^{-1}$	215
Figura 6.45 Espectros de absorção da solução aquosa de naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de $\text{TiO}_2/\text{Co} 500$	215
Figura 6.46 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $\text{TiO}_2/\text{Fe} 500$ $1,0 \text{ g.L}^{-1}$	217

Figura 6.47 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4}$ mol.dm ³ fotolisada ao longo do tempo com filmes de TiO ₂ P25.	218
Figura 6.48 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4}$ mol.dm ³ fotolisada ao longo do tempo com filmes de TiO ₂ B500.	219
Figura 6.49 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4}$ mol.dm ³ fotolisada ao longo do tempo com filmes de TiO ₂ M500.	220
Figura 6.50 Evolução da absorvância do ibuprofeno ao longo do tempo na presença dos diferentes filmes dos catalisadores.	221
Figura 7.1 Estrutura química da molécula de ciprofloxacina.	227
Figura 7.2 Estrutura genérica de uma fluoroquinolonas.	227
Figura 7.3 Estrutura química do anel da naftiridina e do ácido nalidíxico.	228
Figura 7.4 Estrutura química do ácido pipemídico e da norfloxacina.	229
Figura 7.5 Estrutura química da esparfloxacina, moxifloxacina, gemifloxacina e trovafloxacina.	229
Figura 7.6 Estruturas química da tosufloxacina, grepafloxacina e ofloxacina.	230
Figura 7.7 Estrutura química da gatifloxacina.	231
Figura 7.8 Estrutura química do ácido oxolínico e da cinoxacina.	231
Figura 7.9 Estruturas químicas da levofloxacina.	233
Figura 7.10 Estruturas químicas da a) sitafloxacina e b) sarafloxacina.	233
Figura 7.11 Estrutura química do ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-2-hidroxi-4-oxo-7-(piperazín-1-il)-1,4-di-hidroquinolina-3-carboxílico, <i>m/z</i> 348.	237
Figura 7.12 Fotoprodutos de fotólise direta da ciprofloxacina identificados por LC-MS [390].	238
Figura 7.13 Produtos de fotólise direta da ciprofloxacina detetados a) pH 4 e b) pH 8 [392].	239
Figura 7.14 Produtos detetados durante a oxidação da ciprofloxacina [397].	241
Figura 7.15 Mecanismo de reação sugerido por Zhang et al. [398].	242
Figura 7.16 Mecanismo de degradação fotocatalítica da ciprofloxacina após 45 min com nanopartículas de TiO ₂ [407].	245
Figura 7.17 Espectro de absorção UV-vis da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5}$ mol.dm ³ , pH=7,5.	246
Figura 7.18 Representação gráfica da absorvância em função da concentração da ciprofloxacina, $\lambda=272$ nm.	247
Figura 7.19 Espectros de absorção da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5}$ mol.dm ³ fotolisada a 254 nm, pH 7,5.	248
Figura 7.20 Cinética da degradação da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5}$ mol.dm ³ fotolisada a 254 nm.	249
Figura 7.21 Espectros de absorção da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5}$ mol.dm ³ fotolisada a 365 nm, pH 7,5.	250
Figura 7.22 Cinética da degradação da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5}$ mol.dm ³ fotolisada a 365 nm.	250
Figura 7.23 Fotodegradação da ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5}$ mol.dm ³ com diferentes quantidades de TiO ₂ M 500.	252
Figura 7.24 Espectros de absorção da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5}$ mol.dm ³ fotolisada com luz a 365 nm ao longo do tempo com TiO ₂ P25 1,0 g.L ⁻¹	253
Figura 7.25 Espectros de absorção da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5}$ mol.dm ³ fotolisada com luz a 365 nm ao longo do tempo com 1,0 g.L ⁻¹ de TiO ₂ B500.	254
Figura 7.26 Espectros de absorção da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5}$ mol.dm ³ fotolisada com luz a 365 nm ao longo do tempo com 1,0 g.L ⁻¹ de TiO ₂ M500.	255
Figura 7.27 Espectros de absorção da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5}$ mol.dm ³ fotolisada com luz a 365 nm ao longo do tempo com 1,0 g.L ⁻¹ de TiO ₂ / WO ₃	256
Figura 7.28 Diminuição da concentração da ciprofloxacina ao longo do tempo na presença dos diferentes catalisadores, obtida por HPLC-DAD.	257
Figura 7.29 Diminuição da concentração da ciprofloxacina ao longo do tempo na presença do catalisador TiO ₂ / WO ₃ , obtida por UV-vis.	257
Figura 7.30 Cromatogramas single ion <i>m/z</i> a 288, com os diferentes catalisadores e radiações, <i>t_r</i> ~13,32 min.	260
Figura 7.31 Cromatogramas single ion <i>m/z</i> a 263, com os diferentes catalisadores e radiações, <i>t_r</i> ~11,1 min.	261
Figura 7.32 Cromatogramas single ion <i>m/z</i> a 306, com os diferentes catalisadores e radiações, <i>t_r</i> ~9,74 min.	262
Figura 7.33 Cromatogramas para os diferentes catalisadores e radiações, <i>t_r</i> ~13,32 min correspondente ao composto com <i>m/z</i> a 313.	263
Figura 7.34 Mecanismo proposto tendo em conta os fotoprodutos identificados por LC-TOF-MS/MS.	265
Figura 8.1 Estrutura química do paracetamol (N-(4-hidroxifenil) acetamida).	269
Figura 8.2 Estruturas químicas e vias envolvidas na descoberta do paracetamol [411].	270
Figura 8.3 Representação da síntese do paracetamol por acetilação do <i>p</i> -aminofenol com anidrido acético [409, 412].	271
Figura 8.4 Mecanismo de oxidação do paracetamol proposto por Vogna et al. [423].	273
Figura 8.5 Rota para degradação do paracetamol induzida pelo sistema TiO ₂ /UV [425].	274
Figura 8.6 Mecanismo proposto por Moctezuma et al. [426].	275
Figura 8.7 Espectro de absorção UV-vis da solução aquosa do paracetamol $1,5 \times 10^{-4}$ mol.dm ³	279
Figura 8.8 Representação gráfica da absorvância em função da concentração do paracetamol, $\lambda=243$ nm.	280
Figura 8.9 Espectros de absorção da solução aquosa do paracetamol $1,5 \times 10^{-4}$ mol dm ³ fotolisada a 254 nm.	281

Figura 8.10 Espectros de absorção da solução aquosa de paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ fotolisada a 365 nm.	282
Figura 8.11 Espectros de absorção da solução aquosa de paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com TiO_2 P25 $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ com luz a 254 nm.	283
Figura 8.12 Espectros de absorção da solução aquosa de paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com TiO_2 P25 $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ com luz a 365 nm.	284
Figura 8.13 Espectros de absorção da solução aquosa de paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com TiO_2 M500 $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ com luz a 254 nm.	285
Figura 8.14 Espectros de absorção da solução aquosa de paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com TiO_2 M $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ com luz a 365 nm.	286
Figura 8.15 Evolução da absorvância do paracetamol ao longo do tempo na presença dos diferentes catalisadores com luz a 254 nm.	287
Figura 8.16 Evolução da concentração do paracetamol ao longo do tempo na presença e ausência dos diferentes catalisadores com radiação a 365 nm.	288
Figura 8.17 Cromatograma HPLC-DAD do paracetamol fotolisado, detetados a 243 nm a) $t=0 \text{ min}$ e b) $t=10 \text{ min}$	290
Figura 8.18 Cromatograma HPLC-DAD do paracetamol fotolisado com TiO_2 P25 com luz a 365 nm, após 30 min irradiação, detetados a 243 nm.	291
Figura 8.19 Cromatograma HPLC-DAD do paracetamol fotolisado com TiO_2 P25 com luz a 365 nm, após 90 min irradiação, detetados a 243 nm.	291
Figura 8.20 Gráfico do desaparecimento do paracetamol fotolisado com TiO_2 P25 e aparecimento do fotoproduto com $t_r=6,48 \text{ min}$, determinado por HPLC-DAD, $\lambda=243 \text{ nm}$	292
Figura 8.21 Cromatograma obtido por GC-MS, para a amostra de paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ (branco), inserido expansão do cromatograma.	293
Figura 8.22 Espectro de massa da amostra de paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ obtido para o $t_r=7,3884 \text{ min}$	293
Figura 8.23 Cromatograma obtido para a amostra de paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada durante 30 min, inserido expansão dos primeiros minutos do cromatograma.	294
Figura 8.24 Espectro de massa do sinal a $t_r=4,596 \text{ min}$	294
Figura 8.25 Cromatograma obtido para a amostra de paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada durante 90 min, inserido a expansão dos primeiros minutos do cromatograma.	295
Figura 0.1 Mecanismo sugerido por Liu et al. [387] para a degradação da ciprofloxacina por ozonólise.	345
Figura 0.2 Proposta de mecanismo de degradação da ciprofloxacina com UV/ H_2O_2 [393].	346
Figura 0.3 Mecanismo de degradação fotocatalítica da ciprofloxacina após 45 min com ZnO [407].	347

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 Tipo e concentração de fármacos em amostras ambientais (ng.L^{-1}), onde ND- não detetado, a – máximo, b- média dos máximos, c- mínimo dos máximos, ALQ – abaixo do limite de quantificação.	10
Tabela 1.2 Compostos orgânicos degradáveis por fotocatalise heterogênea com TiO_2	18
Tabela 1.3 Micropoluentes emergentes detetados em matrizes de água distintas.	34
Tabela 1.4 Concentração máxima de micropoluentes detetados em águas residuais e sistemas hídricos portugueses.....	40
Tabela 2.1 Reagentes utilizados na elaboração deste trabalho.....	46
Tabela 2.2 Métodos de difração	57
Tabela 3.1 Resultados do tamanho de cristalito obtidos através da equação de Scherrer para os catalisadores calcinados a 500°C	77
Tabela 3.2 Resultados da composição obtidos através da fluorescência de raios-X em percentagem em massa.	78
Tabela 3.3 Resultados obtidos por EDX para os catalisadores analisados.	80
Tabela 3.4 Tabela de resultados obtidos por TGA/DTA.	83
Tabela 3.5 Resultados da área de superfície e volume de poro obtidos pelo método de BET.....	84
Tabela 3.6 Dados da band gap dos diferentes catalisadores.....	88
Tabela 3.7 Resultados obtidos por EDX para os filmes analisados.....	91
Tabela 4.1 Valores da constante cinética (k), percentagem de degradação obtidos por UV-vis e HPLC-DAD e percentagem de mineralização obtidos para os diferentes catalisadores para $t=240$ min.....	125
Tabela 5.1 Evolução da utilização de benzodiazepinas em DHD (Dose Diária Definida por 1000 Habitantes) entre 1995 e 2009 adaptada de [264, 266].	135
Tabela 5.2 Propriedades físico-químicas do Alprazolam [271].	136
Tabela 5.3 Percentagem de degradação (% Deg) e constante cinética (k) resultante da fotodegradação de ALP com diferentes concentrações iniciais utilizando $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 B500.....	151
Tabela 5.4 Percentagem de degradação, constante cinética e velocidade inicial resultantes da fotodegradação do alprazolam com os diferentes catalisadores, determinadas por UV-vis e HPLC-DAD e resultados de TOC ao fim de 90 min de fotodegradação.	161
Tabela 5.5 Iões detetados por ESI(+) MS após a fotodegradação da solução aquosa de ALP $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ na presença de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ TiO_2 B500.....	166
Tabela 6.1 Percentagem de degradação e constante cinética do ibuprofeno determinado por diferentes técnicas, após 120 min de fotólise.	196
Tabela 6.2 Percentagem de degradação e constante cinética do naproxeno determinado por diferentes técnicas, após 60 min fotólise.	197
Tabela 6.3 Análises de TOC do ibuprofeno e do naproxeno após 120 min de fotocatalise heterogênea com TiO_2	199
Tabela 6.4 Fotoprodutos do ibuprofeno obtidos por LC-MS, ESI em modo negativo, e GC-MS (impacto eletrónico)....	206
Tabela 6.5 Fotoprodutos do naproxeno obtidos por GC-MS (impacto eletrónico).....	206
Tabela 6.6 Percentagem de degradação e constante cinética do ibuprofeno e naproxeno determinadas por UV-vis, após 120 min fotólise. * valor determinado ao fim de 30 min de fotólise.	217
Tabela 7.1 Características das diferentes gerações das fluoroquinolonas [365].	234
Tabela 7.2 Propriedades físico-químicas da ciprofloxacina [377].	235
Tabela 7.3 Percentagem de degradação, constantes cinéticas resultantes da fotodegradação da ciprofloxacina com os diferentes catalisadores determinados por UV-vis e HPLC-DAD.....	258
Tabela 7.4 Resultados de TOC obtidos para a ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ com os diferentes catalisadores ao fim de 60 min de fotodegradação.	259
Tabela 7.5 Dados dos fotoprodutos obtidos por LC-TOF-MS/MS.....	264
Tabela 8.1 Produtos de degradação do paracetamol indicados pelos vários autores.	276
Tabela 8.2 Percentagem de degradação e constante cinética resultantes da fotodegradação do paracetamol com os diferentes catalisadores.....	288
Tabela 8.3 Resultados de TOC obtidos para o paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ com os diferentes catalisadores e radiações ao fim de 90 min de fotodegradação.....	289
Tabela 0.1 Dados da concentração e da absorvância das soluções aquosas de bentazona.....	341
Tabela 0.2 Dados da concentração e da absorvância das soluções aquosas de alprazolam.....	341
Tabela 0.3 Dados da concentração e da absorvância das soluções aquosas de ibuprofeno.	342
Tabela 0.4 Dados da concentração e da absorvância das soluções aquosas do naproxeno.....	342
Tabela 0.5 Dados da concentração e da absorvância das soluções aquosas de ciprofloxacina	343
Tabela 0.6 Dados da concentração e da absorvância das soluções aquosas de paracetamol.....	343
Tabela 0.7 Produtos de degradação da ciprofloxacina identificados pelos diversos autores.	348

Abreviaturas e símbolos

A – anatase

Å – Angström

Abs – absorvância

ALP – alprazolam

ALQ – abaixo do limite de quantificação

AOP's – processos de oxidação avançados

APIs – princípios ativos

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BC – banda de condução

BV – banda de valência

BZD – benzodiazepinas

CA – carvão ativado

CCP – coletor cilíndrico parabólico

CE – Comunidade Europeia

CI – conversão interna

CIS – conversão intersistemas

cm – centímetro

CPC – coletor parabólico composto

CPF – ciprofloxacina

DAD – detetor de rede de díodos

DFT – Teoria Funcional de Densidades

DHD – dose diária definida por 1000 habitantes

DNA – ácido desoxirribonucleico

dm – decímetro

DQA – diretiva quadro da água

DTA – análise termogravimétrica diferencial

e⁻ – elétron

EC₅₀ – concentração do fármaco que induz metade do efeito máximo

eV – elétron Volte

EDX – energia dispersiva de raios-X

e. g. – por exemplo

Eg – energia de *band gap*

EPA – *Environmental Agency Protection Americana* (agência norte americana de proteção ambiental)

ϵ – coeficiente de absorção molar (épsilon)

Eq. – equação

ESI (+) – ionização por *electrospray* positivo

ETA – estação de tratamento de água

ETAR – estação de tratamento de águas residuais

ETAR's – estações de tratamento de águas residuais

EUA – Estados Unidos da América

FAO – *Food and Agriculture Organization* (Organização de Alimentos e Agricultura)

g – grama

° – grau

°C – grau Celcius

GC – cromatografia gasosa

GOT – transaminase glutâmico oxalacética

h⁺ – lacuna

h – hora

HPLC – cromatografia líquida de alta eficiência

hv – energia

H₂O – água

H₂O₂ – peróxido de hidrogénio

IBP – ibuprofeno

INFARMED – autoridade nacional do medicamento e produto de saúde (Portugal)

ISRS – inibidores seletivos da receção da serotonina

ITMS – espectrometria de massa com armadilha de íons

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

IV – infravermelho

k – constante cinética

K – Kelvin

Ka – constante de acidez

K_{ow} – coeficiente de partição (octanol/água)

λ – comprimento de onda (lambda)

λ_{em} – comprimento de onda de emissão

λ_{exc} – comprimento de onda de excitação

LC – cromatografia líquida

L – litro

LED – díodo emissor de luz

LD₅₀ – dose letal mediana

LDH – lactato desidrogenase

LOI – *Loss on ignition* (perda por ignição)

Log P – logaritmo do coeficiente de partilha

min – minutos

μ g – microgramas

μ m – micrómetro

μ L – microlitro

μ W – microwatt

mL – mililitros

MS – espectrometria de massa

m – metro

mol – mole

m/z – massa/carga

ND – não detetado

ng – nanogramas
nm – nanómetros
NPX – naproxeno
NSAIDs – anti-inflamatórios não esteroides
OD – oxigénio dissolvido
OMS – organização mundial de saúde
Pa – Pascal
% – percentagem
% Deg – percentagem de degradação
PCZ – potencial de carga zero
pH – potencial hidrogeniónico
PNUA – programa das Nações Unidas para o ambiente
POM – polioxometalatos
POP's – poluentes orgânicos persistentes
ps – picossegundos
R – rutilo
Rf – índice de retenção
RH – resíduos hospitalares
RSE – ressonância de spin eletrónico
s – segundo
S₀ – estado fundamental
S₁ ou S₂ – estado singleto
SEM – microscopia eletrónica de varrimento
SFG – espectroscopia vibracional de geração de frequência de soma
SI – *single ion* (ião único)
SNS – serviço nacional de saúde
SQBA – substâncias químicas biologicamente ativas
S-DDD – doses diárias definidas para estatística

t – tempo

T – temperatura

T₁ – estado tripleto

T_{cal.} – temperatura de calcinação

TIC – cromatograma total de iões

TiO₂ – dióxido de titânio

TGA – análise termogravimétrica

TLC – cromatografia em camada fina

TOC – carbono orgânico total

TOF – tempo de voo

t_r – tempo de retenção

TTIP – tetraisopropóxido de titânio

UE – união europeia

UPLC – cromatografia líquida de ultra performance

UV – ultravioleta

UVA e UVB – diferentes tipos de radiação ultravioleta

UVC – luz ultravioleta germicida

v₀ – velocidade inicial

vis – visível

VUV – ultravioleta vácuo

W – Watt

XRD – difração de raios-X

Capítulo 1 **Introdução Geral**

1. Introdução

A proteção do meio ambiente é, nos dias de hoje, um dos assuntos mais importante globalmente, em particular por parte dos países mais desenvolvidos e a química desempenha um papel fundamental na prevenção e resolução de problemas de grande impacto tanto ao nível socioeconómico como ambiental.

A poluição ambiental, em particular a contaminação das águas naturais, tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna pelo que têm sido adotadas normas e legislação, cada vez mais restritivas, de modo a minimizar o impacto no meio ambiente [1-3].

O aumento da população mundial fomentou o desenvolvimento da atividade industrial e com ele a produção, por vezes descontrolada, de resíduos prejudiciais ao ambiente. Atualmente, na Europa, são produzidos cerca de 2000 milhões de toneladas de resíduos anuais, onde mais de 40 milhões de toneladas são classificados como perigosos [4].

Entre todas as substâncias químicas produzidas, existe uma série de compostos orgânicos, de uso variado, possuindo fórmulas químicas bem distintas, que pelos seus efeitos no meio ambiente e na saúde humana e resistência à degradação, foram denominados de poluentes orgânicos persistentes (POP's). Os POP's apresentam-se resistentes à degradação ambiental por meio dos processos químicos, biológicos e fotolíticos. Os POP's persistem no meio ambiente por longos períodos, apresentam capacidade de transporte de longo alcance, bioacumulação em tecidos humanos e animais, e têm potencial de gerar impactos significativos na saúde humana e no meio ambiente.

Sob os auspícios do Programa das Nações Unidas para o Ambiente (PNUA), foram concluídas, em dezembro de 2000, as negociações relativas à Convenção sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POP's) - Convenção de Estocolmo.

A Convenção estabelece um enquadramento, baseado no princípio da precaução, eliminação da produção, utilização, importação e exportação de doze POP's prioritários (dibenzeno-p-dioxinas policloradas, dibenzofuranos policlorados (PCDD/PCDF), aldrina, dieldrina, endrina, hexaclorobenzeno (HCB), heptacloro, clordano, mirex, toxafeno, bifenilpoliclorados (PCB) e o diclorodifeniltricloroetano (DDT)), o manuseamento em segurança, a deposição permanente e eliminação ou redução das libertações não intencionais de certos POP's [5]. Alguns POP's são pesticidas.

A eliminação/inativação de poluentes tem sido alvo de investigação contínua por parte da comunidade científica devido ao seu impacto na saúde pública.

Os pesticidas e os fármacos são poluentes encontrados atualmente nos vários tipos de águas e requerem elevada atenção.

Os pesticidas inserem-se no contexto da carência de alimentos e demais produtos de origem animal e vegetal exigido pelo aumento progressivo da população. Para tal é necessário diminuir as perdas nas lavouras e assegurar o desenvolvimento de culturas em larga escala com alta produtividade.

Nos últimos anos tem-se vindo a registar uma maior preocupação relativamente à qualidade da água, o que se prende com o aparecimento de quantidades cada vez maiores de substâncias dissolvidas ou em suspensão que, em determinadas concentrações, podem causar problemas de saúde pública. Os pesticidas encontram-se entre estes compostos. Foram tomadas medidas a nível Europeu, nomeadamente, com a introdução da Diretiva Comunitária 98/83/CE sobre água de abastecimento, que foi transposta para o direito interno através da publicação do Decreto-Lei n.º 243/2001, de 5 de setembro, revisto pelo Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de agosto, exigindo que a quantidade de pesticidas individuais não exceda o valor paramétrico de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ e que a totalidade das concentrações não exceda os $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ [1, 6, 7].

Consoante o alvo de ação, os pesticidas podem ser classificados em inseticidas, herbicidas, fungicidas, acaricidas e antibacterianos, entre outros.

Em Portugal, a *Food and Agriculture Organization* (FAO) registou um consumo de 2200 toneladas de herbicidas no ano de 2001. Os herbicidas possuem grande estabilidade, sendo libertados no ambiente após aplicação, atuando como contaminantes dos solos, águas superficiais e subterrâneas. A contaminação é influenciada, essencialmente, por três processos: adsorção, transferência e degradação. Os herbicidas com acidificantes e coadjuvantes são uma classe importante aplicada no controlo de vários tipos de ervas daninhas e em diferentes áreas de cultivo. No geral, estes herbicidas possuem uma atividade residual longa, quer seja nos solos quer seja na água, permanecendo durante vários meses no compartimento ambiental devido à sua baixa degradação microbiana. Possuem pressões de vapor relativamente baixas e solubilidade em água moderada, o que acentua a necessidade monitorização ambiental constante [8].

Sendo o arroz um dos cereais mais cultivados em todo o Mundo, em Portugal também ocupa um lugar de destaque, com uma área de cerca de 21000 ha principalmente concentrada nas bacias hidrográficas do Mondego, Sado e Tejo, atingindo produções anuais na ordem das 150000 a 200000 toneladas. O arroz é semeado anualmente na primavera (abril - maio), sendo o controlo de ervas daninhas efetuado através de aplicação de pesticidas levando ao aumento de contaminações da água. Alguns estudos têm vindo a ser efetuados para descrever e quantificar a contaminação do ambiente com pesticidas [9-11], devido a práticas agrícolas e a derrames acidentais, uma vez que estes têm consequências adversas na saúde pública e na biodiversidade.

A poluição gerada pelos vários poluentes e seus derivados é uma realidade nas sociedades a nível mundial, à qual se vem juntando o crescente consumo dos produtos farmacêuticos, tais como antibióticos, analgésicos, desreguladores endócrinos, entre outros.

Ao longo dos últimos anos, a indústria farmacêutica tem aumentado o seu potencial na produção de substâncias químicas biologicamente ativas (SQBA). Porém, a sua presença no ambiente só na última década começou a ser quantificada e reconhecida como potencialmente perigosa para os ecossistemas [12-16].

Fundamentais na prevenção e tratamento de diversas patologias, os fármacos podem, no entanto, ocasionar efeitos indesejados sobre organismos não alvo, quer terrestres quer aquáticos, interferindo no equilíbrio dos diferentes níveis das cadeias tróficas e, conseqüentemente, na saúde pública [17-20].

A contaminação das águas e dos solos por resíduos farmacêuticos constitui uma preocupação ambiental nova, refletida pela primeira vez na diretiva 2013/39/UE do Parlamento Europeu e do Conselho de 12 de agosto de 2013.

Os fármacos, após a sua administração em humanos ou animais, podem ser libertados no meio ambiente por várias vias. Estas substâncias, uma vez ingeridas, são apenas parcialmente absorvidas pelo organismo o que, em conjugação com as suas crescentes taxas de consumo global, resulta na contínua libertação para os sistemas de saneamento de uma ampla variedade de fármacos, seus metabolitos e produtos outros de transformação. Assim, efluentes domésticos e hospitalares são uma das principais fontes destas substâncias, sendo outras também importantes as explorações pecuárias, os efluentes de algumas indústrias e os lixiviados dos aterros sanitários [13, 19, 21-29].

Algumas investigações apontam os efluentes hospitalares como uma das principais fontes poluidoras devido às descargas efetuadas nas redes de águas residuais públicas sem qualquer pré-tratamento ou com pré-tratamentos insuficientes [28, 30, 31].

Geralmente, estas substâncias químicas biologicamente ativas são uma parcela significativa dos designados micropoluentes emergentes, e correspondem a substâncias não regulamentadas, cuja legislação urge ser produzida e implementada. Os micropoluentes emergentes, uma vez disseminados no meio recetor (solo/meio hídrico), mesmo em concentrações vestigiais, podem exercer efeitos nefastos sobre a componente biótica dos ecossistemas [12]. No entanto, pouco se sabe ainda sobre a extensão da sua ocorrência ambiental, transporte, destino final e degradação dos medicamentos, em particular, dos antibióticos [15, 32-34].

Na Figura 1.1 esquematizam-se diferentes origens e fluxos de micropoluentes emergentes no meio ambiente, associados à poluição dos meios recetores (terrestres e/ou aquáticos), gerada pelos fármacos e seus metabolitos (adaptada de Heberer [21]).

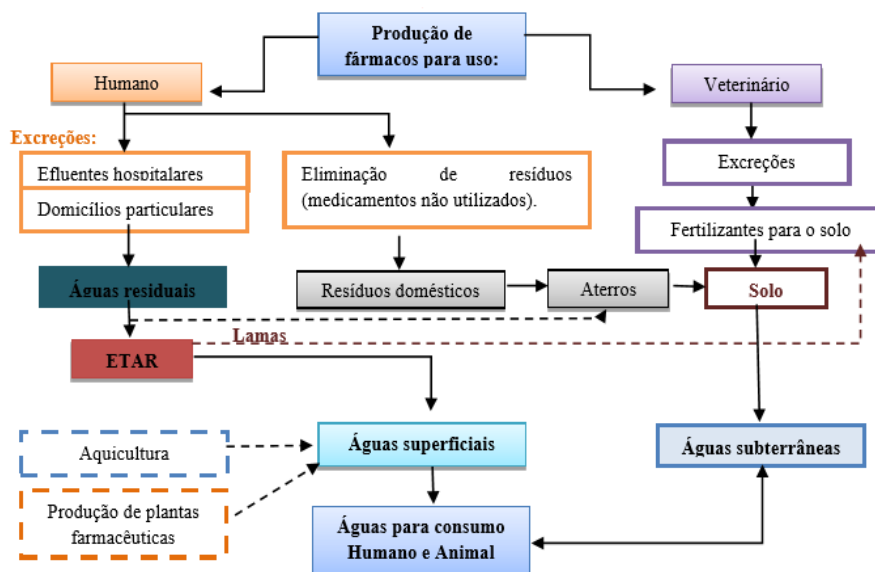


Figura 1.1 Vias de poluição do meio ambiente por fármacos e seus metabolitos [21].

A utilização de medicamentos de uso veterinário representa, regra geral, um problema agravado comparativamente com o uso de fármacos para consumo humano, devido ao facto de, comumente serem administrados em doses maiores e de os efluentes agropecuários serem depositados no solo, muitas vezes sem qualquer tipo de tratamento prévio, poluindo diretamente as águas subterrâneas [35]. Acresce, ainda, que alguns fármacos não são metabolizados pelo organismo, o que origina a sua excreção como forma ativa aumentando assim o seu possível impacto nas cadeias tróficas [13].

No que diz respeito à utilização preventiva e/ou terapêutica de fármacos pelos humanos, este processo é mais controlado, na medida em que parte dos medicamentos ou produtos resultantes da sua metabolização, quando excretados, são encaminhados pelos sistemas de drenagem de águas residuais para a estação de tratamento de águas residuais (ETAR). Todavia, na maioria dos casos, estes compostos afluentes à ETAR são submetidos a processos convencionais de tratamento geralmente ineficazes, que originam a sua descarga quase integral no meio recetor [33, 36].

Atualmente sabe-se que os fármacos surgem frequentemente no meio ambiente embora geralmente em quantidades vestigiais [14, 18, 37]. Porém existem zonas específicas onde as concentrações podem ser mais elevadas, como por exemplo num efluente de um hospital ou de uma indústria farmacêutica.

Apesar da maioria dos estudos recentes indicarem que as concentrações dos fármacos detetados no meio ambiente são vestigiais, outros evidenciam o seu efeito cumulativo, pois grande parte destes compostos apresentam um carácter de bioacumulação e persistência [16, 34, 38]. O tratamento biológico na ETAR promove apenas uma degradação parcial destes micropoluentes, insuficiente para evitar a sua presença nos meios hídricos, meios estes que estão muitas vezes na origem de água para abastecimento público.

As implicações resultantes da descarga de fármacos no ambiente aquático sugerem a urgente necessidade de encontrar processos complementares ou alternativos eficientes na degradação e economicamente viáveis.

A utilização de processos de tratamento terciário ou de afinação nas ETAR's, como por exemplo a utilização de processos de membranas, oxidação catalítica, foto-Fenton, ozonização, adsorção com carvão ativado e luz, permitem o aumento da eficiência de remoção. No entanto a implementação e manutenção deste tipo de processos têm custos elevados para uma utilização em larga escala na ETAR [13, 29, 39-50].

1.1 Consumo de fármacos e a sua presença no ambiente

Os fármacos para consumo humano englobam uma grande variedade de compostos bioativos com estruturas químicas, funções, comportamentos e atividades muito diversas. A média mundial de consumo per capita de produtos farmacêuticos por ano é estimada em cerca de 15 g, mas nos países industrializados, o valor encontra-se entre 50 g e 150 g [51, 52].

Na União Europeia são utilizadas mais de 3 mil substâncias ativas diferentes em medicina humana como analgésicos, anti-inflamatórios, beta-bloqueadores, reguladores lipídicos (reguladores do colesterol), antibióticos, reguladores hormonais, etc. [16, 35, 53]. Em Portugal, o INFARMED – Autoridade Nacional do Medicamento e Produto de Saúde, I.P., publica anualmente as estatísticas sobre as quantidades de compostos farmacêuticos e substâncias ativas vendidas em todo o país.

Em Portugal, os medicamentos mais vendidos são os grupos farmacoterapêuticos correspondentes ao sistema cardiovascular e ao sistema nervoso central, com cerca de 52% das embalagens vendidas no Sistema Nacional de Saúde (SNS). Outros grupos com volumes de vendas significativas são os medicamentos para o sistema endócrino, o sistema locomotor e o sistema respiratório com 28.33% [54].

O fármaco com maior número de embalagens vendidas em Portugal em 2014, Figura 1.2, foi o regulador lipídico sinvastatina seguido do regulador diabético metformina, do analgésico paracetamol, do antiagregante plaquetário ácido salicílico e do antibiótico amoxicilina. Anti-inflamatórios como o ibuprofeno e o diclofenac e ansiolíticos como o alprazolam são também muito vendidos [55]. Entre as 100 substâncias ativas com maior número de embalagens vendidas no SNS português em 2014 encontram-se muitos dos compostos frequentemente detetados em amostras ambientais (águas naturais, efluentes, sedimentos e solos) em todo o mundo, incluindo os compostos já mencionados acima e outros como o naproxeno e a ciprofloxacina usados como anti-inflamatório e antibiótico, respetivamente.

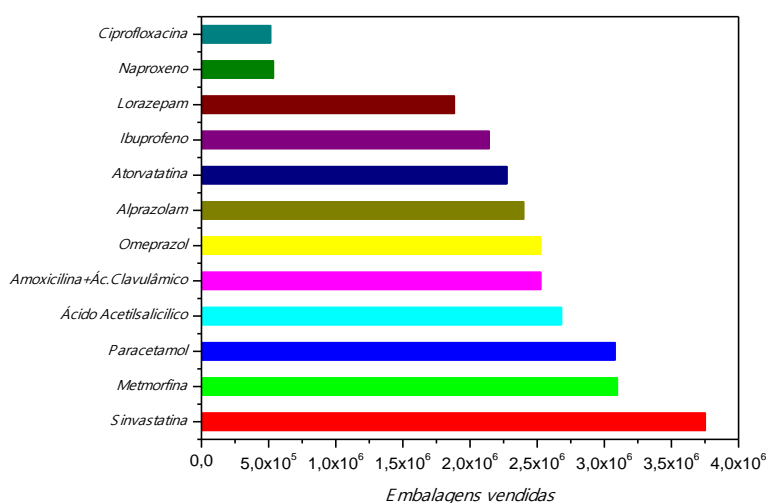


Figura 1.2 Consumo (milhões de embalagens) dos 10 fármacos mais vendidos no serviço nacional de saúde em Portugal em 2014 incluindo os fármacos estudados neste trabalho [55].

O elevado consumo de uma grande variedade de fármacos a nível mundial aliado às suas propriedades físico-químicas tornou estes compostos numa das classes de poluentes emergentes mais preocupantes a nível ambiental. Nos últimos anos têm sido frequentemente detetados fármacos, os seus metabolitos e produtos de transformação em águas naturais (superficiais e subterrâneas), efluentes tratados, sedimentos e lamas de ETAR e até mesmo em águas destinadas ao consumo humano [13, 14, 16, 21-24, 26, 28, 29].

A chamada de atenção para este problema teve início na década de 70 nos EUA e quase uma década depois em Inglaterra. Mas foi em meados dos anos 90 com o avanço das técnicas analíticas, que se conseguiu demonstrar que a contaminação ambiental por poluentes emergentes, entre os quais se incluem os fármacos, é um problema real [19].

Com o desenvolvimento das técnicas de detecção cromatográficas mais sensíveis, com limites de detecção de ng.L^{-1} ou $\mu\text{g.L}^{-1}$ foi possível identificar e quantificar um elevado número de fármacos em amostras ambientais [16, 19, 29, 56, 57]. Nos Estados-Membros da União Europeia, a qualidade química das águas superficiais é controlada no âmbito da Diretiva – Quadro da água (DQA) 2000/60/CE. Dentro deste quadro, a principal estratégia adotada, na área de poluição química, foi a decisão 2455/2001/CE que estabeleceu uma lista de 33 substâncias ou grupos de substâncias de preocupação prioritária devido ao seu uso, toxicidade, bioacumulação e detecção em rios, lagos, águas de transição e costeiras. A diretiva 2008/105/CE foi um novo passo na evolução da regulamentação, estabelecendo, pela primeira vez, as normas de qualidade ambiental para as substâncias prioritárias e outros poluentes, assegurando a proteção adequada do ambiente aquático e da saúde humana. Recentemente estas diretivas foram revistas pela diretiva 2013/39/UE no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da água. Diversos produtos químicos, de interesse emergente, estão a ser incluídos num processo de revisão para identificação de possíveis “substâncias prioritárias” ou “substâncias perigosas”, devido ao seu potencial risco. Nesta revisão (Parlamento Europeu Resolução Legislativa 2013), sete são produtos farmacêuticos e seis são produtos de cuidados pessoais, que incluem o diclofenac, 17- β -estradiol e 17- α -etinilestradiol, ácido perfluorooctanossulfónico e seus derivados (PFOS), hexabromociclododecano (HBCDD), dioxinas (PCDD) e furanos (PCDF + PCBs) [58-60].

Atualmente são já bastantes os estudos de monitorização ambiental que evidenciam a presença frequente (embora geralmente em concentrações baixas, ng.L^{-1} - $\mu\text{g.L}^{-1}$) de uma grande variedade de fármacos em diversos tipos de meios aquáticos nomeadamente em águas superficiais, subterrâneas, efluentes tratados e até em águas para consumo humano [14, 56, 61-67].

Na Tabela 1.1 encontram-se apresentados diversos casos de detecção de resíduos de fármacos em amostras de águas, quer naturais, de consumo ou residuais, que podem ser encontrados na literatura.

A ocorrência de fármacos no ambiente, em especial nas águas, tem sido nos últimos anos objeto de estudo por vários autores [13, 17, 21-24, 59, 63, 68-72]. Muitos dos compostos frequentemente detetados nas águas naturais e efluentes tratados pertencem às classes dos anti-inflamatórios, antibióticos, reguladores lipídicos, beta-bloqueadores e drogas neuroativas [16, 27, 73]. Os anti-inflamatórios naproxeno, ibuprofeno e diclofenac são dos mais consumidos a nível mundial sendo também os mais frequentemente detetados em amostras ambientais (Tabela 1.1). Entre os antibióticos mais frequentemente detetados estão a ofloxacina e a ciprofloxacina. Relativamente às drogas neuroativas, a carbamazepina, a fluxetina e o diazepam são os fármacos desta classe mais estudados e frequentemente detetados em amostras ambientais.

Tabela 1.1 Tipo e concentração de fármacos em amostras ambientais (ng.L⁻¹), onde ND- não detetado, a – máximo, b- média dos máximos, c- mínimo dos máximos, ALQ – abaixo do limite de quantificação.

		Água superficial	Água subterrânea	Água potável	Efluentes de ETAR	Referências
Analgésicos e anti-inflamatórios	Ibuprofeno	-	3110	-	-	[56]
		ND-4,5 ^c	-	ND-0,6 ^c	17,7-219 ^c	[74]
		-	-	-	119 (300) ^b	[37]
		-	-	-	653 ^a	[40]
		-	-	-	<ALQ - 369	[28]
	Cetoprofeno	-	-	-	9,6 (231) ^b	[37]
		-	-	-	120-260	[71]
		-	-	-	277-539 ^c	[40]
		-	-	-	158-320	[28]
	Naproxeno	90-250	-	-	250	[63]
-		-	548	-	[75]	
ND-9,1 ^c		-	ND-0,2 ^c	42,1-289,1 ^c	[74]	
-		-	-	698 (1010) ^b	[69]	
-		-	-	140-1380	[37]	
-		-	-	359-2208 ^c	[40]	
264		-	-	37-166 ^c	[76]	
Diclofenac	-	-	61	-	[75]	
	1,36-33,2 ^c	-	ND-2,5 ^c	210,7-486,4 ^c	[74]	
	-	-	-	6-431 ^c	[40]	
Ácido mefenâmico	-	-	-	24,6-83,1	[28]	
	-	-	-	87-163 ^c	[40]	
				44-392 ^c	[76]	
	Antibióticos	-	-	-	14(30) ^b	[70]
Ofloxacina		-	-	123	-	[75]
		-	-	-	1651 ^a	[40]
		-	-	-	110-366	[28]
Ciprofloxacina	-	-	-	60 (130) ^b	[70]	
	-	-	42	-	[75]	
	-	-	-	5692 ^a	[40]	
	-	-	-	127-1396	[28]	

Os fármacos que são mais difíceis de biodegradar são dos que tipicamente tendem a estar mais frequentemente presentes nos efluentes tratados e em amostras ambientais. No entanto, pode também ocorrer a presença de fármacos facilmente biodegradáveis em efluentes de ETAR, mesmo quando as eficiências de remoção destes compostos pelos processos convencionais de tratamento são elevadas em casos particulares em que os fármacos são muito consumidos e consequentemente encontram-se em largas quantidades nos afluentes das ETAR. Um exemplo é o caso do ibuprofeno, em que apesar das elevadas taxas de remoção nas ETAR, ainda subsistem quantidades significativas deste composto nos efluentes devido às grandes quantidades que normalmente entram nas estações de tratamento.

Um estudo publicado recentemente em Portugal mostra que foram encontrados seis fármacos ao longo do Estuário do Rio Douro. As substâncias monitorizadas foram trimetoprim, propranolol, sulfametoxazol, carbamazepina, diazepam e metabolitos ativos de fenofibratos e ácido fenofibrico [25].

Neste contexto, urge desenvolver, com base no conhecimento das propriedades físico-químicas destes micropoluentes emergentes, processos mais eficazes e económicos no tratamento das águas, contribuindo para a proteção da saúde pública e o desenvolvimento sustentável das comunidades.

Atualmente, na União Europeia, o licenciamento de novos fármacos requer a avaliação dos potenciais riscos ambientais associados à sua utilização, bem como a aprovação de aspetos relacionados com a sua qualidade, segurança e eficácia [77-79].

Embora a maioria dos fármacos tenha resistência à bioconversão, eles podem ser excretados na sua forma ativa podendo exercer o seu efeito germicida, neste caso nocivo, a vários organismos do meio ambiente, provocando o desenvolvimento de espécies de microrganismos resistentes a esses fármacos, o que, num futuro próximo, pode tornar, nomeadamente alguns antibióticos atualmente utilizados, ineficazes no tratamento de certas doenças [80, 81]. Tal situação provoca uma espécie de ciclo vicioso, como por exemplo, quando o Homem consome animais que foram sujeitos a fármacos a nível veterinário ou usufrui de água poluída em atividades como a aquacultura e a pecuária [82].

1.2 Pesticidas

Os pesticidas, também encontrados em águas, são substâncias ou misturas de substâncias químicas, introduzidas no ambiente com a finalidade de anular, destruir, repelir ou diminuir a capacidade de uma peste em competir com outros organismos [83]. Os pesticidas são normalmente utilizados na agricultura, na eliminação de insetos, fungos ou ervas daninhas, sendo também usados em algumas indústrias, nomeadamente, nos produtos têxteis, papel, tintas, proteção de madeiras e outros materiais. Movem-se como qualquer outra molécula, do seu ponto de entrada até ao seu destino final, isto é, para o compartimento ambiental para o qual têm maior afinidade, podendo ao longo do processo, sofrer transformações químicas em todos os compartimentos ambientais, incluindo a biota, onde se engloba todas as espécies biológicas dos vários níveis tróficos.

Os pesticidas inserem-se no contexto atual para assegurar o desenvolvimento de culturas em larga escala com alta produtividade.

Embora não sejam necessariamente venenos, os pesticidas são quase sempre tóxicos e dividem-se em vários grupos, tal como esquematizado pela Figura 1.3.

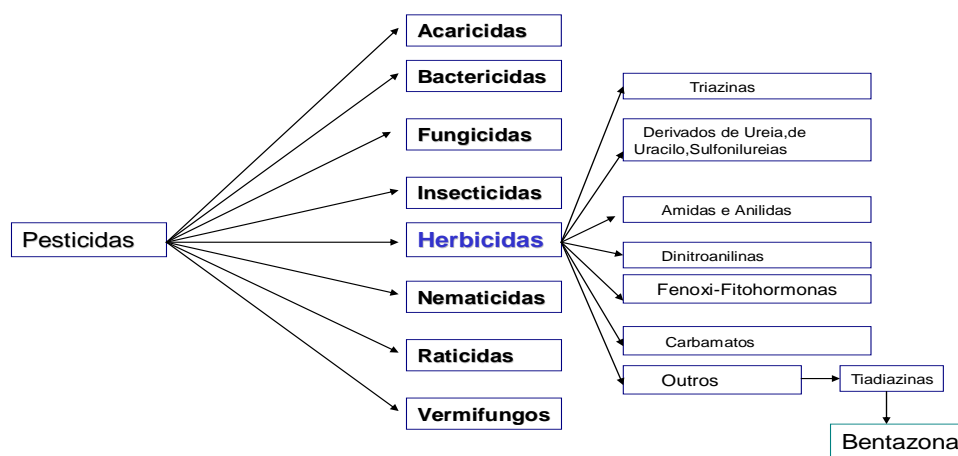


Figura 1.3 Classificação de pesticidas de acordo com a doença ou praga que atacam.

Esta divisão é feita de acordo com a doença ou praga a que se destinam combater, destacando-se dentro dos pesticidas, aqueles usados no controle de ervas daninhas, denominados herbicidas e os inseticidas usados no controle de insetos, e ainda fungicidas e bactericidas.

Em 1939, Paul Muller, descobriu que o DDT (diclorodifeniltricloroetano) era um inseticida muito eficaz, o que depressa o tornou o pesticida mais usado do mundo. Contudo, mais tarde, na década de 60, descobriu-se que o DDT provocava danos à saúde de diversas espécies de aves, animais e humanos, prejudicando a sua reprodução oferecendo assim riscos para a biodiversidade. Este pesticida é hoje em dia proibido em 86 países, sendo ainda usado em alguns países no combate à malária e outras doenças tropicais, matando mosquitos e outros insetos transmissores [83].

Devido à aplicação de métodos agrícolas intensivos durante as últimas décadas e ao desenvolvimento em larga escala da indústria agroquímica, a variedade e quantidade de agroquímicos presentes nas águas continentais e marinhas tem aumentado dramaticamente. A maioria dos pesticidas são resistentes à degradação química e fotoquímica sob condições ambientais típicas [84] e devido à sua elevada mobilidade no solo, elevados tempos de meia vida e elevada aplicação têm-se tornado um problema crescente [85].

Dado este problema, um relatório elaborado no âmbito do programa internacional para a segurança química da OMS (Organização Mundial de Saúde) determina o valor de $30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, como máximo admissível de pesticidas em água para consumo humano. No entanto, a União Europeia bem como a

Agência Norte Americana de Proteção Ambiental (*Environmental Agency Protection (EPA)*) e autoridades para a regulamentação da qualidade da água potável, estabeleceram como máximo de concentração $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ [86] para qualquer pesticida individual e alguns produtos de degradação, e concentração de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o total de pesticidas presentes na água de consumo humano [87-89].

Em Portugal, a deteção e estudo do comportamento dos pesticidas no solo, ganha maior importância pelo facto de 53% da água potável do nosso país ter origem em águas subterrâneas. Análises realizadas entre os anos 1983 e 2006, detetaram a presença de vários inseticidas e herbicidas, de forma quantitativa e qualitativa em amostras retiradas do rio Tejo e seus afluentes, como são os rios Sorraia e Trancão, que estão inseridos em importantes áreas agrícolas [90-92].

Como já referido anteriormente, os efeitos crónicos dos herbicidas levaram ao alerta por parte da comunidade científica para a presença de pesticidas em águas e alimentos.

É fundamental a utilização de processos de degradação de poluentes nas águas e solos.

Os processos de degradação são caracterizados e classificados em processos químicos, fotoquímicos ou biológicos, sendo os estudos feitos no sentido da fotodegradação ser dividida em várias categorias, como fotodegradação direta, degradação fotossensibilizada, degradação pela reação com o radical hidroxilo e/ou degradação fotocatalítica [84].

1.3 Processos de oxidação avançada

Como alternativa potencial ou complemento aos tratamentos convencionais existentes nas ETAR's, os processos de oxidação avançados (AOP's) têm suscitado particular interesse, uma vez que se formam espécies altamente reativas capazes de atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias poluentes bem como intervir no controlo da formação de subprodutos de desinfecção [93]. Porém, este método depende do composto recalcitrante e das propriedades do efluente a tratar.

Os processos de oxidação avançados são eficientes no tratamento de água face à sua grande capacidade em mineralizar parcialmente ou na totalidade alguns compostos recalcitrantes, tóxicos e não biodegradáveis ou originar outros compostos mais simples e potencialmente inofensivos para o meio ambiente.

Dependendo das propriedades do fluxo e dos objetivos de remoção de cada estação de tratamento, os processos de oxidação avançados podem ser empregues isoladamente ou em conjunto com outros processos físico-químicos e biológicos de modo a obterem uma melhoria da eficiência do tratamento.

Os processos de oxidação avançados tanto podem ser aplicados na fase de pré-tratamento, para converter compostos recalcitrantes noutros biodegradáveis e assim removíveis no subsequente tratamento biológico, como em efluentes contendo na sua composição frações biodegradáveis, no pré-tratamento biológico, seguido de pós-tratamento químico [94].

Os processos de oxidação avançados podem ser classificados como homogéneos e heterogéneos, podendo incluir no seu procedimento radiação UV e/ou solar, ozonização, tratamento Fenton ou foto-Fenton. Os processos homogéneos agrupam o catalisador e o sistema na fase líquida, utilizando o O₃, H₂O₂ ou reagente Fenton para gerar o radical •OH. Por sua vez, os heterogéneos, geralmente usam semicondutores como catalisadores na fase sólida. A incidência da radiação UV associada às propriedades semicondutoras do catalisador permitem acelerar a formação de radicais •OH, fundamentais na mineralização de alguns compostos orgânicos refratários, inativação de agentes patogénicos e decomposição de subprodutos da desinfecção com compostos clorados [95].

Por definição, os processos de oxidação avançados são sistemas reacionais que contemplam a formação *in situ* de espécies altamente reativas do oxigénio, como por exemplo, o radical sulfato (SO₄²⁻•), o radical superóxido (O₂•) e o radical hidroxilo (HO•), sendo este último o mais reativo [96].

Os métodos AOP's envolvem moléculas que geram o radical hidroxilo (HO•) *in situ* em meio homogéneo ou heterogéneo. Assim podemos ter diversos modos de produção de radicais HO•, tais como [97]:

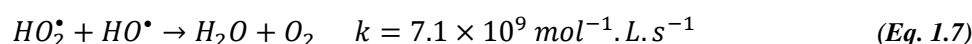
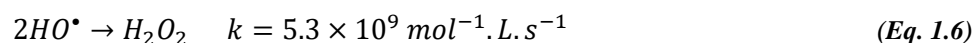
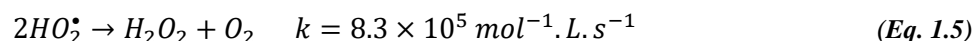
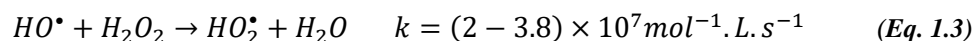
i) Reação sob UV/H₂O₂

É conhecido que uma ativação fotónica pode induzir mudanças de estrutura de uma molécula quando a intensidade luminosa de comprimento de onda é escolhida criteriosamente. Com efeito, numerosos estudos mostraram que é possível degradar certas moléculas irradiando-as diretamente. Este fenómeno chamado de fotólise explica a formação de intermediários “metabolitos” detetados no solo, na água e no ar. Para melhorar a eficácia deste método, a adição de um oxidante extremamente forte nomeadamente o peróxido de hidrogénio ou o ozono revelou-se efetivo. Esta combinação favorece a formação dos radicais hidroxilo, implicados na oxidação de uma larga gama de produtos químicos tais como pesticidas, haloalcanos, ésteres, aromáticos, aminas, entre outros [98, 99].

Radiações de comprimentos de onda UV compreendidas entre 200 e os 280 nm induzem a decomposição de H₂O₂, o que gera radicais hidroxilo, com formações de dois HO• por fotão absorvido [100]:



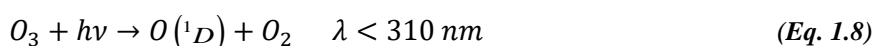
Esta produção eficaz e rápida de radicais HO• permite iniciar mecanismos radicalares. O peróxido de hidrogénio é envolvido em várias reações:



ii) O₃/UV

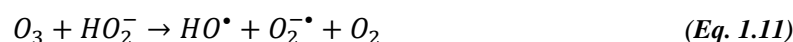
Ozonização combinada com a radiação UV é um método utilizado na purificação de águas desde os anos 70.

O processo de formação de HO• foi proposto em duas etapas. Em primeiro lugar, homólise do ozono, induzida pela luz, para dar um átomo de oxigénio no estado excitado, seguindo-se a formação de radicais HO•



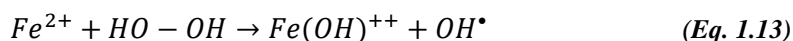
iii) O₃/H₂O₂/UV

Os radicais hidroxilo podem ainda ser gerados, quer por decomposição do ozono na presença de HO₂⁻, quer por fotólise de H₂O₂.



iv) Reação de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

Na reação Fenton intervêm os iões Fe^{2+} na presença do peróxido de hidrogénio a pH 3, cuja reação envolve a formação do radical HO^\bullet



Na ausência de compostos orgânicos, o radical HO^\bullet gerado, continua a reagir lentamente consumindo o peróxido de hidrogénio, Eq. 1.3. Em contrapartida, na presença de compostos orgânicos (R-H), ocorre a oxidação, Eq. 1.14:

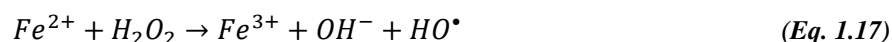


Há formação de radicais orgânicos que, vão continuar a reagir de acordo com os mecanismos em cadeia complexos (propagação). Este processo pode ter lugar na ausência ou na presença de oxigénio (O_2). Na presença de oxigénio, os radicais alquilo (R^\bullet), gerados, reagem muito rapidamente e formam o radical peróxido, seguindo-se passos de degradação molecular.



v) Reação foto-Fenton ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV$)

A reação foto-Fenton [100] consiste na produção de radicais hidroxilo pela luz numa solução de peróxido de hidrogénio e uma quantidade catalítica de sal de ferro.



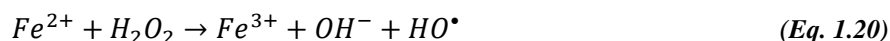
vi) Reação electro-Fenton

O electro-Fenton é um método eletroquímico que permite colocar em contacto o ião ferro (III) e o peróxido de hidrogénio. É baseado na produção *in situ* da água oxigenada e/ou o Fe (II) pela redução

simultânea do oxigénio molecular e do ferro (III) sobre um cátodo de acordo com as semirreações redox:



Estas espécies electro formadas reagem para gerar os radicais hidroxilo (reação de Fenton):



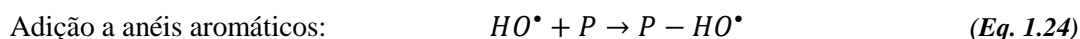
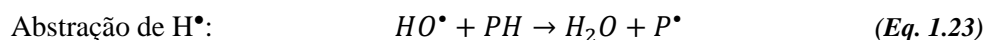
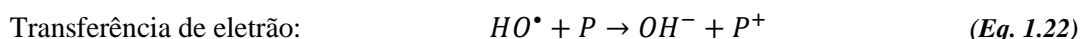
Este método apresenta a vantagem de minimizar em teoria as reações de competição que consomem radicais hidroxilo, produzindo no meio contínuo os reagentes necessários, no entanto existem gastos energéticos consideráveis [101, 102].

vii) Radiólise

A radiólise por radiação de alta energia ou fotólise da água com radiação UV em vácuo resulta na reação:



O HO^{\bullet} radical pode reagir com o poluente (P) por:



viii) Sonoquímica

A sonoquímica é uma técnica que utiliza os ultra-sons para degradar poluentes em meio aquoso e já foi usada com o paratião [103] e a atrazina [104], por exemplo. Esta técnica é acoplada geralmente a um outro método de tratamento. Esta combinação tem um efeito de sinergia que aumenta a eficácia do

tratamento. A propagação de ultra-sons na água conduz à formação de microbolhas de cavitação e dentro destas predominam condições extremas de temperatura e de pressão que conduzem à dissociação da água e à produção de radicais HO•, H•, entre outros.

Nos sistemas homogêneos, a combinação de radiação UV com oxidantes fortes promove a remoção de matéria orgânica. No entanto os sistemas heterogêneos que utilizam catalisadores, como o dióxido de titânio (TiO₂), óxido de zinco (ZnO), óxido de ferro (Fe₂O₃) e sulfureto de zinco (ZnS), demonstram maior eficiência a degradar compostos orgânicos refratários [105, 106]. Assim, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada, devido à sua capacidade de degradar algumas classes de poluentes orgânicos, tais como os alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes, Tabela 1.2, adaptada da referência [107]).

Tabela 1.2 Compostos orgânicos degradáveis por fotocatalise heterogênea com TiO₂.

Classes	Exemplos
Hidrocarbonetos	hexano, ciclohexano
Cloroaromáticos	clorobenzenos, tolueno, benzeno
Cloroalifáticos	clorofórmio, tricloroetileno, ácido tricloroacético, ácido dicloroacético
Fenóis e Clorofenóis	fenol, pentaclorofenol, 4-clorofenol
Herbicidas	atrazina, bentazona, metomil, diuron, diquat
Corantes	rodamina, alaranjado de metilo, azul de metileno

Dos vários catalisadores empregues nos processos de oxidação avançados, o TiO₂ tem sido o mais utilizado na fotocatalise heterogênea, devido à possibilidade de ativação na presença de luz solar, insolubilidade na água, boa estabilidade térmica e química para uma gama variável de pH, resistência à corrosão, baixo custo e carência de toxicidade, quando comparado com outros semicondutores [108].

1.3.1 Fotocatálise heterogênea com TiO₂: fundamentos e mecanismo

O desenvolvimento de tecnologias com aproveitamento da radiação solar e de nanopartículas de TiO₂ constituem, entre outros, estudos de enorme relevância para otimizar este processo fotocatalítico.

Vários catalisadores pertencentes à classe dos semicondutores (óxidos e sulfuretos) têm sido utilizados na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos, nomeadamente o TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , WO_3 , entre outros.

O dióxido de titânio é um semicondutor com um hiato entre a banda de valência e a banda de condução de aproximadamente 3,2 eV (*band gap*). Esta energia corresponde à energia de um fóton de comprimento de onda inferior a 400 nm, pelo que o TiO_2 no seu estado sólido apresenta uma forte absorção abaixo daquele valor.

Comercialmente, o dióxido de titânio encontra-se disponível sob três formas cristalinas, são elas a anatase, o rutilo e a brokite. A forma anatase apresenta uma densidade de $3,9 \text{ g.cm}^{-3}$, enquanto a forma rutilo tem uma densidade de $4,2 \text{ g.cm}^{-3}$ e a forma brokite tem uma densidade de $4,1 - 4,2 \text{ g.cm}^{-3}$. Esta diferença está relacionada com as suas diferentes estruturas cristalinas, Figura 1.4.

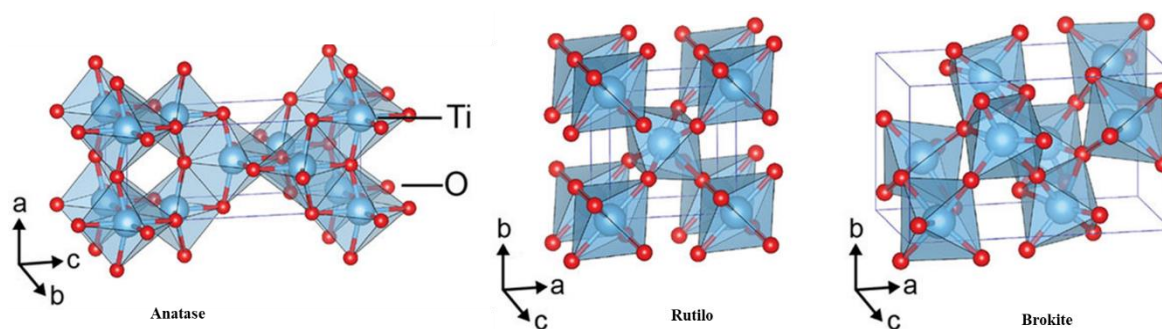


Figura 1.4 Estruturas cristalinas do TiO_2 [109].

A forma rutilo é a que possui maior capacidade de dispersão da luz, sendo também a forma cristalina do TiO_2 mais estável. Contudo, é a forma anatase que demonstra uma maior eficiência fotocatalítica. A sua formação é favorecida por temperaturas médias ($< 600^\circ\text{C}$), o que conduz a uma maior área de superfície e a uma maior densidade superficial dos sítios ativos disponíveis para a adsorção e reação catalítica [110].

O dióxido de titânio pode ser utilizado em suspensão em reatores *batch* ou reatores contínuos de leito fluidizado, ou alternativamente, pode ser imobilizado em suportes como esferas de vidro, *teflon*, fibras de vidro ou em suporte têxtil.

À escala industrial, a utilização de suspensões de TiO_2 tem revelado alguns problemas, principalmente no que diz respeito à sua separação e regeneração. Devido à reduzida dimensão das partículas do

semicondutor, a separação por filtração torna-se um processo muito caro. Então, torna-se justificável a imobilização do catalisador nos suportes referidos anteriormente.

Para contornar esse constrangimento operacional a imobilização do TiO_2 nos mais diversos suportes tem sido largamente estudada, devendo o material ideal ser transparente à radiação UV, resistente a ambientes oxidantes e não deve interferir no contacto entre o poluente e o fotocatalisador.

Apesar de apresentar, em geral, eficiências de remoção menores na oxidação dos micropoluentes a utilização de reatores com TiO_2 imobilizado elimina o constrangimento associado à necessidade de conceber sistemas de filtração das nanopartículas, tornando o tratamento da água mais económico. Por sua vez, o controlo e conhecimento dos efeitos dos parâmetros operacionais do reator e das suas interações constituem um desafio atual, fundamentalmente para a otimização do processo e a eventual superação da questão associada à sua eficácia.

Uma reação química catalisada envolve fenómenos físico-químicos de adsorção e desorção além da reação química. A energia de barreira, ou energia de ativação de uma reação catalisada é inferior à energia de ativação de uma reação não catalisada, resultante da adsorção e desorção.

De uma forma geral, o processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador, neste caso o TiO_2 , que absorve a energia do fóton ($h\nu$), maior ou igual à energia do “band gap”¹ para provocar a transição eletrónica. O elétron excitado passa da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando um par elétron/lacuna (e^-/h^+). A Figura 1.5 ilustra o mecanismo de foto-ativação do TiO_2 .

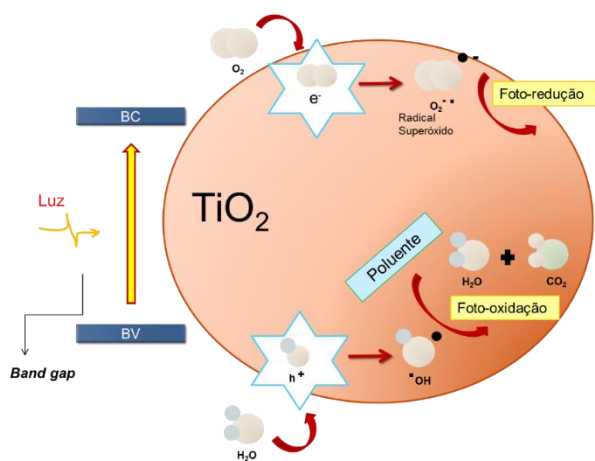


Figura 1.5 Esquema conceptual do mecanismo da fotocatalise heterogénea com TiO_2 , adaptado das referências [93, 111, 112].

¹ Ou hiato energético - Quantidade de energia mínima requerida para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução.

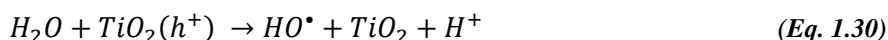
A lacuna gerada na BV oxida diretamente o poluente ou oxida HO⁻ e a água para produzir radicais HO[•], enquanto o e⁻ na BC reduz o oxigénio adsorvido sobre o catalisador. A ativação do TiO₂ (Eq. 1.25) pode ser representada pelas seguintes etapas [113]:



A reação de redução dá-se na BC pela libertação de eletrões, ao passo que a reação de oxidação ocorre na BV quando da captura de eletrões. O eletrão combina com o oxigénio dando origem ao radical superóxido, O₂^{•-} (reação de redução, Equação 1.26).

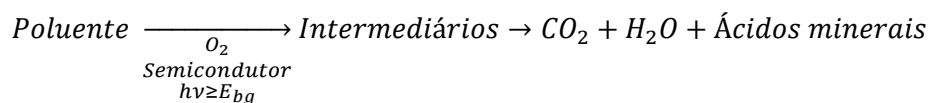


Por sua vez, o ião hidróxido ou a água com a lacuna forma o radical [•]OH e regenera o catalisador (reação de oxidação equação 1.29).



Caso o processo de redução e oxidação não ocorra simultaneamente, os eletrões foto-excitados acumulam-se na BC ocorrendo, em nano segundos, uma recombinação com a BV com conseqüente libertação de energia sob a forma de calor e diminuição do efeito fotocatalítico.

As espécies reativas do oxigénio formadas durante o processo da fotocatalise heterogénea são responsáveis pela degradação da matéria orgânica, uma vez que os radicais presentes podem reagir com os poluentes produzindo compostos de degradação de acordo com a natureza do substrato e das condições de reação. Sendo esta reação aeróbia, a foto-mineralização só ocorrerá na presença de oxigénio de acordo com o esquema 1.1.



Esquema 1.1 Equação que traduz a foto-mineralização.

Neste trabalho, vamos mostrar um outro mecanismo importante na ausência de oxigênio, a descarboxilação por lacuna de compostos com o grupo ácido carboxílico.

A cinética do processo de fotocatalise heterogénea com TiO_2 também tem sido amplamente estudada e parece ser consenso geral que as reações ocorrem segundo o modelo matemático de Langmuir - Hinshelwood, traduzido pela equação 1.31 [113, 114].

$$r_0 = -\frac{dc}{dt} = \frac{k \times K \times C_0}{1 + (K \times C_0)} \quad \text{para } t = 0 \text{ min} \quad (\text{Eq. 1.31})$$

onde,

r_0 – Velocidade inicial da foto-oxidação ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$);

C_0 – Concentração inicial da matéria orgânica (mg.L^{-1});

k – Constante de velocidade da reação ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$);

K – Constante de adsorção da matéria (L.mg^{-1}).

Caso as concentrações iniciais da matéria orgânica sejam bastante reduzidas ($K \times C_0 \ll 1$), a concentração de matéria orgânica ao longo do tempo pode ser descrita de modo satisfatório por uma cinética de decaimento de pseudo-primeira ordem traduzida pela equação 1.32 [115].

$$C_t = C_0 \times e^{-k_{app} \times t}; \text{ com } k_{app} = k \times K \quad (\text{Eq. 1.32})$$

Em que,

k_{app} é a constante de velocidade aparente de 1ª ordem (min^{-1}).

A velocidade inicial de foto-oxidação é dada pela equação 1.33, obtida a partir da equação 1.31 considerando uma quantidade de matéria orgânica reduzida.

$$r_0 = k_{app} \times C_0 \quad (\text{Eq. 1.33})$$

A eficiência fotocatalítica pode ser melhorada pelo aumento da sua área superficial ativa [116], adaptação das dimensões à escala macroscópica [117, 118] ou adição de materiais co-adsorventes [119-122].

A adição de co-adsorventes como sílica, alumina, zeólitos ou carvão ativado também tem sido alvo de estudo por diversos investigadores. Aquando da utilização conjunta destes dois adsorventes é observado um efeito sinérgico provocado pela criação de uma interface de contacto entre as duas fases sólidas, ocorrendo a transferência do poluente adsorvido no carvão ativado para o dióxido de titânio, onde é degradado fotocataliticamente, Figura 1.6, [119, 122-125].

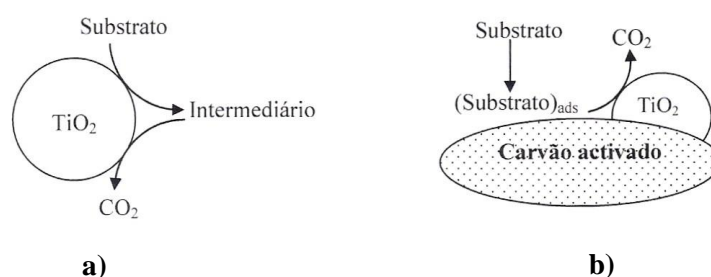


Figura 1.6 Degradação fotocatalítica: **a)** via TiO_2 e **b)** via TiO_2 + carvão ativado.

A utilização de materiais nanoestruturados como nanopartículas e nanotubos de TiO_2 conduz a um aumento significativo da atividade fotocatalítica do semiconductor, uma vez que a área superficial disponível para a ocorrência da reação torna-se muito superior [117, 118, 126-130].

Os principais parâmetros que podem condicionar as cinéticas de foto-oxidação e foto-mineralização no tratamento de águas são: a dosagem do catalisador, o pH, o oxigénio dissolvido (OD), a concentração inicial do poluente, o comprimento de onda da radiação, a intensidade da luz solar e a transmissividade das superfícies do TiO_2 à radiação UV.

1.3.1.1 Dosagem do catalisador (TiO_2)

Num sistema fotocatalítico heterogéneo, a reação fotocatalítica é fortemente influenciada pela concentração do fotocatalisador, aumentando proporcionalmente com a quantidade até determinado valor. Porém, a concentração ótima do catalisador, em qualquer aplicação fotocatalítica, deve ser determinada em função da geometria e condições de funcionamento do reator, de modo a evitar o excesso de, por exemplo, TiO_2 e garantir uma absorção total e eficaz de fotões.

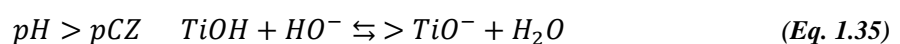
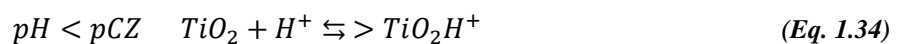
A reação fotocatalítica é induzida pela absorção de fótons de luz, mas quando a quantidade de TiO₂ aumenta consideravelmente nem todas as nanopartículas do catalisador são excitadas. No caso da fotocatalise heterogénea com TiO₂ suspenso, o aumento drástico da concentração de TiO₂, ao induzir uma elevada turvação, promove uma diminuição na absorção de fótons de luz e consequentemente uma diminuição da percentagem de reação fotocatalítica [115, 131].

Estudos recentes têm avaliado o potencial da aplicabilidade de baixas concentrações de TiO₂ no tratamento de águas residuais. Prieto-Rodriguez *et al.* [132] demonstraram que concentrações reduzidas limitam a velocidade da reação fotocatalítica devido à fraca absorção de fótons de luz, porém, aumentam a capacidade do TiO₂ em degradar um maior número de micropoluentes, ainda que exijam um tempo de reação superior. A utilização de concentrações baixas de TiO₂ no tratamento terciário de ETAR pode ser uma boa alternativa, económica e simples, na remoção de micropoluentes refratários, aos tratamentos convencionais, embora sejam necessários mais estudos para avaliar a sua real viabilidade.

1.3.1.2 Concentração hidrogeniónica (pH)

Num sistema fotocatalítico heterogéneo, o pH é um dos parâmetros mais importantes que afetam a interface semicondutor/solução, levando a modificações do potencial redox e das propriedades de sorção e desorção do catalisador.

O pH tem um efeito elevado na eficiência da fotodegradação de contaminantes, uma vez que as partículas dos óxidos metálicos suspensas nas águas são reconhecidamente anfotéricas. O Potencial de Carga Zero (PCZ) do TiO₂ encontra-se na faixa de valores de pH 5,0 < PCZ < 6,6. Isso indica que em meios reacionais com valores de pH inferiores ao PCZ, o titânio está carregado positivamente e, em valores de pH superiores ao PCZ, o titânio estará carregado negativamente, equações 1.34 e 1.35 [133, 134]. Essa mudança nas cargas superficiais interfere na adsorção dos contaminantes sob as partículas do titânio, dessa forma interferindo na percentagem de degradação.



Além disso, os radicais HO• podem ser gerados pela reação entre o hidróxido e a lacuna. As lacunas são consideradas as principais espécies oxidantes em meio ácido, enquanto os radicais HO• são considerados as espécies predominantes em meio neutro ou alcalino [135, 136].

1.3.1.3 Oxigénio dissolvido (OD)

Geralmente, o oxigénio é fornecido à reação fotocatalítica mediante arejamento que, além de ser uma fonte económica de oxigénio, tem também o papel de ajudar a manter a mistura homogénea no reator, quando o TiO₂ é utilizado em suspensão [137].

Na ausência de compostos capazes de aceitar eletrões foto-excitados, o oxigénio dissolvido assegura o processo oxidativo durante a absorção de fotões pelo semicondutor, evitando a acumulação de eletrões na BC que favorece a recombinação do par e⁻/h⁺ na superfície do TiO₂. Assim, o oxigénio age como aceitador de eletrões em excesso, formando o ião superóxido e impedindo essa recombinação, equação 1.27.

O oxigénio dissolvido é ainda responsável pela formação de outras espécies reativas do oxigénio e promotor do mecanismo de clivagem do anel aromático de alguns poluentes orgânicos, bem como mineralização da matéria orgânica. Em sistemas fechados, o aumento significativo da pressão parcial do oxigénio no reator resulta num aumento da percentagem de mineralização de matéria orgânica [106].

Vários estudos comprovam que o uso de oxigénio como um recetor de eletrões pode melhorar as eficiências de degradação num sistema fotocatalítico. A título de exemplo, Yang *et al.* [138] demonstraram que a adição de oxigénio aumentou significativamente a velocidade de degradação fotocatalítica do paracetamol até seis vezes mais, o que corresponde a uma mudança na velocidade de reação de $1,6 \times 10^{-3}$ para $10,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

1.3.1.4 Concentração inicial do poluente

Na fotocatalise heterogénea, a percentagem de degradação de compostos orgânicos segue o comportamento de saturação. Com efeito, a percentagem de degradação aumenta com o aumento da concentração inicial do poluente, até um certo limite, a partir do qual a percentagem de degradação se torna independente da concentração inicial. Deste modo, a cinética da reação muda da 1ª ordem para a ordem zero [139].

Devido à natureza da reação fotocatalítica, a diminuição da percentagem de degradação para elevadas concentrações iniciais de poluentes deve-se à competição entre o poluente e/ou os produtos de

oxidação para sítios ativos da superfície do fotocatalisador irradiado, diminuindo a sua atividade até à desativação [140].

Um outro fator a ter em conta é a influência da absorção da radiação pelo poluente no processo fotocatalítico, uma vez que quanto maior for a sua absorção menor será a radiação disponível para ativar o catalisador. Deste modo, a presença de substratos capazes de absorver radiação na faixa de comprimento de onda do catalisador influenciará a cinética da reação fotocatalítica.

1.3.1.5 Intensidade e comprimento de onda da radiação incidente

O aumento da intensidade de luz resulta no aumento da percentagem de degradação de compostos orgânicos. Os efeitos induzidos pelo comprimento de onda da radiação solar incidente depende do tipo de catalisador e da fase cristalina por exemplo em TiO_2 (anatase ou rutilo), uma vez que a energia necessária para excitar o eletrão varia com essa fase. A energia “*band gap*” para a fase anatase e rutilo é de 3,2 eV e 3,0 eV, respetivamente, correspondente à radiação UV de comprimento de onda menor que 400 nm [115].

A luz solar, Figura 1.7, pode ser utilizada como fonte de radiação para ativação do TiO_2 , uma vez que o fluxo da radiação UVA representa cerca de 20 a 30 W.m^{-2} na zona dos 300 a 400 nm.

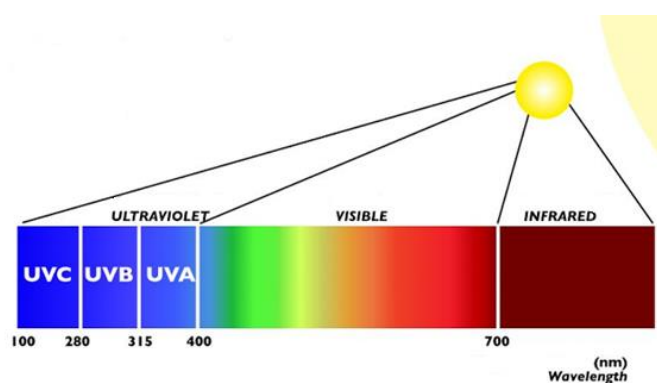


Figura 1.7 Espectro solar.

A radiação UVA é suficiente para ativar o TiO_2 durante o processo de fotocatalise, independentemente da fase cristalina.

Segundo Chong *et al.* [106], a intensidade da luz é um dos fatores com maior influência na reação fotocatalítica. Para baixas intensidades, observa-se dependência linear para a velocidade de reação, ao passo que, para elevadas intensidades, esse comportamento não se mantém linear e a percentagem

depende da raiz quadrada da intensidade da luz [106, 141]. Por natureza, as reações químicas são lentas e, sob intensidades luminosas elevadas não utilizam os elétrons e as lacunas na mesma velocidade em que são gerados, promovendo, assim, a formação de um número maior de elétrons na BV do que na BC [142].

1.3.2 Fotocatálise heterogênea com TiO₂ como catalisador

Muitos têm sido os contributos associados à evolução do conhecimento científico no domínio da fotocatálise com TiO₂ como catalisador.

Nagaveni *et al.* [143] compararam a atividade fotocatalítica das partículas de TiO₂ Degussa P-25 e as partículas de TiO₂ sintetizadas por combustão da mistura redox do TiO(NO₃)₂ (dinitrato de óxido de titânio) com glicina e concluíram que a atividade fotocatalítica das partículas sintetizadas por combustão é superior à atividade das partículas de TiO₂ Degussa P-25, atribuindo este aumento de atividade à cristalinidade, às partículas possuírem dimensões da ordem do nanómetro, à grande quantidade de radicais HO• na superfície e a uma menor *band-gap*.

Wang *et al.* [144] estudaram a degradação fotocatalítica do corante violeta de etilo utilizando a luz visível na presença de TiO₂ na fase rutilo dopado e não dopado com agentes luminescentes como o Er₂O₃. Deste estudo concluíram que o TiO₂ dopado atingiu percentagens de degradação superiores ao TiO₂ não dopado, 87,08 e 35,42%, respetivamente, durante 4h sob radiação de luz visível.

Chatzitakis *et al.* [145] compararam a degradação fotocatalítica do ZnO e do TiO₂ Degussa P-25 no antibiótico cloranfenicol. Deste estudo concluíram que o desaparecimento da molécula orgânica segue uma cinética de pseudo-primeira ordem de acordo com o modelo de Langmuir-Hinshelwood. Observou-se que, com os fotocatalisadores TiO₂ P-25 e o ZnO, a degradação quantitativa da molécula orgânica ocorre após 4 h de irradiação, mas com o TiO₂ P-25 a descloração do substrato é completa.

Miranda-García *et al.* [146] estudaram a degradação fotocatalítica de quinze poluentes emergentes (acetaminofeno, carbamazepina, hidroxibifenil, triclosan, flumequina, ibuprofeno, cafeína, progesterona, ketorolac, atrazina, ofloxacina, isoproturônio, diclofenac, sulfametoxazole, antipirina) presentes em águas residuais, usando TiO₂ P25 imobilizado em esferas de vidro. O estudo revelou que 85% dos compostos foram degradados após 120 min e após cinco ciclos o fotocatalisador ainda se encontrava ativo, embora com tempos de degradação mais longos. Os resultados mostram que a

aplicação desta tecnologia é uma boa alternativa aos sistemas de suspensão para o tratamento da água poluída.

Prieto-Rodriguez *et al.* [132] realizaram estudos de fotocatalise heterogénea aplicada ao tratamento de cinquenta e dois poluentes emergentes, entre os quais ibuprofeno e naproxeno em ETAR utilizando baixas concentrações de TiO_2 (20 mg.L^{-1}). Deste estudo concluíram que concentrações baixas de TiO_2 podem ser uma boa alternativa, económica e simples para o tratamento terciário da ETAR e para a remoção de contaminantes emergentes persistentes que não são degradados pelas ETAR's tradicionais.

Georgaki *et al.* [147] avaliaram a degradação da carbamazepina e do ibuprofeno usando os fotocatalisadores comerciais TiO_2 Degussa P25 e ZnO utilizando radiação UV-A e radiação de luz visível. Deste estudo concluíram que o TiO_2 Degussa P25 mostrou melhor eficiência de degradação em ambos os produtos farmacêuticos, sendo a degradação fotocatalítica do ibuprofeno mais rápida que a da carbamazepina para ambas as radiações e catalisadores.

Estes estudos relativos à fotocatalise heterogénea com TiO_2 revelam que este processo é um dos mais promissores para o desenvolvimento de tecnologias eficazes no tratamento de águas, pois apresentam as vantagens de:

- i) operarem à temperatura ambiente e pressão atmosférica;
- ii) alguma mineralização de matéria orgânica;
- iii) baixo custo operacional e ambientalmente sustentável.

1.3.3 Reatores fotocatalíticos utilizando TiO_2

Nas últimas três décadas uma grande variedade de modelos e configurações de reatores fotoquímicos têm sido estudados e desenvolvidos para aplicações específicas na degradação de poluentes, utilizando o fotocatalisador em suspensão ou imobilizado [110].

A imobilização do catalisador necessita de um suporte com boa aderência e transparência à radiação UV.

A nível industrial, os principais desafios no desenvolvimento de reatores fotocatalíticos são a distribuição uniforme de luz em todo o sistema e garantir elevadas áreas superficiais para o catalisador, por unidade de volume do reator [148]. Os primeiros foram desenvolvidos nos Laboratórios Nacionais de Sandia, Estados Unidos (1989), seguidos dos reatores da Plataforma Solar de Almeria, em Espanha (1990) [142].

Os reatores fotocatalíticos de leito fluidizado podem ser classificados quanto à forma como absorvem a radiação, nos seguintes tipos:

Reatores concentradores: estes reatores são semelhantes aos coletores térmicos com refletor parabólico, dado que o fluido a ser tratado necessita de exposição direta à radiação, como acontece num coletor solar cilíndrico parabólico (CCP) [149], Figura 1.8. Este reator apresenta como desvantagens o aproveitamento somente da radiação direta (perdendo a radiação difusa que corresponde a uma boa parte da radiação que chega à terra), o elevado custo, a baixa eficiência ótica e quântica, a necessidade de adicionar oxigénio e os problemas de sobreaquecimento da solução.



Figura 1.8 Representação esquemática do reator parabólico concentrador de energia solar [150].

Reatores não concentradores: nesta conceção, os reatores não concentram a luz e podem utilizar tanto a radiação solar direta como a difusa, como é o caso dum reator composto por uma placa de vidro plana, revestida pelo fotocatalisador, por onde a solução a testar se escoar, Figura 1.9, [151]. Comparativamente com o anterior, são geralmente mais vantajosos porque utilizam os dois tipos de radiação (direta e difusa); apresentam uma eficiência quântica e ótica superior; não há necessidade de separação do catalisador da fase líquida após oxidação, são de construção simples, baixo custo e fácil manutenção. As desvantagens são: possível limitação de transferência de massa pois o fluxo é laminar; vaporização de compostos voláteis e necessidade de uma grande área de exposição.



Figura 1.9 Reator fotocatalítico de fluxo laminar [151].

Atualmente, o tipo de reator mais utilizado no tratamento de efluentes é o **coletor parabólico composto** (CPC) que resulta da combinação do reator solar cilíndrico parabólico com o reator de fluxo laminar. São coletores estáticos com superfície refletiva (geralmente alumínio polido) ao redor do cilindro do reator, onde praticamente toda a radiação UV que chega à área de abertura do coletor (direta e difusa) é aproveitada. A radiação refletida é distribuída na parte inferior do tubo, iluminando toda a sua área periférica. Estes reatores constituem uma das melhores alternativas para os processos fotocatalíticos com radiação solar pois conciliam as vantagens de ambos os tipos de reatores, Figura 1.10, [149].

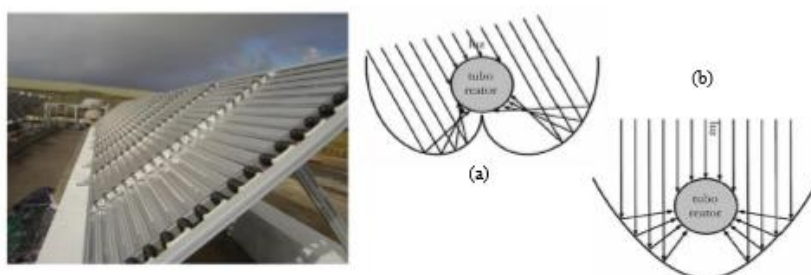


Figura 1.10 Coletor Parabólico Composto. (a) Reflexão solar num CPC; (b) reflexão solar num CCP [149].

1.3.4 Técnicas de imobilização e alguns estudos com TiO_2

A imobilização do catalisador deve ser efetuada sobre uma superfície inerte, como vidro (esferas, fibra e placas), fibras de quartzo, aço inoxidável, zeólitos², cerâmica ou betão sendo estes os suportes testados em vários estudos [152-155].

Para revestir um dado suporte com TiO_2 , têm sido utilizadas duas formas de produção das partículas [152, 153]. A primeira baseia-se no uso de suspensões, aquosas ou alcoólicas, deste óxido já previamente preparadas para a sua deposição no suporte através dos métodos de *dip-coating* (o suporte é colocado em contacto com a solução durante um dado tempo e retirado depois a uma velocidade controlada seguido de tratamento térmico), *spin-coating* (a solução, mantida em contacto com o suporte, é submetida a uma velocidade angular seguida de tratamento térmico) e o *slipcasting* (método semelhante ao *dip-coating*, mas aplicado em substratos porosos). No final, o material adsorvido no suporte, é submetido a um tratamento térmico para possibilitar a calcinação das partículas, entre si. Na segunda forma, as partículas de TiO_2 são geradas anteriormente por um dos seguintes métodos: processo sol-gel (é um processo químico utilizado para a síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido (sol) e subsequentemente formação de um gel); deposição física (consiste num grupo de técnicas de deposição, as quais tem em comum o facto de permitirem o transporte material no estado sólido entre o material alvo e o substrato a ser revestido), ou deposição química (formação de um filme fino sólido pela deposição atômica ou molecular, numa superfície aquecida, sendo o sólido proveniente de uma reação química onde os precursores estão na fase de vapor) e utilizadas à posteriori no *spin-coating*.

O desenvolvimento de materiais revestidos por catalisadores tem como objetivo alcançar uma boa aderência entre o catalisador e o material-suporte, preservando a atividade fotocatalítica do catalisador. No entanto, a atividade fotocatalítica do TiO_2 pode ser comprometida pelos seguintes fatores [152]:

- mudanças nas bandas de energia do TiO_2 , resultante das ligações químicas deste com o suporte e/ou pequeno tamanho das partículas do filme do catalisador;
- alteração da estrutura cristalina do catalisador, devida ao tratamento térmico durante a imobilização;
- diminuição da área superficial ativa, devido à aglomeração de partículas catalíticas na ligação com o suporte utilizado;
- aprisionamento de partículas catalíticas dentro de microporos do suporte onde a radiação não pode penetrar.

² Constituem um grupo numeroso de minerais que possuem uma estrutura porosa.

Existem vários estudos sobre a eficiência de remoções de várias substâncias, incluindo micropoluentes emergentes, obtida para diferentes métodos e materiais de suporte usados na imobilização do catalisador TiO₂.

Yu *et al.* [156] produziram anatase mesoporosa e filmes finos de TiO₂ nanométrico suportados em vidro e quartzo. Verificaram que a anatase mesoporosa apresentou maior atividade fotocatalítica na remoção da acetona do que os filmes finos de TiO₂ o que foi atribuído ao facto de a anatase mesoporosa ser constituída por partículas menores, com 15 nm, e ter área de superfície específica mais alta.

Coleman *et al.* [157] analisaram a remoção de esteroides numa ETAR através da fotocatalise utilizando um reator com TiO₂ imobilizado numa liga de titânio. Foi feito o estudo com fotólise direta e fotocatalise verificando-se que a fotocatalise foi mais eficiente. Com a fotocatalise conseguiram remover 50% do composto e extinguiram a atividade estrogénica.

Chen *et al.* [158] estudaram o efeito da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica do TiO₂ imobilizado em aço inoxidável usando o ácido 4-clorobenzoico. Este estudo demonstrou que a temperatura ótima de calcinação é de 500°C, uma vez que tanto a atividade fotocatalítica como a boa aderência sobre o suporte são aumentadas.

Zeng *et al.* [159] estudaram os efeitos fotocatalíticos na degradação do fenol com TiO₂ imobilizado numa matriz de celulose sob radiação UV. Este processo revelou-se eficiente na degradação de concentrações elevadas de fenol sob radiação de luz UV, sendo este composto promissor com boas propriedades mecânicas e capacidade de reutilização no tratamento de águas residuais.

Ivanova *et al.* [160] estudaram a atividade fotocatalítica do TiO₂ utilizando ácido dicloroacético (DCA) e ácido oxálico (OA) como compostos modelo. A imobilização de TiO₂ foi realizada por um processo de pulverização a frio em suportes metálicos (aço inoxidável, cobre e titânio). As experiências de degradação fotocatalítica revelaram que ácido oxálico foi degradado mais eficientemente do que DCA, além disso, OA ajuda a regenerar a superfície quando empregada após DCA. O aço inoxidável e o titânio revelaram ser materiais mais adequados do que o cobre para aplicações ambientais uma vez que o cobre liberta espécies básicas para as soluções aquosas. As eficiências fotónicas das partículas de TiO₂ imobilizadas nos três suportes metálicos foram comparadas ao TiO₂ (Evonik P25), em suspensão aquosa. Do ponto de vista da quantidade do fotocatalisador empregado, os substratos de metal revestidos com TiO₂ são significativamente mais eficientes para a degradação de OA do que uma suspensão de TiO₂. O OA e DCA podem ser completamente mineralizados no catalisador suportado.

1.4 Estudos da presença de fármacos em águas

Nesta secção é realizada e apresentada uma síntese da pesquisa bibliográfica efetuada relativamente à presença dos compostos estudados e outros fazendo-se um enquadramento e contextualização ao longo deste trabalho de investigação.

O ascendente número de famílias designadas por poluentes emergentes cresce de ano para ano e inclui produtos como medicamentos, detergentes, aditivos alimentares, produtos de cuidados e higiene pessoais, conservantes, e outros, cuja listagem pode ser consultada online na plataforma estatística NORMAN Network [161].

Na Tabela 1.3 apresenta-se uma síntese da presença e identificação de fármacos, realizados em diferentes países, nos vários meios hídricos (e.g. águas superficiais e subterrâneas, solo, água para consumo humano) [162-171].

Segundo a Diretiva 98/83/CE, os critérios de qualidade para água potável na UE estabelecem que a água destinada ao consumo humano é salubre e limpa se está livre de quaisquer microrganismos, parasitas ou quaisquer substâncias em quantidades ou concentrações que constituam um perigo potencial para a saúde humana. Porém, como se demonstra nos estudos citados na Tabela 1.3, a presença de micropoluentes emergentes no ambiente é incontestável e um problema cada vez maior para a preservação da qualidade dos recursos hídricos e da saúde pública e daí a necessidade de legislação para estes micropoluentes [6].

Tabela 1.3 Micropoluentes emergentes detetados em matrizes de água distintas.

Compostos detetados	Concentração (ng.L ⁻¹)	Meio hídrico	Local	Referência
Carbamazepina	1630	ETAR Ruhleben,Schonerlinde e Waßmannsdorf (água residual efluente)	Alemanha	[162]
Ácido Clofibrico	480			
Diclofenac	2510			
Cafeína	180			
Ciprofloxacina	14 - 26	Rio Lambro e Po	Itália	[163]
Oxitetraciclina	0,2 – 19			
Sulfametaxazol	300	Rio Grande	Novo México	[164]
Amoxicilina	128 – 622	Rio Taff	Reino Unido	[165]
Paracetamol	185 – 1530			
Gabapentina	91 – 1879			
Tramadol	731 - 7731			
Ciprofloxacina	370 – 9660	Rio Arc	França	[166]
Oxitetraciclina	320 – 650			
carbamazepina	450 – 6720			
Sulfametaxazol	0,3 – 61	Seul	Coreia do Sul	[167]
Trimetopim	5 – 17			
Nonilfenol	110 – 3910	Bacia da Marina	Singapura	[168]
Octilfeno	1 – 590			
Estrona	1 – 304			
Bisfenol A	30 – 625			
Ibuprofeno	2400	Corunha e Ponteceso (água residual, águas de superfície)	Espanha	[169]
Ácido Salicílico	7500			
Atenolol	900			
Naproxeno	750			
Gemfibrozil	20 – 70	Vale do Jordão (águas subterrâneas)	Israel	[170]
Carbamazepina	20 – 180			
Iopromida	20 – 1600			
Iomeprol	20 – 48			
Bisfenol A	10 – 140			
4-nonilfenol	95 – 550	Água para consumo humano	Nevada, EUA	[171]
Triclosan	10,5 – 85			
Bisfenol A	14,5 – 110			
Acetaminofeno	13,5 – 62,5			
Eritromicina	15 – 85			
4-terc-octilfenol	27,5 - 599			

Em Portugal, também têm sido realizados vários trabalhos de monitorização da presença de micropoluentes emergentes em águas superficiais cujo propósito e objetivos se resumem de seguida:

Ribeiro *et al.* [172] ao longo de um ano analisaram por GC-MS nove estações de amostragem ao longo do estuário do rio Douro, para avaliar a presença de desreguladores endócrinos, com o intuito de determinar as principais fontes de poluição e prever quais os riscos de poluição no ecossistema aquático. As amostras recolhidas mostraram a existência de estrona, 17α -etinilestradiol, bisfenol A, Figura 1.11, fitoestrógenos (daidzeína; genisteína; biochanina A), com quantidades de estrona ($112,9 \text{ ng.L}^{-1}$) e de 17α -etinilestradiol ($101,9 \text{ ng.L}^{-1}$). Além disso, a evolução das concentrações dos fitoestrógenos sugerem um padrão de flutuação sazonal onde a daidzeína ($888,4 \text{ ng.L}^{-1}$) e a genisteína ($183,6 \text{ ng.L}^{-1}$) foram máximas no início do Verão enquanto a biochanina A ($191,4 \text{ ng.L}^{-1}$) atingiu o seu pico no Inverno. Relativamente ao bisfenol A ($10,7 \text{ ng.L}^{-1}$) este também surge com maior frequência durante o Inverno. Em suma, este estudo mostrou que a presença de estrogénios naturais e farmacêuticos, fitoestrógenos e poluentes industriais nas águas estuarinas do Douro alertam para a necessidade de se realizar novos estudos de monitorização ecotoxicológica a fim de avaliar os possíveis efeitos dos desreguladores endócrinos na fauna local.

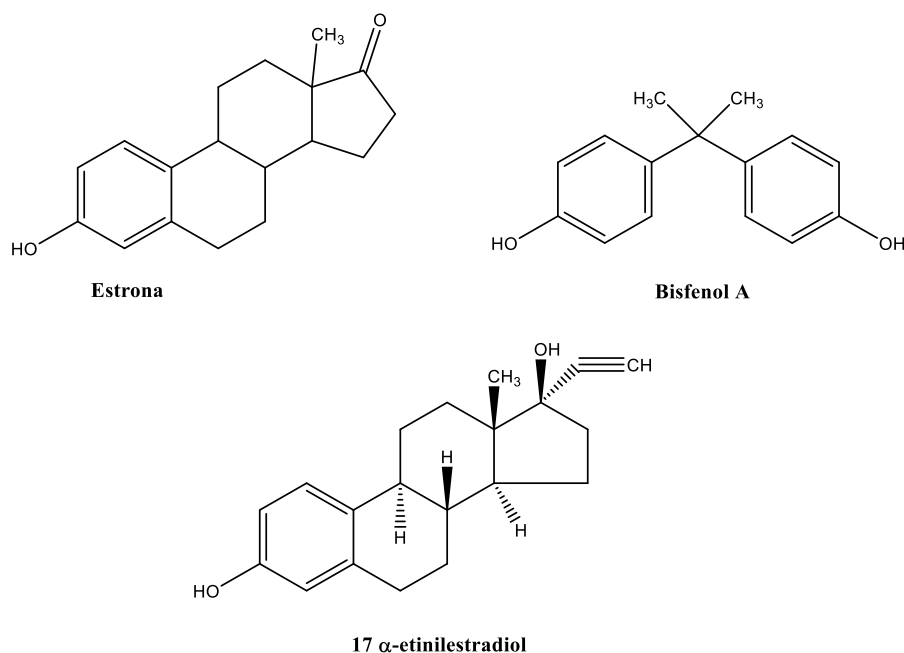


Figura 1.11 Estruturas químicas de alguns dos compostos detetados no estuário do Rio Douro [172].

Outros estudos identificaram igualmente a presença de desreguladores endócrinos nas águas do rio Mondego [172, 173], do rio Sado [174], do rio Leça [175] e do rio Ave [176].

Madureira *et al.* [25] também analisaram a quantidade e a distribuição temporal de compostos farmacêuticos ao longo do canal de navegação do estuário do rio Douro tendo sido identificados e quantificados seis compostos por HPLC- MS/MS (carbamazepina, diazepam, ácido fenofibrico, propranolol, trimetoprim e sulfametoxazol, Figura 1.12) em que, pelo menos uma vez surgiram em concentrações da ordem dos ng.L^{-1} . O antidepressivo carbamazepina foi o fármaco detetado com maior frequência e concentração 178 ng.L^{-1} seguido do ácido fenofibrico $70,3 \text{ ng.L}^{-1}$, sulfametoxazol $53,3 \text{ ng.L}^{-1}$, trimetoprim $15,7 \text{ ng.L}^{-1}$, diazepam $3,65 \text{ ng.L}^{-1}$ e propranolol $3,18 \text{ ng.L}^{-1}$ em todos os pontos de amostragem. As distribuições espaciais dos compostos identificados revelaram uma tendência geral de maiores concentrações na foz do rio Douro, correspondente à área mais urbanizada. Todavia, existem pontos críticos ao longo do canal estudado que são fortemente influenciados pela localização de algumas ETAR's, por descargas ilegais de efluentes não tratados e por afluentes cujo nível de poluição é superior ao Douro, como é o caso do rio Sousa. Não sendo os níveis de concentração encontrados suscetíveis de provocar efeitos agudos nos organismos aquáticos com base em dados experimentais de referência, o facto de existirem misturas complexas é motivo de preocupação no que diz respeito ao potencial dos riscos ecotoxicológicos.

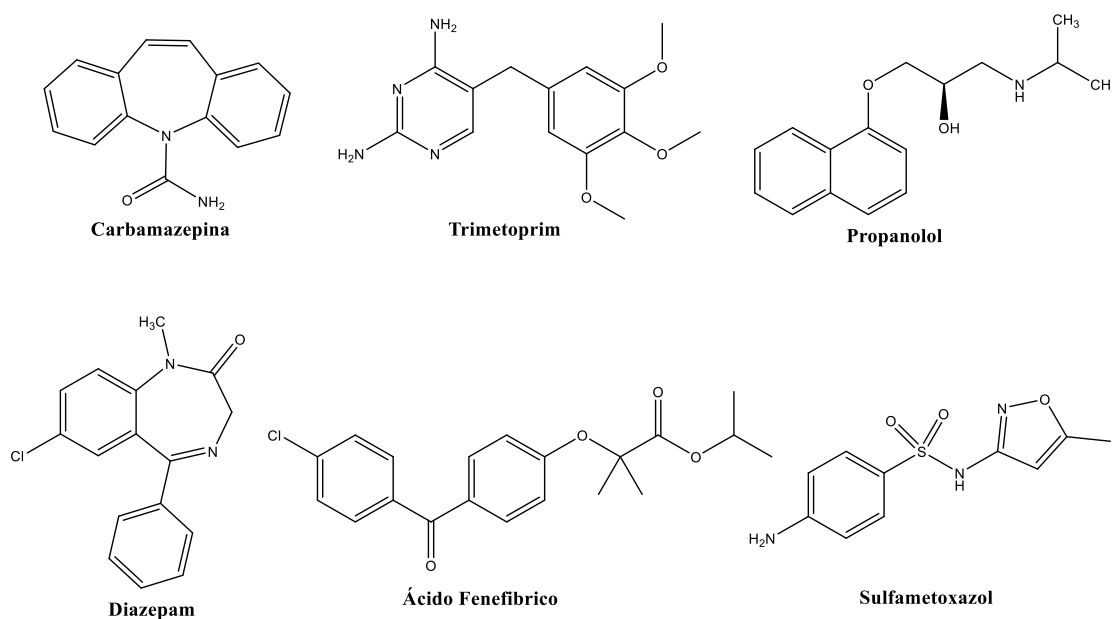


Figura 1.12 Estruturas químicas de alguns dos compostos detetados no estuário do Rio Douro [25].

Na sequência dos seus estudos, Rocha *et al.* [177] afirmam que a existência de fármacos é um problema duradouro e não um fenómeno ocasional podendo mesmo afetar o uso recreativo nas praias afetadas pela qualidade das águas no estuário do Douro. Este estudo revela a presença contínua de estrogénios naturais e poluentes orgânicos persistentes (POP) cujas concentrações estão na faixa considerada

insegura em termos de riscos tanto para os seres aquáticos como para os humanos, alertando, assim, para a necessidade de medidas urgentes no combate a este tipo de poluição.

Paíga *et al.* [178] investigaram a presença de ibuprofeno, Figura 1.13, presente nas águas dos rios Douro, Minho, Ave, Lima, Leça e Tâmega, através da pré-concentração do analito com extração em fase sólida e determinação subsequente com cromatografia líquida acoplada a detecção por fluorescência. As amostras estudadas foram de águas superficiais, lixiviação de aterros sanitários, ETAR's municipais e efluentes hospitalares. Os níveis máximos deste fármaco estavam compreendidos entre 723 e os 204 ng.L^{-1} , sendo a maior concentração referente ao rio Lima, devido a uma descarga de água residual não tratada.

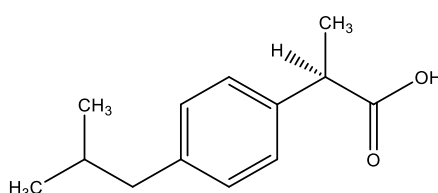


Figura 1.13 Estrutura química do ibuprofeno.

Um estudo-piloto realizado na cidade de Coimbra demonstrou que os efluentes hospitalares contribuem em larga escala para as concentrações do antibiótico tetraciclina encontradas na ETAR municipal, Figura 1.14. A determinação analítica foi realizada por extração em fase sólida seguida de cromatografia líquida com detecção por fluorescência. Dos resultados obtidos, verifica-se a presença de antibióticos no meio hídrico analisado, variando entre 6 – 531,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$ nos efluentes hospitalares e entre 95,8 – 915,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na ETAR municipal. Foi também observada a influência sazonal nas concentrações encontradas, sendo os níveis encontrados nas amostras colhidas durante a primavera superiores aos observados nas amostras colhidas durante o outono. Além disso, foram obtidos dados sobre a eficiência de remoção na ETAR municipal que variaram entre 89 – 100%. Contudo, estes resultados são ainda preliminares [179].

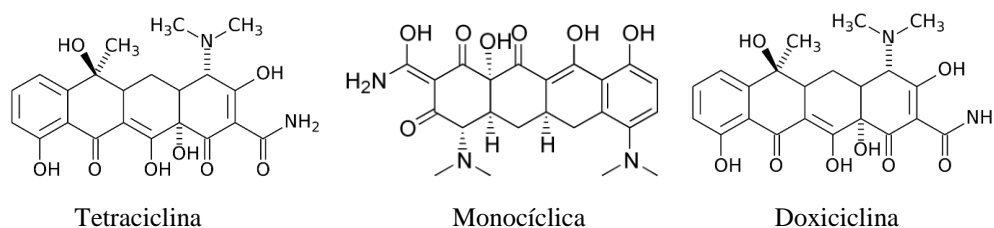


Figura 1.14 Estruturas químicas de alguns dos compostos detetados na ETAR municipal do choupal [179].

Santos *et al.* [28] detetaram a presença de paracetamol, Figura 1.15, nos rios Leça e Ave em concentrações 250 e 170 ng.L⁻¹, respetivamente.

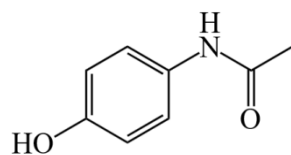
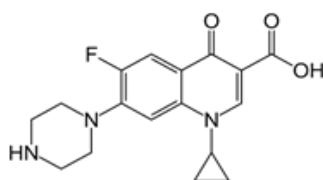
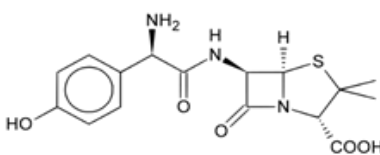


Figura 1.15 Estrutura química do paracetamol.

Almeida *et al.* [180] fizeram um estudo comparativo de classes antimicrobianas, como por exemplo ciprofloxacina e amoxicilina, Figura 1.16, de acordo com o uso pretendido, isto é, em medicina humana e veterinária a nível nacional. O objetivo foi avaliar: (1) a quantidade e padrões de uso de antimicrobianos entre humanos e animais; (2) a comparação qualitativa entre as classes antimicrobianas utilizadas em cada prática (humana e veterinária) ou uso específico; (3) o potencial para entrar no meio ambiente, metabolismo, modo de ação e ocorrências ambientais. Deste estudo os autores concluíram que: (1) os antibióticos mais utilizados em medicina humana e veterinária são aqueles com maior potencial de impacto ambiental; (2) faltam estudos de ocorrência ambiental para um número considerável de antibióticos humanos autorizados em Portugal. Este estudo servirá de base para futuros programas de monitorização, orientando a política das agências reguladoras.



Ciprofloxacina



Amoxicilina

Figura 1.16 Estrutura molecular de antibióticos mais consumidos em Portugal.

Silva *et al.* [181] analisaram a ocorrência de inibidores seletivos de recaptção de serotonina (ISRS), a variação sazonal e o risco ambiental associado a quatro inibidores seletivos de recaptção de serotonina (citalopram; fluoxetina; paroxetina; sertralina), Figura 1.17, em ETAR's de cinco regiões portuguesas (Norte e Centro, Lisboa, Alentejo e Algarve) tanto nos afluentes como nos efluentes. Os resultados mostraram que o citalopram foi encontrado com maior frequência variando entre 313,6 – 99,2 ng.L⁻¹ nos afluentes e entre 96,60 – 82,8 ng.L⁻¹ nos efluentes das ETAR's em estudo. De todas as

amostras recolhidas, as da região de Lisboa apresentaram um grau de poluição superior ao das regiões do Alentejo, Centro e Norte, porém não sendo detetadas amostras com este tipo de poluentes, no Algarve. Mais uma vez se constatou que as ETAR's não são capazes de remover eficazmente estes compostos farmacêuticos, embora a eficiência de remoção média possa atingir os 82 %, com valores superiores no Outono, seguidas pela Primavera, Inverno e Verão. A fim de avaliar o potencial risco ecotoxicológico, nos diferentes níveis tróficos de organismos aquáticos expostos aos efluentes estudados, os autores procederam a uma avaliação de risco (classificada como inferior a 1), ao qual as algas se mostraram mais sensíveis, seguidas pelos peixes e dáfnias.

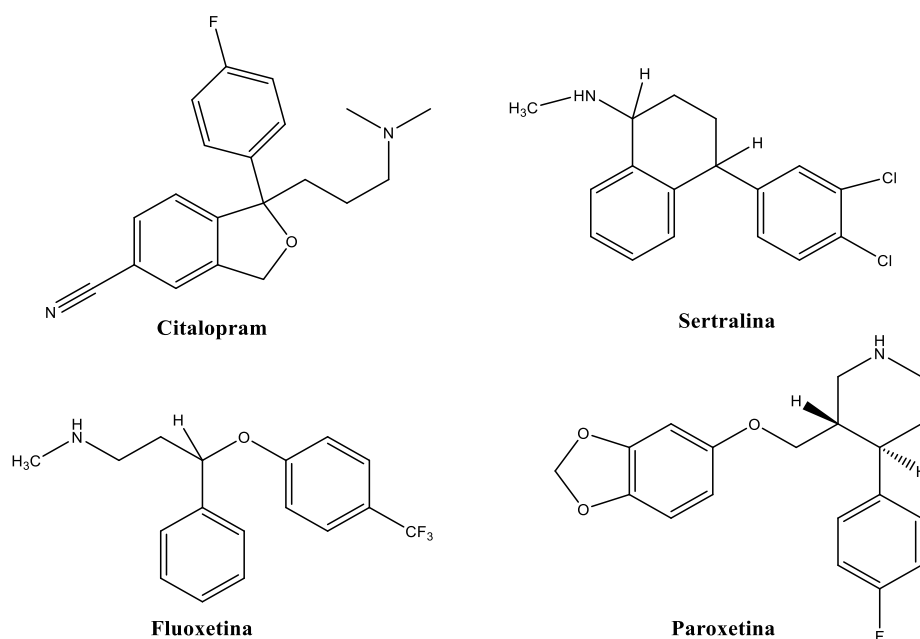


Figura 1.17 Estruturas químicas de alguns compostos inibidores seletivos de recaptação de serotonina.

Na Tabela 1.4 apresenta-se um quadro síntese com alguns dos valores máximos das concentrações de micropoluentes emergentes detetados nos estudos anteriormente citados.

Tabela 1.4 Concentração máxima de micropoluentes detetados em águas residuais e sistemas hídricos portugueses.

Compostos detetados	Concentração (ng.L ⁻¹)	Meio hídrico	Referência
Minociclina	915300	Coimbra (Efluentes hospitalares e ETAR)	[179]
Tetraciclina	158000		
Epi-tetraciclina	17500		
Doxiciclina	8100		
Carbamazepina	178	Estuário do Douro	[25, 177]
Ácido fenofibrico	70,3		
Trimetoprim	15,7		
Propranolol	3,18		
Paracetamol	250	Rio Leça	[28]
	170	Rio Ave	
Ibuprofeno	723	Rio Lima	[178]
	359	Rio Tâmega	
	343	Rio Ave	
	256	Rio Leça	
	232	Rio Douro	
	204	Rio Minho	
Alquilfenoletoxilatos	13000	Estuário do Rio Mondego	[172, 173, 176, 179]
Alquilfenóis	11500		
Fitoestrógenios	5600		
Estrógenios	26		
Ciprofloxacina	38689	Portugal	[180]
Amoxicilina	252		
Tetraciclina	22,8		
Citalopram	213,6 – 82,8	ETAR de cinco regiões Portuguesas (Norte e Centro, Lisboa, Alentejo e Algarve)	[181]
Fluoxetina	157,4 – 100,4		
Sertralina			
Paroxetina	186,4 – 81,10		

Muitas vezes é difícil estabelecer a relação causa-efeito de consequências negativas para os ecossistemas aquáticos pois uma vez avaliados individualmente, os micropoluentes emergentes, aparentemente não representam um risco ambiental, quando em concentrações reduzidas. Porém, dependendo das propriedades físico-químicas, bem como da natureza do meio ambiente em que se encontram, o seu comportamento e destino pode variar.

Assim como nas ETAR's, é importante alertar para o facto de que nas Estações de Tratamento de Água (ETA) também não há total garantia que os micropoluentes emergentes sejam removidos eficazmente pelos tratamentos convencionais aplicados, uma vez que já foram detetados em águas para abastecimento público nos Estados Unidos e na Austrália [182, 183].

Entre os impactos ambientais mais críticos associados a resíduos químicos farmacêuticos, destacam-se aqueles capazes de modificar geneticamente organismos não-alvo, tal como agentes antimicrobianos (e.g. penicilinas) e antiparasitários (e.g. trimetoprim) que podem interferir diretamente no ciclo biológico, inibindo o crescimento e exercendo efeitos genotóxicos ou promover o aparecimento de novas estirpes bacterianas que adquiriram resistência a certos antibióticos [184].

Os resíduos hospitalares (RH) não tratados, mas depositados em aterros sanitários podem contaminar o solo e conseqüentemente as águas subterrâneas e/ou superficiais, caso sofram um processo de lixiviação durante a sua deposição no aterro. Este facto já desencadeou o desenvolvimento de estudos sobre a possibilidade de adsorção de antibióticos pelas plantas a partir dos solos, cujo risco na saúde humana urge avaliar (e.g. entrada destas plantas contaminadas na cadeia alimentar) [15, 185]. É igualmente importante ter em consideração os seus efeitos sobre a flora ambiental, já que, quer no meio terrestre, quer no meio aquático, existem vários micropoluentes emergentes capazes de estabelecer fortes ligações com os bio sólidos, o solo e com os sedimentos de fixação dessas plantas. A flora sujeita a esta exposição indireta, poderá ou não ser afetada, dependendo do tipo de agente, da dosagem, da cinética de adsorção e da mobilidade do composto no solo, sedimentos e/ou coluna de água, fenómeno potenciado pela bioacumulação diretamente nas plantas. Muito embora não se conheça completamente quais os riscos para a saúde de quem ingere plantas sujeitas a bioacumulação de micropoluentes emergentes, é sabido que tal bioacumulação tem efeitos nocivos comprovados sobre o crescimento das plantas. O conhecimento da toxicidade provocada pela bioacumulação nas plantas é de extrema relevância para o conhecimento do seu impacto ambiental, dado que existe um potencial risco toxicológico na cadeia alimentar, assim como a inibição de mecanismos naturais de destoxificação [186, 187].

1.5 Motivos do estudo efetuado nesta dissertação

Tendo em conta o descrito anteriormente, e apesar de existirem inúmeros estudos sobre a degradação de poluentes, ainda há muito para estudar.

Nesta base, este trabalho teve como objetivos:

- estudar dois tipos de contaminantes específicos – pesticidas, a Bentazona uma vez que é utilizada na região hidrográficas do Mondego, local onde nos situamos, e alguns compostos farmacêuticos mais usados em Portugal;

- desenvolver novos semicondutores de TiO_2 , sintetizados por diferentes métodos com e sem carvão ativado, tendo em vista o efeito sinérgico e TiO_2 dopado com Fe^{3+} , Co^{2+} , W^{6+} de modo a diminuir o hiato energético “*band gap*” e assim otimizar a sobreposição com o espectro solar;

- estudar o efeito dos vários parâmetros, como a quantidade de catalisador, o pH e a concentração do poluente, a fim de otimizar estes parâmetros de forma a obter uma maior eficiência na degradação dos poluentes a estudar;

Assim, foi estudada a fotodegradação do pesticida bentazona, do antidepressivo alprazolam, dos anti-inflamatório ibuprofeno, naproxeno, paracetamol e do antibiótico ciprofloxacina.

Como um dos inconvenientes da fotocatalise com TiO_2 em pó é o tamanho de partícula do dióxido de titânio ser muito pequeno formando suspensões coloidais e o facto de a sua remoção das soluções e reutilização ser muito dispendiosa, prepararam-se filmes de catalisador de modo a minimizar esses problemas e comparar a sua eficiência.

Capítulo 2 **Materiais, Métodos e Técnicas Experimentais**

2. Materiais, Métodos e Técnicas Experimentais

Neste capítulo são abordados os materiais, os métodos utilizados nas sínteses das nanopartículas de TiO_2 e dos filmes, as técnicas experimentais e respectivos equipamentos que foram utilizadas neste trabalho, a fim de se poder ter uma melhor compreensão.

2.1 Materiais

2.1.1 Reagentes

TiO₂ P25

O dióxido de titânio P25, conhecido como TiO_2 Degussa, foi utilizado como catalisador na degradação fotocatalítica dos poluentes para efeitos de comparação, uma vez que este catalisador é comercial e tem características físicas e químicas bem definidas. O TiO_2 P25 foi adquirido à Sigma-Aldrich e é constituído por 80% anatase e 20% rutilo. Estas nanopartículas apresentam forma esférica, com um diâmetro médio de 21 nm e uma área de superfície de 50 m².g.

Na Tabela 2.1 encontram-se algumas propriedades físico-químicas e a proveniência dos vários reagentes utilizados nas sínteses dos materiais catalíticos, em algumas análises dos mesmos, dos compostos farmacêuticos e da bentazona.

Tabela 2.1 Reagentes utilizados na elaboração deste trabalho.

Nome	Fórmula	Massa Molecular	Densidade (g.cm ⁻³)	Aquisição
Acetilacetona	C ₅ H ₈ O ₂	100,12	0,97	Merk
Acetonitrilo HPLC	CH ₃ CN	41,05	0,786	Fisher
Ácido Acético Glacial	CH ₃ COOH	60,05	1,05	Sigma-Aldrich
Ácido Clorídrico 37%	HCl	36,46	1,18	Fluka
Ácido Nítrico 65%	HNO ₃	63,01	1,51	
Ácido Fórmico	CH ₂ O ₂	46,02	1,22	Sigma-Aldrich
Alprazolam	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₄	308,76	1,389	
Bentazona	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	240,28	1,41	Sigma-Aldrich
Carvão ativado Norit Darco S-51 HF			2,31	Norit
Ciprofloxacina	C ₁₇ H ₁₈ N ₃ FO ₃	331,35	1,5	Sigma-Aldrich
Cloreto de Cobalto hexahidratado	CoCl ₂ .6H ₂ O	237,93	1,92	
Cloreto de Ferro (III)	FeCl ₃	162,20	1,82	
Etanol 99%	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	0,789	Sigma-Aldrich
Ibuprofeno	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206,28	1,175	
Metanol HPLC	CH ₃ OH	32,04	0,79	Fisher
Naproxeno	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	230,24	1,2	Sigma-Aldrich
Paracetamol	C ₈ H ₉ NO ₂	151,15	1,263	
Tetraisopropóxido de Titânio 97%	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	284,22	0,96	Sigma-Aldrich
Triton X-100	C ₁₄ H ₂₂ O(C ₂ H ₄ O) _n (n = 9-10)	647	1,07	
Tungstato de sódio dihidratado	Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	329,86	4,18	

2.2 Métodos de Síntese dos Materiais Catalíticos

2.2.1 Processo sol-gel de TiO₂

Na tentativa de produzir materiais com as propriedades necessárias para aplicações em diversos ramos e ainda garantir que o produto final seja de baixo custo, muitos grupos de pesquisa e a indústria têm voltado a sua atenção para os métodos químicos de preparação. Neste sentido, o método sol-gel tem

sido muito utilizado por ser um método que requer baixo investimento de capital, já que não é necessário o uso de sistemas de vácuo e os produtos químicos utilizados são baratos e de fácil acesso.

Como é um método químico em solução, o produto final pode ser trabalhado de diferentes formas. Sendo possível preparar diversos materiais, tais como, semicondutores, metais ou óxidos em diferentes formas, como fibras, pós, monólitos, filmes, vidros e cerâmicas, dependendo da manipulação do produto final.

O método sol-gel consiste na preparação de materiais a partir de estruturas em nível molecular, daí o grande interesse na aplicação deste método para a obtenção de nanoestruturas. Para tal, são utilizados precursores, tais como, alcóxidos metálicos, sais metálicos, materiais organometálicos, entre outros. Neste trabalho foi utilizado o método sol-gel na preparação de nanopartículas de dióxido de titânio a partir de um alcóxido metálico [188].

As nanopartículas de TiO_2 são produzidas utilizando como precursor o tetraisopropóxido de titânio. Este composto é um alcóxido de metal de transição, isto é, consiste de uma cadeia orgânica ligada a um oxigênio negativamente carregado, o qual está ligado covalentemente ao átomo de Ti. O tetraisopropóxido de titânio é uma molécula tetraédrica, Figura 2.1, diamagnética muito reativa e com fórmula química dada por $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$. À temperatura ambiente o material encontra-se na forma de um líquido transparente formado por monômeros, que quando em contato com a água da atmosfera, reagem facilmente formando um precipitado branco.

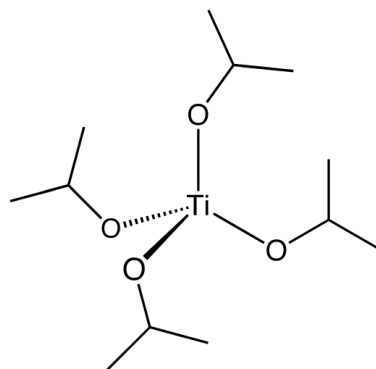
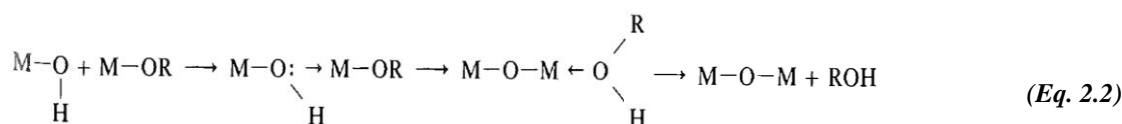
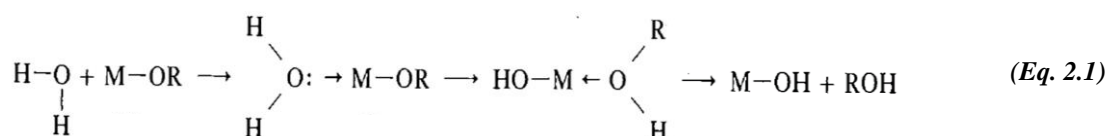


Figura 2.1 Estrutura do tetraisopropóxido de titânio.

No método sol-gel o tetraisopropóxido de titânio é solubilizado em álcool e nesta solução ocorrem duas reações simultaneamente, a hidrólise e a condensação. A cinética destas reações é muito rápida, tornando-as de difícil compreensão. Porém, as reações envolvidas no processo de formação de dióxido

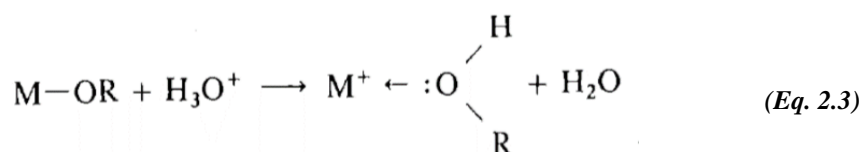
de silício através do método sol-gel foram bastante estudadas por possuir cinética mais lenta. Essas reações formam a base do conhecimento sobre o método. As reações envolvidas no processo de produção de nanopartículas de TiO₂ são similares às de produção de SiO₂, as quais serão resumidas aqui.

A hidrólise e condensação ocorrem através de mecanismos de substituição nucleofílica, envolvendo uma adição nucleofílica seguida por uma transferência de próton da molécula de água para o alcóxido (hidrólise) e remoção das espécies protonadas como álcool ou água (condensação). Assim, as reações de hidrólise e condensação são dadas pelas equações 2.1 e 2.2, respetivamente.



Em suma, a hidrólise é a principal reação química que conduz à transformação dos precursores em monómeros de óxidos, a condensação encarrega-se de agrupar esses monómeros para formar uma cadeia. No início da reação, podemos dizer que a cadeia formada é amorfa. Essas reações e, conseqüentemente, as propriedades dos óxidos finais são influenciados por uma variedade de fatores físicos e químicos como, por exemplo, temperatura, atmosfera, pressão, pH, concentração de reagentes e catalisadores [188].

Ácidos ou bases podem ter influência na cinética das reações de hidrólise e condensação e na estrutura do produto final. Adicionando-se ácidos ou bases à solução é possível protonar grupos alcóxidos negativamente carregados, aumentando a polaridade da molécula. Desta maneira, produzindo grupos mais fáceis de serem retirados e eliminando a necessidade de transferência do próton da água para o alcóxido.



A fim de transformar o produto final amorfo numa estrutura cristalina, o material é tratado termicamente. A temperatura e a atmosfera desse tratamento serão fatores decisivos para determinar a fase cristalina em que o óxido irá cristalizar e também o tamanho da partícula.

A síntese de TiO_2 utilizado neste trabalho foi efetuada pelo método sol-gel representada pelas equações 2.4 e 2.5, onde ocorre a hidrólise do alcóxido, isto é, do precursor de titânio. Esta reação envolve a ligação do ião HO^- ao metal proveniente do precursor (Eq. 2.1). Em seguida ocorre uma policondensação que leva à formação do gel (Eq. 2.2)



Neste trabalho foram sintetizadas amostras de dióxido de titânio TiO_2 B através de síntese sol-gel catalisada por ácido, TiO_2 M por síntese não catalisada por ácido usando sempre como precursor o tetraisopropóxido de titânio (TTIP), amostras de titânio com carvão ativado e amostras de titânio dopadas com metais (Fe^{3+} , Co^{2+} , W^{6+}).

2.2.2 Método sol-gel por catálise ácida – TiO_2 B

A uma solução de água Mili-Q, etanol e ácido clorídrico, com volumes 75, 300 e 1 mL, respetivamente, mantida sob agitação magnética adicionou-se gota a gota 5 mL de TTIP, obtendo-se uma solução coloidal do tipo sol, Figura 2.2. A solução permaneceu durante 48 h em agitação lenta, à temperatura ambiente.



Figura 2.2 Preparação do catalisador TiO₂ B.

Seguidamente procedeu-se a secagem numa estufa a 90°C durante uma noite, resultando um granulado branco, Figura 2.3 a. O material foi moído e calcinado a 400°C e 500°C em atmosfera de ar durante 2 h, Figura 2.3 b.



Figura 2.3 Catalisador de TiO₂ B sintetizado pelo método sol-gel com catálise ácida.

2.2.3 Método sol-gel não catalisado

2.2.3.1 TiO₂ M

Uma solução de etanol e TTIP numa proporção de volumes em mL 50:100 respetivamente, foi mantida sob agitação magnética durante 45 min e posteriormente foi adicionado lentamente um volume de 125 mL de H₂O. Obteve-se uma solução heterogénea com uma suspensão branca, Figura 2.4, mantida em agitação lenta durante 2 h, à temperatura ambiente.

Por fim foi secar numa estufa a 90°C durante uma noite, resultando um pó branco. O material foi moído e calcinado a 500°C em atmosfera de ar durante 2 h.

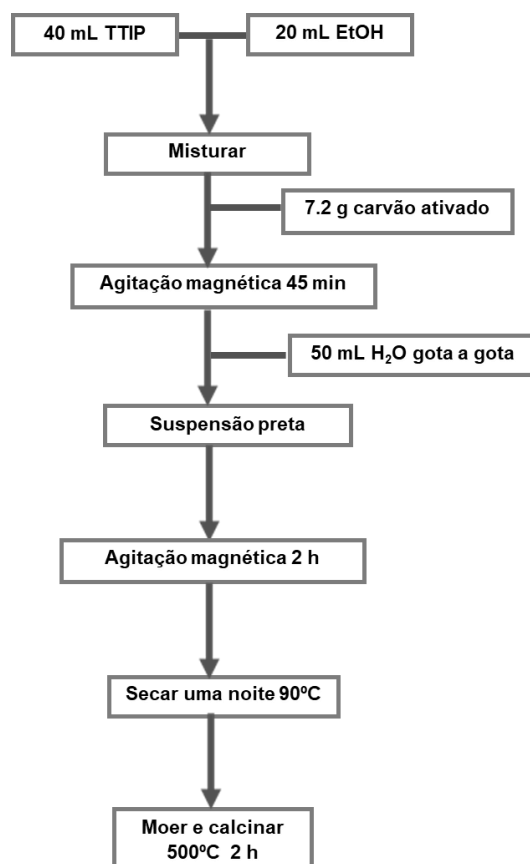


Figura 2.4 Preparação do catalisador TiO_2 M.

2.2.3.2 Carvão ativado/ TiO_2 (CA/ TiO_2)

Seguindo-se uma rota de síntese semelhante à do TiO_2 M, Esquema 2.1, adicionou-se carvão ativado, por forma a obter-se uma razão em massa de 7:10 (CA: TiO_2). A uma solução de etanol e TTIP numa proporção de volumes em mL 20:40 respetivamente, adicionou-se 7.2 g de carvão ativado Norit Darco S-51 HF, e mantida sob agitação magnética durante 45 min. Posteriormente, adicionou-se lentamente 50 mL de H_2O , obtendo-se uma solução que permaneceu em agitação lenta, durante 2 h, à temperatura ambiente.

A solução obtida foi seca numa estufa a 90°C durante uma noite, resultando um pó cinzento-escuro. O material foi moído e calcinado a 500°C durante 2 h em atmosfera de ar.



Esquema 2.1 Rota de síntese do material catalítico CA/TiO₂.

2.2.4 Síntese do TiO₂ dopado com cobalto (II)

Num copo com 200 mL de TTIP adicionou-se 100 mL etanol e manteve-se sob agitação magnética. Posteriormente adicionou-se 1.60 g de cloreto de cobalto (II) e manteve-se a agitação durante 45 min. Após esse tempo adicionou-se 250 mL de água e deixou-se sob agitação por mais 2 h. Após esse período levou-se a solução a uma estufa a 90°C durante uma noite, obtendo-se um pó branco. O pó foi moído e calcinado durante 2 h a 500°C em atmosfera de ar.

Calculou-se a percentagem de cobalto que foi adicionado:

$$m(\text{CoCl}_2) = 1,60 \text{ g} \Rightarrow n(\text{Co}) = 6,75 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{Ti}) = 0,675 \text{ mol}$$

$$\text{Co} = \frac{100 \times 6,75 \times 10^{-3}}{0,675} \% \Leftrightarrow \text{Co} = 1\%$$

2.2.5 Síntese do TiO_2 dopado com tungsténio (VI)

Para a síntese do catalisador de titânio dopado com tungsténio seguiu-se a rota de síntese indicada na literatura [189]. Utilizou-se uma mistura de 190 mL de etanol com 10 mL de água à qual foi adicionado, sob agitação magnética, 57,2 mL de tetraisopropóxido de titânio e ajustado o pH a 3 com ácido acético glacial. A mistura permaneceu sob agitação durante 1 h e após este período adicionou-se 4 mL de uma solução aquosa de tungstato de sódio $2,7 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$, obtendo-se um gel que ficou a envelhecer durante 48 h. Secou-se o gel em estufa a 70°C durante uma noite. Retirou-se o pó da estufa, lavou-se com 1 L de água a 80°C , filtrou-se e voltou a colocar-se na estufa a 70°C a secar durante uma noite. O pó foi então moído e calcinado numa mufla a 500°C durante 5 h em ar.

2.2.6 Síntese do catalisador TiO_2/Fe^{3+}

O catalisador TiO_2/Fe^{3+} foi obtido pelo método de impregnação.

Num copo colocou-se 1,35 g de $FeCl_3$ com 2 mL etanol absoluto, agitou-se muito bem até se obter uma solução homogénea.

A 1,0 g de TiO_2 M, adicionou-se gota a gota a solução preparada anteriormente, misturando muito bem.

A mistura obtida foi colocada na estufa a secar durante 30 min a 50°C . O pó resultante foi moído e calcinado numa mufla durante 6 h a 250°C .

Calculou-se a percentagem de ferro que foi adicionado:

$$m(FeCl_3) = 1,35 \text{ g} \Rightarrow n(Fe) = 1,06 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(Ti) = 0,675 \text{ mol}$$

$$Fe = \frac{100 \times 1,06 \times 10^{-2}}{0,675} \% \Leftrightarrow Fe = 1,6\%$$

2.2.7 Preparação de Filmes de TiO_2 pelo Método de Doctor Blade

Preparou-se primeiramente uma pasta para fazer os filmes segundo o método indicado por Nazeeruddin *et al.* [190], misturando-se 67 μL de água com 6,7 μL de acetilacetona e 2,0 g de TiO_2 . Mexeu-se muito bem esta mistura e adicionou-se lentamente mais 270 μL de água, continuando a misturar tudo muito bem. Por fim adicionou-se 3,3 μL de Triton X-100 e misturou-se até se obter uma pasta.

Neste estudo, as várias amostras de dióxido de titânio sintetizadas e do TiO_2 P25 foram usadas na preparação da pasta. A técnica aplicada foi a *tape casting* mais conhecida como a técnica de *Doctor Blade*. É largamente utilizada para a preparação de camadas espessas de maneira rápida e eficiente.

É uma técnica que consiste em moldar uma pasta feita a partir do material de interesse sobre um substrato (lamela) através de um molde, que irá definir o formato geométrico do filme.

O material utilizado foi uma folha de papel com um molde retangular, com o formato da lamela, sendo a espessura do filme, definida pela espessura do papel, Figura 2.5.

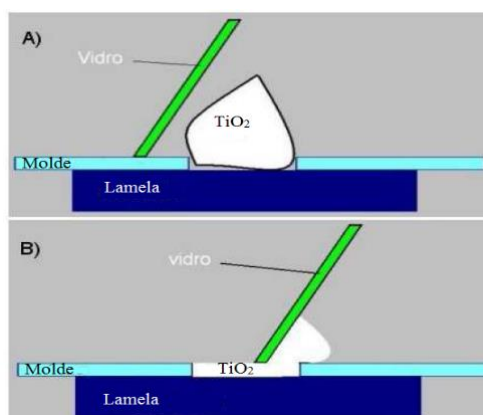


Figura 2.5 Esquema do processo *tape casting* ou Doctor Blade.

Após efetuar a pasta, esta foi moldada sobre a lamela e colocada num forno, Figura 2.6, usando uma rampa de temperatura, igual à que se encontra descrita na Figura 2.7. Posteriormente os filmes foram deixados arrefecer até à temperatura ambiente.

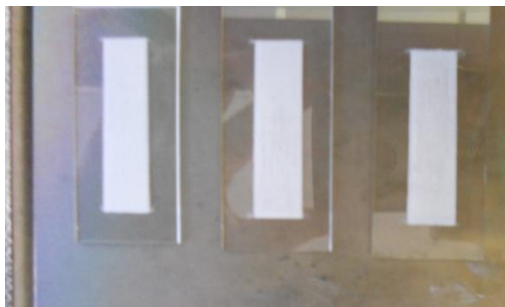


Figura 2.6 Lamelas com os filmes depositados e secos no forno.

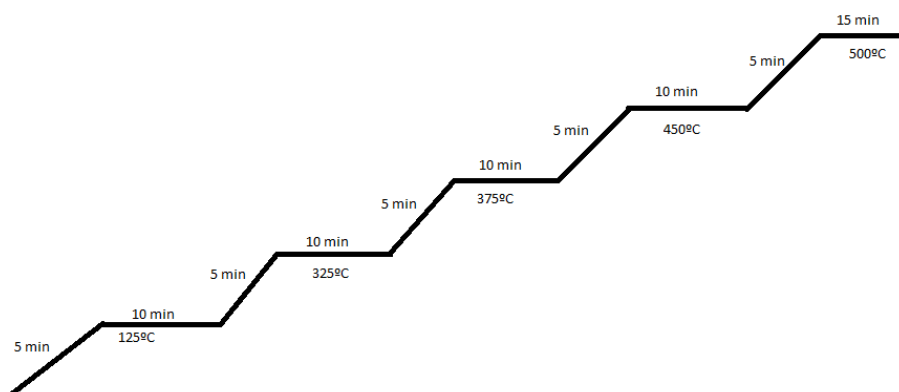


Figura 2.7 Rampa de temperatura utilizada para a secagem dos filmes.

2.3 Técnicas Experimentais/Equipamentos

Para estabelecer uma correlação entre o desempenho de um catalisador numa reação fotocatalítica, com o método utilizado na sua preparação é necessário obter informações sobre as suas características físicas e químicas. As técnicas aplicadas na caracterização de catalisadores são várias, sendo, neste trabalho, os catalisadores produzidos caracterizados por difração de raios-X, refletância difusa, método BET, fluorescência de raios-X, SEM/EDX e análise termogravimétrica.

Técnicas espectroscópicas e cromatográficas (GC, LC e HPLC) acopladas a diversos detetores, foram utilizadas para avaliar a degradação fotocatalítica dos poluentes tratados nesta tese, permitindo a identificação de intermediários e produtos de degradação assim como em alguns casos a quantificação.

A espectroscopia UV-visível e HPLC-DAD foram, sem dúvida, as técnicas mais utilizadas para o estudo da cinética de degradação fotocatalítica dos fármacos e do pesticida em solução aquosa.

A identificação de produtos intermediários foi efetuada com recurso a técnicas de cromatografia líquida (LC) e cromatografia gasosa (GC), geralmente acopladas a um detetor de espectrometria de massa (MS).

Numa situação ideal espera-se que o poluente seja convertido em dióxido de carbono e água. Portanto outro aspeto importante nas reações de degradação, não é apenas o desaparecimento do contaminante principal, mas a conversão de carbono orgânico em carbono inorgânico (CO₂), para que seja assegurado que tanto o contaminante como quaisquer subprodutos formados tenham sido mineralizados.

A determinação quantitativa da mineralização dos compostos orgânicos presentes em solução aquosa foi feita através da análise de carbono orgânico total (TOC – *Total Organic Carbon*) determinado por espectroscopia de infravermelho.

2.3.1 Difração de raios-X (XRD)

A difração de raios-X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais sólidos, que permite determinar as fases cristalinas formadas nos processos de síntese. Na maior parte dos cristais sólidos, os átomos ordenam-se em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X, cujos comprimentos se situam na ordem do Angström (Å).

Esta técnica baseia-se na observação de ângulos nos quais um feixe de raios-X incidente sobre o cristal da substância em estudo é refletido intensamente, devido a interferências construtivas. Nestes casos, é possível determinar a distância entre os planos adjacentes do cristal, Figura 2.8.

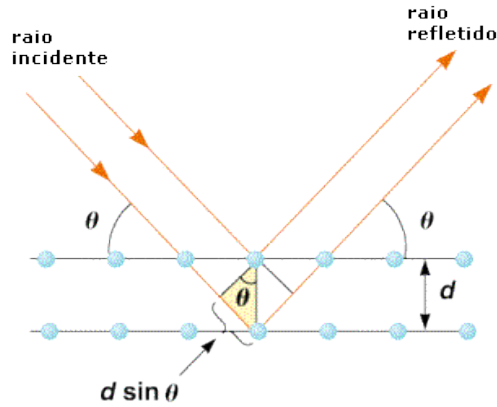


Figura 2.8 Lei de Bragg - Exemplo de como os raios-X são difratados na rede cristalina, adaptado [191].

A difração do feixe de raios-X dá lugar a um padrão de intensidades que pode interpretar-se segundo a distribuição dos átomos no cristal, aplicando a lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que o originaram. Esta lei é traduzida pela equação 2.6.

$$n\lambda = 2d \times \text{sen}\theta \quad (\text{Eq. 2.6})$$

O parâmetro λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n a um número inteiro (ordem de difração), d à distância interplanar e θ ao ângulo de incidência dos raios-X.

Para que a lei de Bragg seja satisfeita podemos variar tanto λ quanto θ durante as experiências. A maneira como estas quantidades são variadas distingue os três principais métodos de difração de raios-X, mostrados na Tabela 2.2 [191, 192].

Tabela 2.2 Métodos de difração

Método	λ	θ	Exemplo de aplicação
Laue	variável	fixo	determinação da orientação e qualidade do cristal
Rotação do cristal	fixo	variável	determinação de estruturas desconhecidas
Pó	fixo	variável	determinação de parâmetros de rede

Quando ocorre a interferência construtiva entre os feixes difratados, observa-se um pico intenso, cuja posição no difratograma pode ser utilizada para determinar a distância entre os átomos ou, no caso de uma estrutura tridimensional, entre os planos da rede cristalina. Desta forma determina-se as fases cristalinas que estão presentes na amostra [193, 194].

Os dados de difração de raios-X dos catalisadores de TiO₂ sintetizados foram obtidos num difractor *D8 Advanced da Bruker* equipado com um detetor INEL – CURU com uma curvatura de 120° e utilizando como fonte de radiação a linha de emissão do Cobre (CuK_{α1} λ = 1,54056 Å), e os dados foram tratados com o software *DiffraSuite* no Departamento de Física da Universidade de Coimbra e utilizou-se também o difractor *Siemens D5000 da Bruker* nos serviços de apoio à investigação da Universidade da Corunha.

2.3.2 Espectroscopia UV-vis de refletância difusa

A técnica de refletância difusa é bastante utilizada para a caracterização de materiais sólidos, geralmente aplicada na análise de amostras com grande área superficial. As principais vantagens desta técnica são a facilidade que existe na preparação das amostras e, a possibilidade de analisar materiais opacos. Este tipo de análise torna-se possível para sólidos que exibem refletância difusa, isto é, que possuam a capacidade de dispersar a radiação incidente em todas as direções.

O espectro de refletância difusa de um sólido é obtido com base na teoria de Kubelka-Munk. A amostra e a referência são irradiadas por um feixe que penetra até determinada profundidade, a partir da qual não existe alteração do sinal gerado. Quando essa espessura é atingida diz-se que a medição foi feita à profundidade infinita. O sinal registado é a razão entre a luz dispersa por uma amostra de espessura reduzida e por um material de referência que não absorve qualquer radiação.

A quantificação do sinal é feita em termos da função de Kubelka-Munk de acordo com a equação 2.7, que pressupõe uma relação linear entre a intensidade da banda e a concentração de sólido.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

De acordo com a teoria, a função de remissão F(R) está relacionada com o coeficiente de absorção (k) e com o coeficiente de dispersão da superfície da amostra (s), sendo que R corresponde à refletância difusa [195, 196].

O equipamento utilizado para fazer as medidas de refletância difusa foi o espectrofotómetro *Shimadzu UV 2450* equipado com uma esfera integradora e utilizou-se o sulfato de bário (BaSO₄) como material

de referência. É de salientar que os resultados obtidos são afetados pelas dimensões das partículas a analisar, pelo seu empacotamento e pela diluição da amostra quando esta é aplicada.

A determinação da energia de *band gap* dos diferentes catalisadores foi feita através do método de Tauc Plot. Este método é utilizado para se obter o valor do *gap* de energia do material a partir do seu espectro de refletância. O gráfico $\alpha(h\nu)^n$ em função da energia em eV foi traçado de acordo com a equação 2.8, onde E_g é a energia de *band gap* (eV), h corresponde à constante de Planck (J.s), B é uma constante de absorção, ν é a frequência (s^{-1}), α é o coeficiente de extinção que é proporcional a $F(R)$ e n é um índice que indica se a transição eletrónica é permitida direta ($n=2$) ou indireta ($n=1/2$). Assim é formada uma região linear no gráfico. O valor de E_g é obtido extrapolando o declive da tangente à curva na região linear para $\alpha=0$ [197, 198].

$$\alpha(h\nu) \approx B(h\nu - E_g)^{1/n} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

2.3.3 Método BET

No caso de materiais porosos, a determinação das propriedades do sólido envolve normalmente medidas de área específica, forma de poros, volume de poros e distribuição de tamanhos de poros e de partículas. Estes são parâmetros cruciais a serem determinados, sobretudo em processos de catálise, pois é na superfície do sólido que se processam as reações. Quanto maior for a área de superfície disponível, normalmente mais eficaz é o processo de conversão dos produtos.

O método BET, proposto por Brunauer, Emmett e Teller é dos métodos mais comuns de caracterização utilizado para determinar a área superficial específica de sólidos por isotérmicas de adsorção de gases. Este método permite calcular a área superficial através da quantidade de gás inerte, normalmente nitrogénio (N_2) adsorvido na amostra.

Ao colocar um sólido finamente dividido em contacto com um gás, ocorre uma diminuição progressiva da pressão parcial do gás e um aumento da massa no sólido, que após um determinado tempo assumem um valor constante. Esse fenómeno, denominado adsorção, resulta de interações físicas ou químicas entre as moléculas do gás e os átomos da superfície do sólido.

Quando se pretende obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, é de extrema importância construir uma isotérmica de adsorção, pois revela detalhes sobre as características

do material. A isotérmica mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvido por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás.

O conceito do método de BET é uma extensão da teoria Langmuir, que atribui o fenómeno de adsorção à colisão não-elástica entre as moléculas do gás e a superfície do sólido, permitindo a formação de uma monocamada molecular. Considera-se também a possibilidade de adsorção em múltiplas camadas. Assim, a equação BET representada pela equação 2.9, baseia-se na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas.

P e P_0 são a pressão de equilíbrio e a pressão de saturação respetivamente, V é o volume de gás adsorvido, V_m é o volume de gás adsorvido pela monocamada e c é uma constante.

$$\frac{1}{V[(P_0/P)-1]} = \frac{c-1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{V_m c} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

A equação 2.9 pode ser reescrita de forma mais conveniente para se trabalhar, obtendo-se a equação 2.10, uma vez que o gráfico de $P/[V \times (P_0-P)]$ vs P/P_0 é linear, cuja interseção com o eixo das ordenadas é $1/V_m c$ e inclinação igual a $(c-1)/V_m c$. Desta forma podemos obter V_m e c a partir da desenho do gráfico, sendo o primeiro o volume de gás requerido para completar uma camada de adsorção e o segundo, por definição, aproximadamente $\exp[(E_1-E_2)/RT]$.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Para se poder determinar a área de superfície específica S_w , recorre-se à equação 2.11, em que através do volume de gás adsorvido (V_m) que é requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido e do número de moléculas necessário para formar uma única camada.

$$S_w = \frac{V_m S N}{M} \Leftrightarrow S_w = Q_m \times S \times N \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Onde V_m é o volume de gás adsorvido pela monocamada, S é a área ocupada pela molécula de N_2 ($0,162 \text{ nm}^2$; $T=77 \text{ K}$), M é o volume molar de N_2 a 77 K , N é o número de Avogadro e Q_m é a quantidade em moles de gás adsorvido pela monocamada [199, 200].

As análises de BET foram realizadas num equipamento *ASP 2020 (Micromeritics)* dos serviços de apoio à investigação da Universidade da Corunha.

2.3.4 Fluorescência de raios-X

A fluorescência raios-X fornece um método preciso para determinar a composição química dos materiais.

Para que ocorram as transições eletrónicas, que originarão os raios-X característicos dos átomos, é necessário retirar os eletrões das camadas mais internas, camadas K e L e isto é conseguido fazendo-se incidir sobre a amostra a ser analisada um feixe de radiação de alta energia tal como raios X ou gama (γ), Figura 2.9.

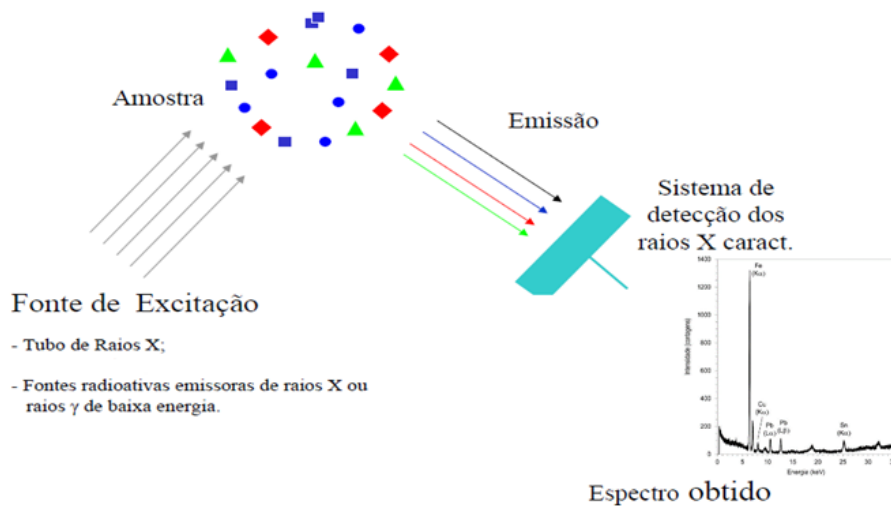


Figura 2.9 Esquema da fluorescência de raios-X [201].

Para a realização das análises das amostras sintetizadas utilizou-se um Espectrómetro de fluorescência *S4 Pioneer* com dispersão do comprimento de onda da *BRUKER-NONIUS*, nos serviços de apoio à investigação da Universidade da Corunha.

2.3.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica utilizada para medir variações de massa de uma amostra em função da temperatura, enquanto esta é submetida a um programa controlado de temperatura crescente. Algumas das aplicações da análise termogravimétrica são, nomeadamente a definição rigorosa de condições de secagem de precipitados em análise química, definição da gama de estabilidade térmica de materiais, transição de fases, oxidação de metais e definição das condições de degradação de polímeros.

Os instrumentos de TGA são compostos por uma microbalança, um forno, termopares, cadinho, um sistema de fluxo de gás e um microprocessador para controlo do instrumento e aquisição de dados.

Para a obtenção da análise termogravimétrica das amostras sintetizadas utilizou-se um equipamento *ATG-ATD Thermal Analysis SDT2960*, nos serviços de apoio à investigação da Universidade da Corunha.

2.3.6 Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento é também conhecida por SEM (*Scanning Electron Microscopy*).

O Microscópio eletrónico de varrimento permite a observação e caracterização de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica (μm), com a capacidade de obter imagens tridimensionais, tais como imagens de superfícies de um grande número de materiais. O principal uso do SEM é na obtenção de imagens topográficas na gama de ampliação entre 10 a 10000 vezes.

No SEM a área da amostra a ser observada é irradiada com um feixe de eletrões de alta energia que faz um varrimento da área selecionada, formando a imagem. Os tipos de sinal produzidos incluem os eletrões secundários, os eletrões retro-dispersados, os eletrões Auger³, os raios-X característicos e outros fótons de variadas energias. Estes sinais são obtidos em volumes de emissão específicos dentro

³ estes são os eletrões cuja energia é característica do elemento que a emite e do tipo de ligação química por isso, pode ser utilizada para análise elementar (principalmente óxidos e filmes muito finos). Estes eletrões possuem energia máxima de cerca de 2keV.

da amostra e podem ser usados para examinar muitas das suas características (microestrutura, topografia da superfície, cristalografia e composição).

Os sinais mais importantes para a formação da imagem em SEM são dados pelos eletrões secundários e pelos eletrões retro-dispersados, porque interagem na zona superficial da amostra, fornecendo a topografia da superfície. A emissão de eletrões secundários está confinada a uma pequena área perto da zona de impacto do feixe de eletrões, permitindo uma maior resolução da imagem que se deseja obter. A aparência tridimensional das imagens é dada pela grande profundidade de campo do microscópio eletrónico de varrimento.

No SEM são também emitidos, como resultado do bombardeamento por eletrões, raios-X característicos. A análise da radiação de raios-X característica emitida das amostras pode conter informação qualitativa e quantitativa, permitindo obter a composição química da amostra em causa. Esta análise pode ser realizada em toda a zona visível da amostra ou localizada num diâmetro mínimo de aproximadamente 1µm permitindo a identificação de fases e defeitos.

A preparação do material para ser observado em SEM depende se os materiais são ou não condutores. Quando estes são condutores apenas necessitamos de colocar a amostra num suporte e analisar, quando não são condutores devem-se secar e colocar sobre uma fita de carbono ou recorre-se à metalização. Esta última consiste na deposição de uma fina camada de um metal, empregando-se geralmente o ouro. Para tal, o metal é aquecido sob vácuo e, ao vaporizar-se, deposita-se sobre o material.

Neste trabalho utilizou-se um equipamento *JEOL JSM 6400*, nos serviços de apoio à investigação da Universidade da Corunha.

2.3.7 Reator fotoquímico

As experiências de degradação dos fármacos e pesticidas foram realizadas num reator fotoquímico (*Heraeus*) de vidro, constituído por duas tubuladuras para a entrada e saída de ar. Este reator foi equipado com um sistema de refrigeração, uma lâmpada de radiação UV colocada axialmente no reator fotoquímico, envolvida por um tubo de imersão de vidro ou quartzo o qual designamos por manga, Figura 2.10. Durante a fotodegradação, a solução aquosa foi mantida em agitação contínua, através de um agitador magnético garantindo a homogeneidade da solução.

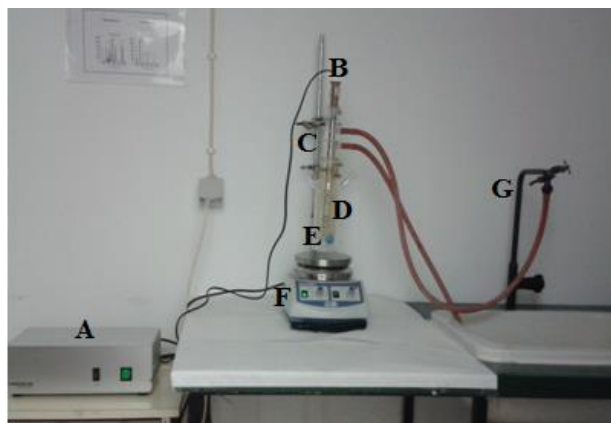


Figura 2.10 Esquema de montagem para o estudo da fotodegradação dos fármacos e pesticidas onde *A* – fonte de alimentação da lâmpada; *B* – Lâmpada de Hg; *C* – Manga de vidro ou de quartzo; *D* – Reator fotoquímico; *E* – septo vedante; *F* – Agitador magnético; *G* – Torneira para a circulação de água

A fonte de radiação utilizada consiste em uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão Heraeus TQ 150 com uma linha de emissão máxima a 365 nm (3 W de fluxo radiante), com 150 W de potência apresentando um espectro com vários picos na zona ultravioleta, Figura 2.11. Para evitar a formação de ozono, a lâmpada é arrefecida através da circulação de água [202].

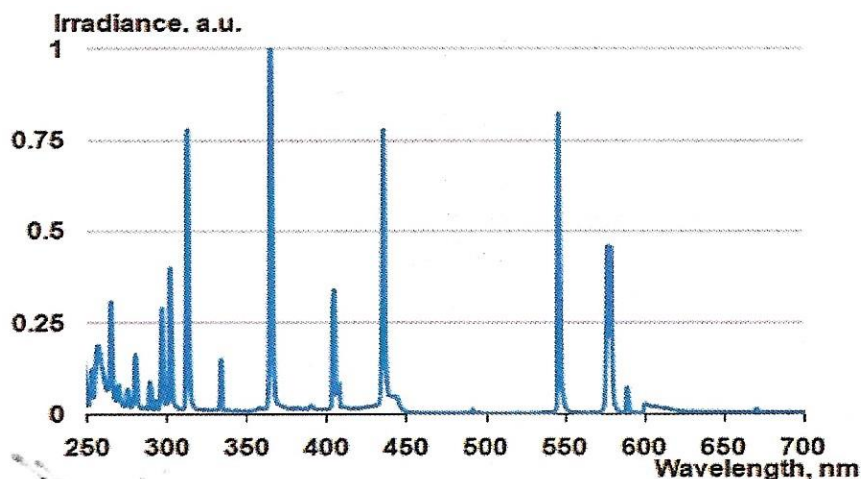


Figura 2.11 Espectro de emissão da lâmpada de Hg de média pressão Heraeus TQ 150 [203].

Para a realização das fotodegradações a 365 nm, utiliza-se uma manga de vidro a fim de se poder eliminar a radiação ultravioleta de comprimento de onda menor que 320 nm. Foi determinada a

potência total da lâmpada com um aparelho 1916r e o detetor modelo 8818P-010-12 ambos da marca Newport tendo-se obtido 88.5 mW.cm^{-2} quando se usa a manga de vidro e 97.3 mW.cm^{-2} , quando se usa a manga de quartzo.

A disposição axial da lâmpada em relação ao reator fotoquímico e a sua suspensão por meio do tubo de vidro permite que a radiação emitida seja transferida no seio da solução, dando origem a uma elevada eficiência de radiação. A radiação não absorvida pelos componentes da solução/suspensão aquosa é absorvida pelas paredes do vidro do reator, protegendo deste modo o operador dos efeitos nocivos provocados por um contacto direto com radiação UV de elevada energia, no caso da manga ser de quartzo.

O volume de solução utilizado em cada experiência foi de 300 mL. As amostras foram retiradas através do septo vedante com auxílio de uma seringa e usaram-se filtros Millipore Millex – GN, com membrana de Nylon $0.20 \mu\text{m}$, para reter possíveis partículas de TiO_2 .

2.3.8 Espectroscopia de absorção UV-vis

A espectroscopia de absorção molecular nas regiões do ultravioleta e visível (UV-vis) envolve a absorção de radiação eletromagnética por parte das moléculas, na região do espectro cujo comprimento de onda se situa entre os 190 nm e os 800 nm. Este fenómeno de absorção resulta das transições eletrónicas que ocorrem entre o estado fundamental de uma molécula e os estados de energia superiores. Esta é uma das técnicas mais aplicadas em determinações analíticas, nas mais diversas áreas. É utilizada para a determinação quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos.

Os espectros UV-Vis das amostras líquidas recolhidas ao longo das reações fotoquímicas e fotocatalíticas dos fármacos e pesticida foram obtidos num espectrofotómetro *Lambda25 da PerkinElmer*, Figura 2.12, equipado com um monocromador e um sistema ótico de duplo feixe. Foram obtidos os espectros completos (190 nm – 800 nm) de cada amostra e foram registados os valores de absorvância ao comprimento de onda selecionado.



Figura 2.12 Equipamento utilizado na Espectroscopia de Absorção UV-visível.

2.3.9 Espectroscopia de fluorescência

Uma molécula no estado fundamental (S_0) pode ser excitada para um estado eletrônico superior (S_1 ou S_2) pela absorção de luz. No estado excitado ela é energeticamente instável em relação ao estado fundamental. Se a molécula não se rearranjar ou fragmentar perde o excesso de energia para regressar ao estado fundamental de vários modos, nomeadamente por processos radiativos ou não-radiativos, os quais são usualmente ilustrados pelo digrama de Jablonski representado na Figura 2.13.

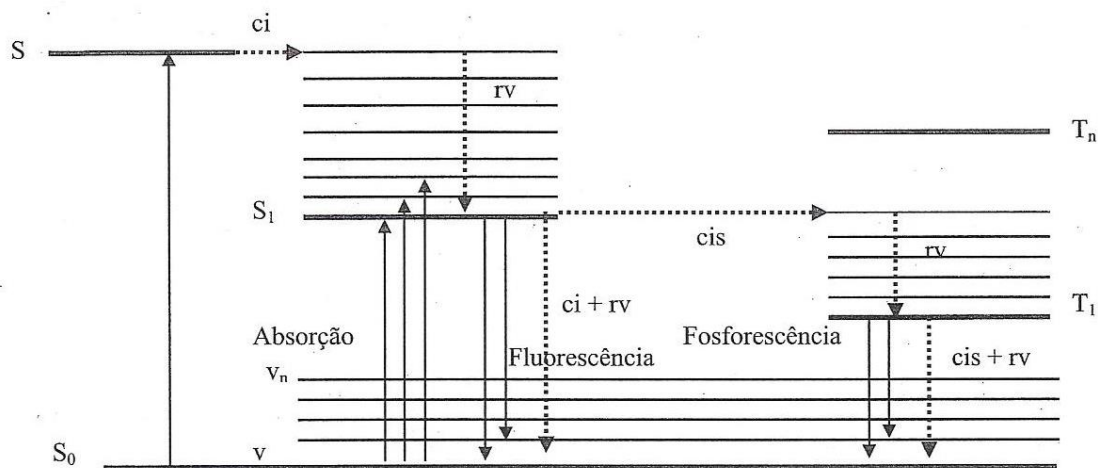


Figura 2.13 Diagrama de Jablonski. [204].

Os processos radiativos dos estados excitados são geralmente classificados como fenómenos de luminescência, em que uma molécula eletronicamente excitada perde energia de excitação pela

emissão de radiação eletromagnética. Dentro da luminescência podemos distinguir dois processos principais: a fluorescência e a fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado. A fluorescência distingue-se da fosforescência pelo simples facto da fluorescência se tratar de um processo de emissão radiativa entre dois estados eletrónicos com a mesma multiplicidade de spin, isto é, entre o estado singleto de menor energia (S_1) e o estado fundamental (S_0). Assim, o seu retorno ao estado fundamental tende a ocorrer rapidamente, cujo tempo de vida é tipicamente da ordem de 10^{-9} segundos. A fosforescência, essa envolve também dois estados eletrónicos, mas de multiplicidade de spins diferentes. Isto leva a transições lentas, da ordem dos microssegundos ou segundos, pois trata-se de transições proibidas por spin.

Os processos não-radiativos envolvem a transição de um estado eletrónico para outro, sem emissão de radiação eletromagnética. Assim, de acordo com a multiplicidade de spin pode ocorrer conversão interna (CI) quando há transição entre dois estados com a mesma multiplicidade de spin sem emissão do fóton. A conversão intersistemas (CIS) também é um processo não radiativo, pois ocorre transferência de energia entre estados de diferentes multiplicidades de spin ($T_1 \rightarrow S_0$). Também pode ocorrer relaxação vibracional (RV) em que a molécula excitada perde rapidamente o seu excesso de energia vibracional devido às colisões com outras moléculas, o que se manifesta por libertação de calor [204-206].

Os instrumentos para medir a fluorescência são os fluorímetros. A radiação de excitação passa através de um ou mais monocromadores, ou filtro, e em seguida pela amostra que é excitada. A radiação emitida em todas as direções, passa por monocromadores e normalmente é detetada a um ângulo de 90° , em relação ao feixe incidente, no caso de soluções.

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos através do espectrofluorímetro *Jobin Yvon-SPEX-Fluorolog 3-2,2*. Todos os espectros de emissão foram efetuados com fendas de excitação de 2,5 mm e 1,25 mm na emissão e os espectros de excitação com tamanhos de fendas invertidos, sendo usadas células de quartzo com percurso ótico 1 cm.

2.3.10 Cromatografia gasosa acoplada a um detetor de massa (GC-MS)

A cromatografia de fase gasosa é uma técnica cromatográfica de coluna onde o eluente é um gás inerte relativamente à amostra em estudo e à fase estacionária. O eluente, também vulgarmente designado por gás de arrastamento é geralmente hidrogénio, hélio, nitrogénio ou argon.

Como gás de arrastamento, fase móvel, foi utilizado o hélio, um gás inerte, tal como o hidrogénio de reduzida viscosidade e compressibilidade, porém com a vantagem de não ser combustível e explosivo.

As análises foram realizadas no Departamento de Química e Farmácia da Universidade do Algarve, num *Hewlett Packard 6890N* equipado com um detetor de massa da serie 5973 e uma coluna *DB-5MS, Agilent J&W*, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 micrómetros de espessura.

2.3.11 Cromatografia líquida acoplada com espectrometria de massa (LC – MS) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A cromatografia líquida utiliza colunas de empacotamento com partículas de dimensões pequenas e muito finas, opera a altas pressões para forçar a passagem do solvente, contrariamente ao que acontece com a cromatografia líquida clássica, em que o caudal da fase líquida é devido apenas à ação da gravidade. Portanto, LC é uma técnica de separação em que a fase móvel é um líquido (eluente) que se move através da fase estacionária que é um sólido.

A técnica hifenada LC-MS permite por um lado uma elevada capacidade de separação e por outro de elevada capacidade de identificação e sensibilidade por espectrometria de massa [207-209].

Para a identificação dos compostos e dos seus fotoprodutos foi utilizado um LC-MS composto por um espectrómetro de massa *Bruker Daltonics HCT ultra*, equipado com um analisador do tipo "ion trap", acoplado a um LC *Agilent 1200*, equipado com um detetor do tipo DAD. A coluna cromatográfica usada foi uma *PRP-1*, do tipo *C18*, com 150 mm de comprimento e 2,1 mm de diâmetro interno, empacotada com partículas de 5 micrómetros de diâmetro, mantida a 30 °C. A ionização foi feita por *electrospray* em modo positivo e em modo negativo. As análises foram realizadas no Departamento de Química e Farmácia da Universidade do Algarve.

Para a determinação das cinéticas de reação foi utilizado um HPLC-DAD *Hitachi LaChrom Elite* equipado com um detetor DAD *Ultimate 3000*. A coluna cromatográfica usada foi uma *C18 Phenomenex Kinetex* de dimensões 100 mm x 4,6 mm, com 5 µm de diâmetro interno das partículas, mantida a 30°C. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

2.3.12 Determinação do Carbono Orgânico Total (TOC)

A determinação do grau de mineralização obtido através das reações de degradação por fotólise direta e fotocatalítica dos fármacos e pesticida foi seguida através da medida da concentração em carbono orgânico total (TOC – Total Organic Carbon). O carbono orgânico total é definido como a soma de todos os carbonos em espécies orgânicas dissolvidas e não dissolvidas. Este parâmetro não fornece uma indicação qualitativa, mas quantitativa em relação à mineralização dos compostos orgânicos presentes. Para determinar o carbono orgânico total, as moléculas orgânicas são convertidas em CO₂, uma forma molecular simples, que pode ser medida quantitativamente por espectroscopia de IV.

A espectroscopia de infravermelho baseia-se no facto de que as ligações químicas, têm frequências de vibração específicas, que correspondem a níveis de energia vibracional da molécula. Estas frequências dependem da energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas atómicas e do acoplamento vibracional.

As análises de TOC foram realizadas na Associação para a Inovação Tecnológica e Qualidade (AEMITEQ) e no Instituto de Investigação e Desenvolvimento Tecnológico para a Construção, Energia, Ambiente e Sustentabilidade (ITeCons) em Coimbra.

Capítulo 3 **Caracterização dos Materiais Catalíticos**

3. Caracterização dos Materiais Catalíticos

A determinação da área de superfície, o tamanho e volume de poros, a natureza das fases cristalinas e a quantidade de dopante são características essenciais à caracterização das amostras sintetizadas.

Os catalisadores de dióxido de titânio foram caracterizados por difração de raios-X, fluorescência de raios-X e método de BET.

Estudos de refletância difusa permitiram determinar a *band gap* dos semicondutores e por análise termogravimétrica a sua estabilidade térmica.

Por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) foi estudada a morfologia de superfície.

Apenas foi realizada a análise por difração de raios-X para o TiO_2/WO_3 por falta de disponibilidade dos restantes equipamentos, uma vez que este foi o último a ser sintetizado.

3.1 Análise por difração de Raios-X

Os catalisadores de TiO_2 obtidos, após calcinação foram caracterizados por difração de raios-X. Os difratogramas obtidos foram comparados com a base de dados existente no software do equipamento.

Na Figura 3.1, encontram-se representados os difratogramas de raios-X, dos catalisador TiO_2 B calcinado a 400°C e 500°C. Analisando os difratogramas conclui-se que as amostras calcinadas a 400°C apresentam menor cristalinidade, evidenciada pelos picos largos e pouco intensos. Uma comparação com dados da literatura confirma que as amostras calcinadas a 400°C apresentam principalmente a fase anatase, caracterizada pelos picos a $2\theta = 25,0^\circ$, $37,9^\circ$ e $48,0^\circ$, embora pequenas quantidades de rutilo também sejam observadas. Por sua vez as amostras calcinadas a uma temperatura de 500°C exibem maior cristalinidade e observa-se em TiO_2 B a coexistência das duas fases (anatase e rutilo), numa proporção de aproximadamente 50:50, isto pode ser explicado não só pelas condições de síntese mas também porque se considera que a anatase pura inicia a transformação irreversível a rutilo em ar num intervalo de 400°C a 1200°C [210-216]. A transformação de anatase em rutilo não é instantânea, ela é dependente do tempo e da temperatura [210, 217, 218].

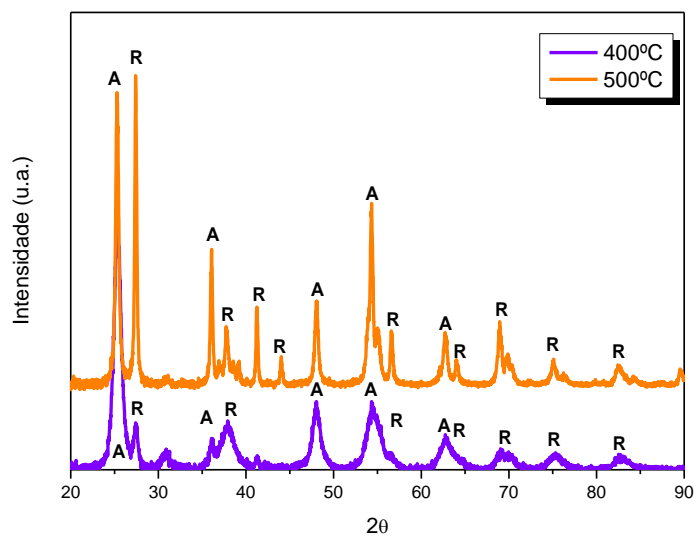


Figura 3.1 Difratoograma do catalisador TiO₂ B calcinado a 400°C e 500°C, onde **A**-anatase e **R**-rutilo.

Na Figura 3.2 encontra-se difratoograma de raios-X do catalisador TiO₂ M calcinado a 500°C. Da análise da figura verifica-se que apenas existe uma fase cristalina que corresponde à fase anatase.

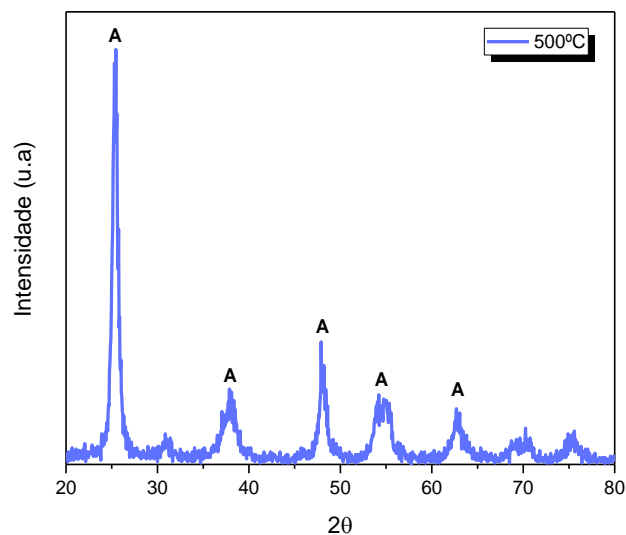


Figura 3.2 Difratoograma do catalisador TiO₂ M calcinado a 500°C, onde **A**-anatase.

A incorporação de Co²⁺ e carvão ativado na síntese de TiO₂ M, assim como a impregnação de Fe³⁺ em TiO₂ M, não alteram a estrutura cristalina do dióxido de titânio, Figura 3.3. Observando o difratoograma

correspondente ao TiO_2/Co , Figura 3.3, verifica-se que não existem picos correspondentes ao cobalto metálico ou a uma nova fase de cobalto, uma vez que apenas se identifica a fase de anatase pelas reflexões correspondentes. A estrutura mantém-se, sem qualquer distorção de rede e, de acordo com os resultados de fluorescência de raios-X e análise de EDX, indica que os iões de Co^{2+} ($0,79 \text{ \AA}$) se encontram na rede cristalina de titânio, substituindo Ti^{4+} ($0,745 \text{ \AA}$) uma vez que o raio dos iões Co e Ti em coordenação seis são semelhante [219-224].

No difratograma referente ao TiO_2/Fe , apenas a fase anatase foi detetada. A hipótese da existência de Fe^{3+} na rede, uma vez que os raios dos iões Ti^{4+} ($0,745 \text{ \AA}$) e Fe^{3+} ($0,690 \text{ \AA}$) são muito semelhantes, é de colocar, no entanto a comparação dos resultados de EDX e fluorescência de raios-X apontam para o ferro se encontrar principalmente na superfície do catalisador e o facto de não ser visível por raios-X novas fases de óxidos de ferro será devido a percentagens muito baixas, uma vez que por fluorescência de raios-X e análise de EDX se identifica uma nova fase com valor $< 1\% \text{ m/m}$ [225-229].

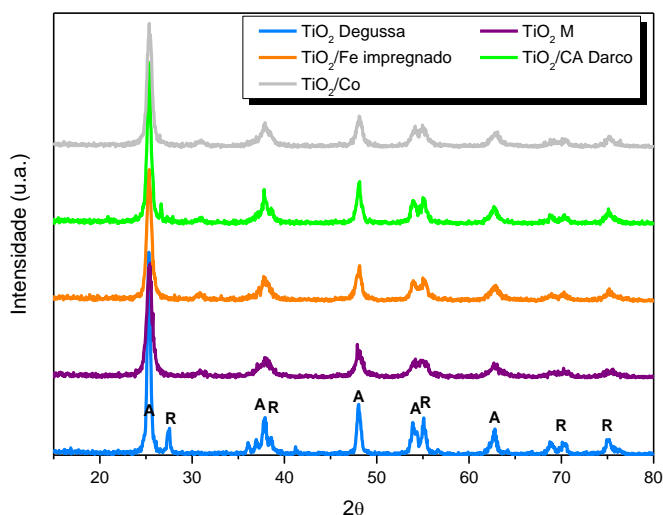


Figura 3.3 Difratogramas de raios-X dos vários catalisadores calcinados a 500°C , onde **A**-anatase e **R**-rutilo.

Na Figura 3.4, encontra-se representado o difratograma de raios-X do $\text{TiO}_2 \text{ M}$ dopado com W^{6+} , obtendo-se o material catalítico TiO_2/WO_3 . Da análise do difratograma pode concluir-se que o material se encontra na fase cristalina anatase TiO_2 e WO_3 pois há o aparecimento de dois sinais, embora fracos, correspondentes às reflexões do WO_3 monoclinico com $2\theta = 23,7^\circ$ e $33,6^\circ$ (JCPDS n.º. 036-0101) [189, 230-234]. Provavelmente o tungsténio entra na rede do TiO_2 , pois o raio iónico é muito semelhante entre Ti^{4+} ($0,745 \text{ \AA}$) e W^{6+} ($0,740 \text{ \AA}$), além de se formar uma nova fase.

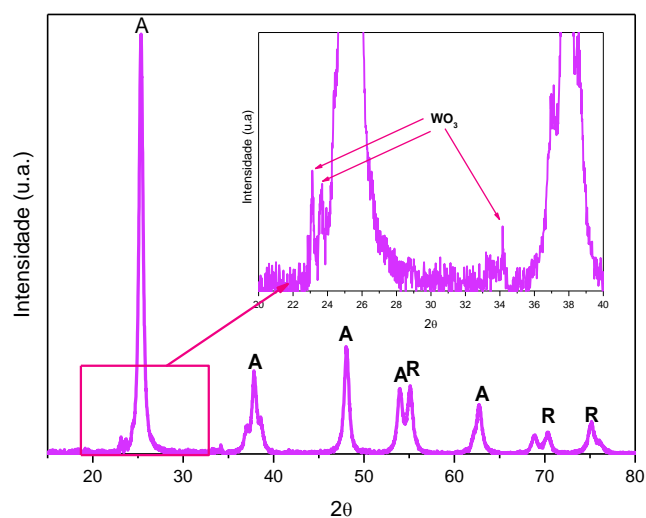


Figura 3.4 Difratoograma do material catalítico TiO_2/WO_3 calcinado a 500°C , onde **A**-anatase e **R**-rutilo.

Determinaram-se os tamanhos de cristalito para alguns dos catalisadores sintetizados através da equação de Scherrer (Eq. 3.1) [235].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde D - diâmetro médio das partículas, K - constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94), λ - comprimento de onda do raio-X, β - largura a meia altura do pico de difração e θ - ângulo de difracção - Bragg.

Na Tabela 3.1, encontram-se sumarizados os resultados obtidos do tamanho de cristalito para todos os catalisadores calcinados a 500°C . Analisando os dados da tabela pode-se verificar que o catalisador TiO_2 P25 é o que tem maior tamanho de cristalito, seguido do TiO_2 B. De todos os catalisadores sintetizados o que apresenta menor tamanho de cristalito é o TiO_2 M.

Tabela 3.1 Resultados do tamanho de cristalito obtidos através da equação de Scherrer para os catalisadores calcinados a 500°C.

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm)
TiO ₂ P25	21,4
TiO ₂ B	19,6
TiO ₂ M	12,4
TiO ₂ /CA Darco	15,6
TiO ₂ /Co	13,7
TiO ₂ /Fe	13,7
TiO ₂ /WO ₃	13,0

3.2 Análise por fluorescência de raios-X

Na Tabela 3.2 encontram-se sistematizados os resultados da composição, em percentagem, obtidos por fluorescência de raios-X, para os catalisadores sintetizados e para o comercial TiO₂ P25.

Para analisar estes compostos tomou-se como matriz o TiO₂, existente na base de dados do equipamento, e determinou-se a perda de massa (LOI – “Loss on ignition”) a 975°C.

Ao analisar os dados obtidos podemos verificar os materiais apresentam elevada pureza, e que os catalisadores de TiO₂ dopados apresentam menor quantidades de dióxido de titânio, como era de esperar, uma vez que se introduziram novos elementos.

A existência de novas fases não é detetada por raios-X, como já referido. Dos resultados de fluorescência de raios-X calculou-se a percentagem atômica de Co(II) e Fe(III) nos óxidos identificados, obtendo-se 1,1% e 0,5%, respetivamente, o que em comparação com os valores incorporados na síntese 1% e 1,6%. respetivamente, mostram que o Co²⁺ apresenta uma distribuição homogênea embora não se possa concluir que seja uma nova fase.

No caso do Fe³⁺, a conclusão não é clara pois por EDX existe uma elevada percentagem de ferro na superfície, no entanto o tamanho dos iões Ti⁴⁺ (0,745 Å) e Fe³⁺ (0,690 Å) apontam para alguma substituição na rede, o que é confirmado por fluorescência de raios-X.

De todos os catalisadores o que teve uma maior perda de massa por calcinação foi o TiO₂/Co que foi de 3,80% (m/m) e o que teve menor perda de massa foi o TiO₂ B 0,85% (m/m). Os resultados demonstram a elevada estabilidade dos catalisadores até ~1000°C.

Analisando a tabela pode-se verificar que o catalisador que apresenta maior quantidade de elementos diferentes na sua constituição é o que contém carvão ativado.

Tabela 3.2 Resultados da composição obtidos através da fluorescência de raios-X em porcentagem em massa.

	TiO₂ P25	TiO₂ B	TiO₂ M	TiO₂/CA Darco	TiO₂/Co	TiO₂/Fe
TiO₂	98,71	98,97	97,31	94,30	94,73	95,34
Cl	0,1230	0,031	0,024	0,010	0,235	0,1290
BaO	0,0472	0,1320	0,1630	0,2030	0,1690	0,1610
MgO	0,0360	0,0400	0,1500	0,075	0,0380	0,0370
CuO	0,0155	0,0165	0,015	0,017	0,0161	0,0161
ZnO	0,0110	0,012	0,0105	0,0105	0,0130	0,0120
SiO₂		0,0465	0,088	2,175	0,0430	0,0170
Al₂O₃		0,0260	0,0250	0,344		
CaO				0,09		
SO₃				0,445		
Fe₂O₃				0,077		0,8110
Na₂O				0,084		
P₂O₅						
K₂O				0,0105		
MnO						
SrO				0,0051		
NiO				0,0037	0,0100	
ZrO₂				0,0034		
CoO					0,9640	
LOI	1,05	0,85	2,36	2,24	3,80	3,48

3.3 Análise por microscopia eletrônica de varrimento acoplada com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X – SEM/EDX

A morfologia e composição da superfície dos catalisadores foi estudada por microscopia eletrônica de varrimento. Analisando os dados da Figura 3.5 e da Tabela 3.3 pode-se verificar que as amostras são constituídas basicamente por dióxido de titânio.

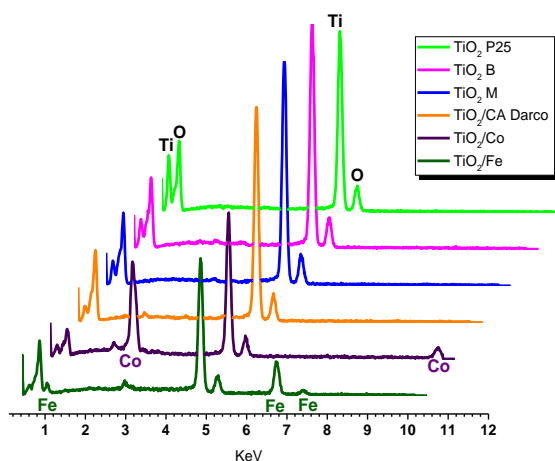


Figura 3.5 Espectros de EDX dos catalisadores calcinados a 500°C e do TiO₂ P25.

Por EDX as amostras dopadas com cobalto e ferro apresentam sinais referentes a estes elementos, Figura 3.5. A percentagem atômica encontrada para o cobalto é de 0,5%, ou seja, uma quantidade menor que a incorporada (1%), enquanto a percentagem encontrada para o ferro é superior, 7,4%, maior que a incorporada (1,6%), Tabela 3.3.

A análise por EDX é feita à superfície da amostra, enquanto que a fluorescência de raios-X incide mais na parte interna da amostra. Comparando os resultados obtidos pelas duas técnicas verifica-se que o cobalto se encontra mais disperso em toda a amostra de catalisador.

No caso do ferro verifica-se que a percentagem atômica determinada por EDX é bastante superior à obtida por cálculos de fluorescência de raios-X, que de acordo com o processo de síntese leva a que o ferro fique fundamentalmente na superfície do catalisador.

Comparando os resultados da análise de EDX e fluorescência de raios-X verifica-se que há uma elevada não homogeneidade do material catalítico para o sistema TiO₂/Fe.

Tabela 3.3 Resultados obtidos por EDX para os catalisadores analisados.

Catalisador	% massa				% atómica			
	O	Ti	Co	Fe	O	Ti	Co	Fe
TiO₂ P25	51,8	48,2			75,9	24,1		
TiO₂ B	47,7	52,3			72,8	27,2		
TiO₂ M	47,3	52,7			72,5	27,5		
TiO₂/CA Darco	47,6	52,0			72,6	27,2		
TiO₂/Co	48,1	50,7	1,2		73,6	25,9	0,5	
TiO₂/Fe	43,7	39,4		16,1	71,0	21,6		7,4

Analisando as imagens de SEM, Figura 3.6, e as imagens de SEM do Anexo I, pode-se verificar que os catalisadores apresentam partículas arredondadas formando agregados. O facto das partículas se encontrarem em agregados torna mais complexa a determinação do diâmetro das partículas, tendo-se obtido valores médios. Apenas foram determinados os tamanhos de partículas para os catalisadores não dopados, sendo o valor para o TiO₂ P25 de 104 nm, para o TiO₂ B 103 nm e para o TiO₂ M 95 nm. Tendo em conta que o TiO₂ P25 é um catalisador comercial e que tem na sua especificação um diâmetro de partícula de 21 nm, o facto de termos agregados faz com que os tamanhos obtidos por SEM sejam superiores.

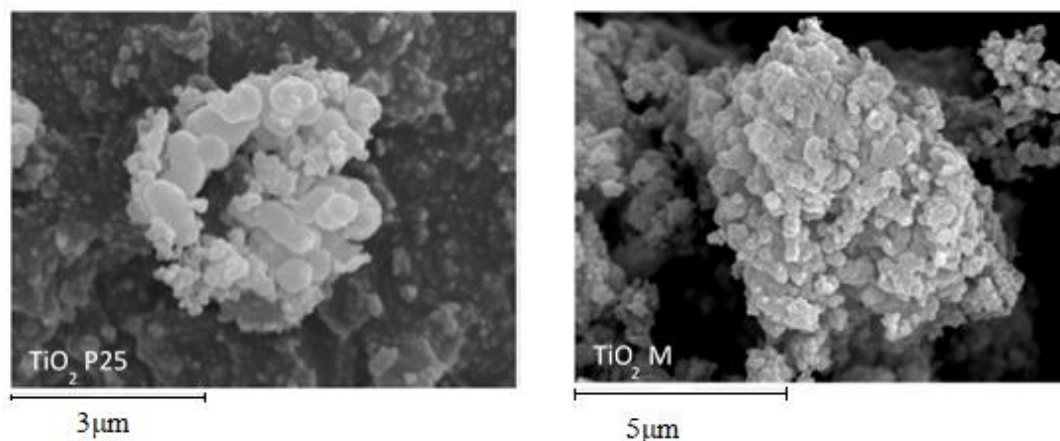


Figura 3.6 Imagem do material catalítico obtida por SEM.

3.4 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial – TGA/DTA

Com recurso a métodos de análise térmica (TG/DTA) efetuou-se um estudo da estabilidade térmica dos catalisadores sintetizados e do TiO₂ P25. Os ensaios foram realizados desde a temperatura ambiente até aos 1100°C com uma velocidade de aquecimento de 10 K.min⁻¹, numa atmosfera de nitrogénio.

Da análise TG/DTA o comportamento do gráfico mostra que os catalisadores não apresentaram nenhuma variação significativa de massa durante todo o processo, como se pode observar pela Figura 3.7, as Figuras do Anexo II e pela Tabela 3.4, o que mostra a elevada estabilidade destes materiais.

Analisando os dados obtidos verifica-se uma perda de massa de aproximadamente 1,8% até 150°C, para todos os catalisadores, o que corresponde à perda de moléculas de água.

O catalisador TiO₂ M e os restantes catalisadores que foram sintetizados utilizando a mesma rota de síntese, M, apresentam perda de massa entre os 150°C e os 375°C, possivelmente resultantes de águas de cristalização. O catalisador que apresenta maior perda de massa nesta gama de temperaturas é o TiO₂ M com 1,10%.

A partir de 375°C e até aos 1100°C, todos os catalisadores apresentam perdas de massa inferiores a 1,1%, o que mostra a não existência de material precursor da síntese.

Analisando as perdas de massas totais verifica-se que o catalisador que apresenta uma maior perda de massa é o TiO₂ M com 3,11%.

O catalisador com menor perda de massa foi o TiO₂ B que apenas perdeu 1,37%, segue-se o TiO₂/CA Darco que teve uma perda de massa de 2,15%, o TiO₂ P25 com 2,25%, o TiO₂/Co teve uma perda de massa de 2,37%, e o TiO₂/Fe teve uma perda de 2,82%.

Como se pode verificar, as perdas de massa totais dos catalisadores não ultrapassaram os 3% o que indica que os catalisadores apresentam uma boa estabilidade térmica.

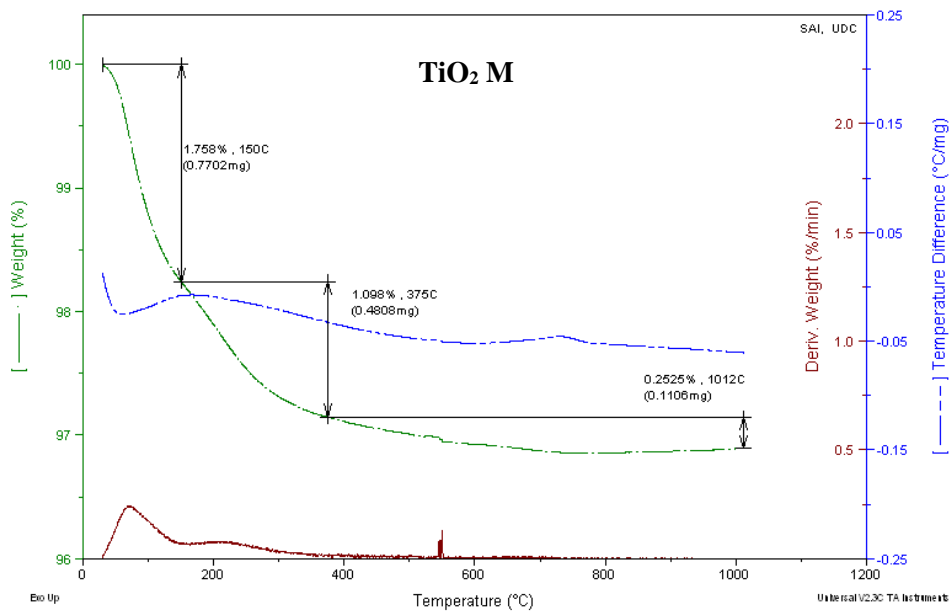
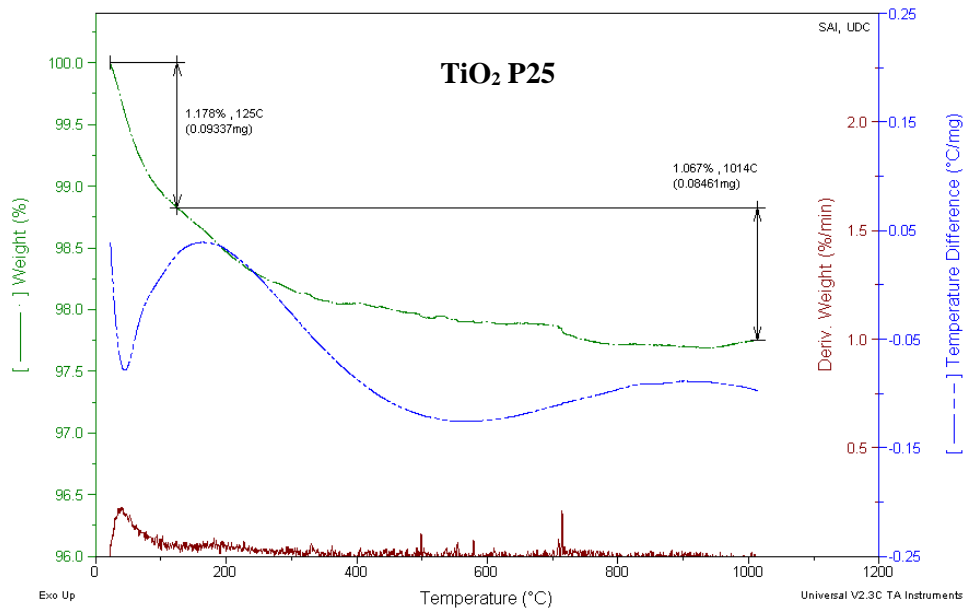


Figura 3.7 Curvas de TGA/DTA obtidas para os catalisadores TiO₂ P25 e TiO₂ M.

Tabela 3.4 Tabela de resultados obtidos por TGA/DTA.

Catalisador	1ª Perda			2ª Perda			3ª Perda			% Total
	%	Massa (mg)	T (°C)	%	Massa (mg)	T (°C)	%	Massa (mg)	T (°C)	
TiO₂ P25	1,18	0,09	125				1,07	0,08	1014	2,25
TiO₂ B	0,67	0,55	135				0,70	0,57	1013	1,37
TiO₂ M	1,76	0,77	150	1,10	0,48	375	0,25	0,11	1012	3,11
TiO₂/CA Darco	1,23	0,32	135	0,76	0,20	400	0,16	0,04	1013	2,15
TiO₂/Co	1,17	0,61	145	0,89	0,46	400	0,31	0,16	1013	2,37
TiO₂/Fe	1,44	1,00	145	0,88	0,61	400	0,50	0,35	1013	2,82

3.5 Análise pelo Método de BET

O método Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi utilizado para determinar a área de superfície e o volume de poro dos catalisadores. Os resultados obtidos encontram-se sistematizados na Tabela 3.5.

A área de superfície e o volume de poro de cada catalisador depende do método de síntese utilizado e da temperatura de calcinação. A área de superfície de um sólido por unidade de massa é o parâmetro crucial a ser determinado, pois relaciona-se com o número de sítios ativos onde as reações se processam. Os resultados obtidos para os catalisadores sintetizados são bastante diferentes comparando com o dióxido de titânio P25 que apresenta a menor área de superfície.

O catalisador TiO₂ B 500°C quando comparado com os catalisadores sintetizados pelo método M apresenta menor área de superfície e menor volume de poro.

Analisando os catalisadores com carvão e os dopados com cobalto e ferro cuja síntese foi a mesma do TiO₂ M verifica-se que ao introduzir novos elementos há uma pequena diminuição da área de superfície, embora o tamanho de poro se mantenha.

De todos os catalisadores calcinados a 500°C o que apresenta menor volume de poro é o TiO₂ B, metade do tamanho do poro do TiO₂ P25. O que apresenta maior volume de poro é o TiO₂ M, quase o dobro do tamanho de poro do TiO₂ P25. Observa-se uma correlação entre a área de superfície e o volume de poro, quanto maior é a área de superfície, maior é o volume de poro.

Tabela 3.5 Resultados da área de superfície e volume de poro obtidos pelo método de BET.

Catalisador	T _{calc.} (°C)	Área de Superfície (m ² /g)	Volume de Poro (cm ³ /g)
TiO ₂ P25	-	55	0,14
TiO ₂ B	400	78	0,011
	500	35,8	0,07
TiO ₂ M	500	92,4	0,25
TiO ₂ /CA Darco	500	70,5	0,20
TiO ₂ /Co	500	75,3	0,22
TiO ₂ /Fe	500	75,4	0,21

3.6 Espectroscopia de Refletância Difusa

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Visível, sendo o sulfato de bário (BaSO₄) utilizado como referência para 100% de refletância.

Na Figura 3.8 encontram-se representados os espectros de refletância difusa dos diferentes catalisadores sintetizados e o espectro do TiO₂ P25 para comparação.

Analisando os espectros representados na Figura 3.8 verificar-se que os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel em meio ácido, TiO₂ B, calcinados a 400°C e 500°C, apresentam um deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda maiores, quando comparados com o TiO₂ P25 e o TiO₂ M indicando que a E_g (energia de *band gap*) é menor.

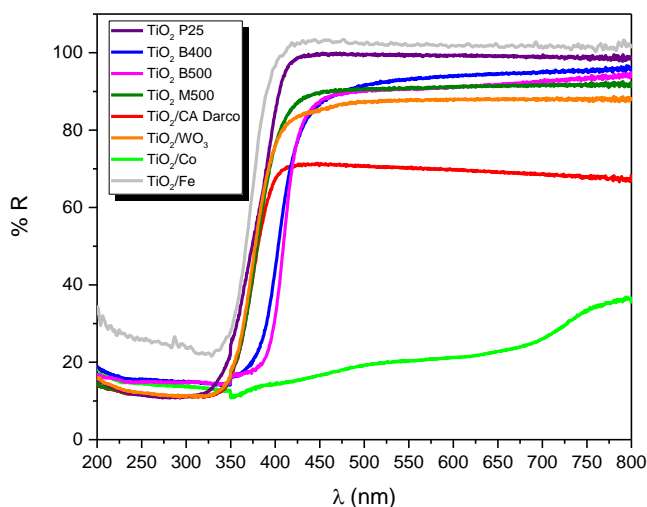


Figura 3.8 Espectros de refletância difusa das amostras de TiO_2 sintetizadas pelo método sol-gel e do TiO_2 P25.

Na figura 3.9, encontra-se representado graficamente a equação 2.8 Capítulo 2, $\alpha(h\nu)^n$ em função da energia para o catalisador TiO_2 P25. Analisando os gráficos verifica-se que quando se utiliza o modelo de Tauc Plot com o índice igual a 2, o que indica que a transição eletrónica é permitida, o valor da energia de *band gap* é mais próximo do valor indicado na literatura, 3,2 eV, logo este é o modelo que iremos considerar.

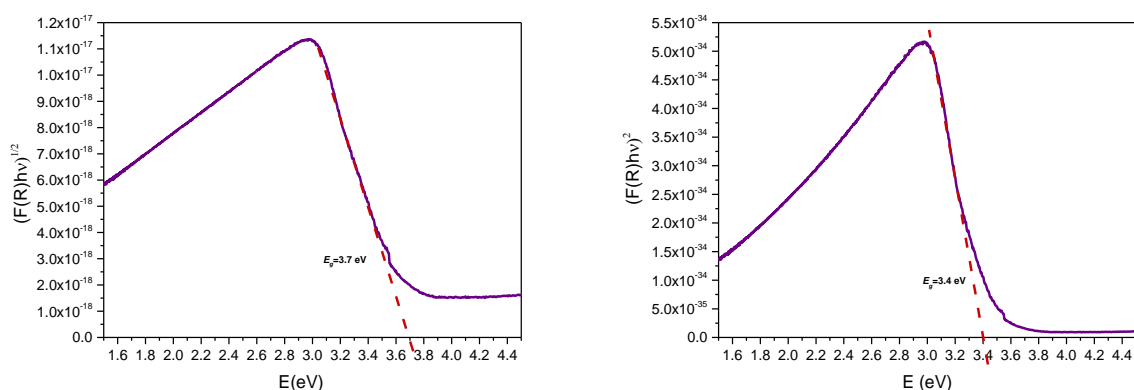


Figura 3.9 Representação gráfica $\alpha(h\nu)^n$ em função da energia para o catalisador TiO_2 P25.

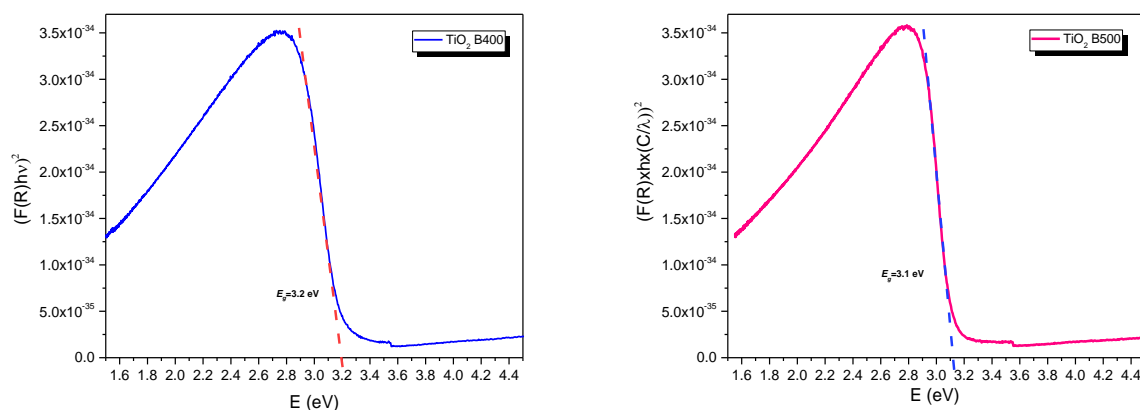
Tendo em conta o descrito anteriormente, utilizámos o modelo de Tauc Plot com o índice igual a 2 para a determinação da energia de *band gap* dos restantes catalisadores sintetizados, Figura 3.10, por

forma a termos resultados coerentes das medidas. No caso de existirem erros teremos sempre um erro sistemático.

O valor obtido para a energia de *band gap* do catalisador TiO₂/WO₃ é superior ao do TiO₂ comercial, mas igual ao do TiO₂ M, indicando que não houve qualquer melhoria na junção deste semiconductor ao titânio. Apesar disso verificou-se que este catalisador tem um bom desempenho fotocatalítico.

Observando o gráfico de $\alpha(h\nu)^n$ em função da energia correspondente ao catalisador TiO₂/Fe, Figura 3.10, verifica-se que o valor da energia de *band gap* é superior ao do TiO₂, este facto deve-se a que o ferro se encontra na superfície do catalisador e não apenas na rede de titânio.

Analisando o gráfico referente ao catalisador TiO₂/Co, Figura 3.10, verifica-se que o valor da energia de *band gap* é superior à do TiO₂, isto mostra uma mudança de absorção para o azul [221, 236, 237]. Este tipo de mudança de absorção para o azul no espectro é observado com a diminuição do tamanho das partículas e pode ser atribuído ao bem conhecido efeito quântico para semicondutores com tamanho de partícula de titânio abaixo de 10 nm [221, 238]. Também pode ser devido ao forte efeito de interação de Coulomb nos processos óticos envolvendo os iões Co devido à limitada solubilidade na matriz hospedeira de titânio [221, 239]. A curva apresentada para o catalisador TiO₂/Co, tem um formato que indica que os eletrões não estão incorporados na banda de valência do composto, existem eletrões isolados e há transferência de grande parte da energia para as orbitais d-d e eficiente relaxação não radiativa [240].



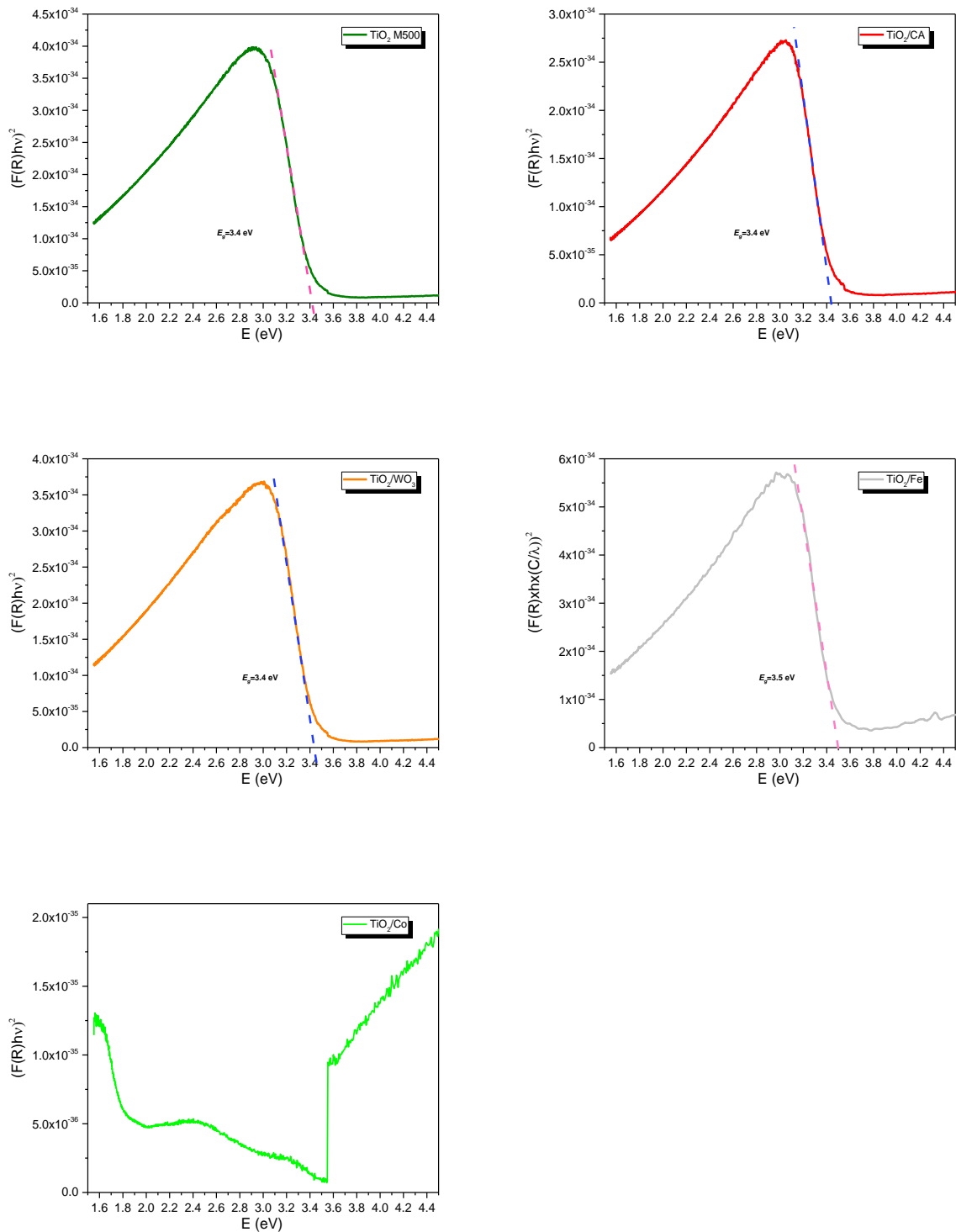


Figura 3.10 Representação gráfica $\alpha(h\nu)^n$ em função da energia para os diversos catalisadores

Na Tabela 3.6 encontram-se sumariados os valores calculados para as E_g através do método descrito por López e Gómez [198]. Embora não seja claro por que existe essa mudança no hiato da banda, os

resultados são reprodutíveis e é importante porque há um aumento da sobreposição da absorção do fotocatalisador e da radiação solar ao nível do solo o que torna mais favorável os processos fotocatalíticos e, além disso, esta pequena mudança no início da banda pode ser útil se os LED próximos do UV forem usados como fonte de excitação dos catalisadores.

O limiar de absorção em todos os espectros é atribuído à transferência de carga $O^{2-} - Ti^{4+}$ no TiO_2 [241]. A falta de absorção no visível confirma a ausência de sítios reduzidos do titânio, que corresponderiam às transições d-d de Ti (III) ou Ti (II).

Tabela 3.6 Dados da *band gap* dos diferentes catalisadores

Catalisador	E_g (eV)
TiO₂ P25	3,4
TiO₂ B 400°C	3,2
TiO₂ B 500°C	3,1
TiO₂ M 500°C	3,4
TiO₂/CA Darco 500°C	3,4
TiO₂ /WO₃ 500°C	3,4
TiO₂/Fe 500°C	3,5

3.7. Caracterização dos catalisadores em filme

3.7.1 Análise por difração de raios-X

Analisando os difratogramas de raios-X, Figura 3.11, verifica-se que apenas o filme TiO_2 M apresenta uma única fase cristalina, como era de esperar, a forma anatase, os outros catalisadores têm as duas fases cristalinas, a anatase e o rutilo em diferentes proporções. Da análise também se pode inferir que o filme de TiO_2 B após ter sido utilizado apresenta menor cristalinidade. Este facto pode dever-se à passagem da solução pelo filme uma vez que a solução se encontra em permanente agitação podendo provocar uma abrasão da superfície do filme e destruí-lo parcialmente.

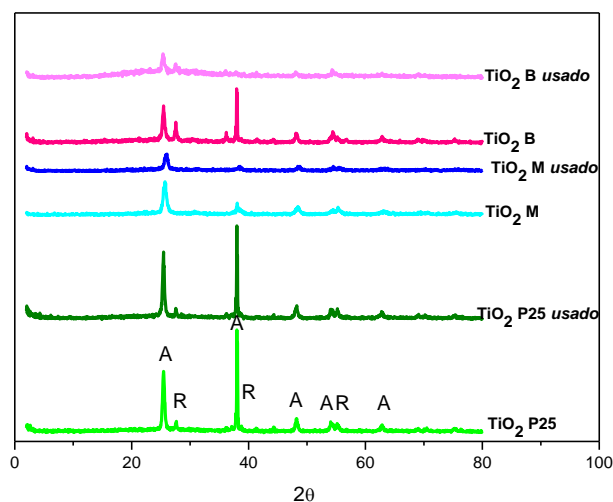


Figura 3.11 Difratomogramas de raios X dos catalisadores em filmes antes e depois de serem utilizados.

3.7.2 Análise dos filmes por microscopia eletrônica de varrimento acoplada com espectroscopia de energia dispersiva de raios X – SEM/EDX

A morfologia e composição da superfície dos catalisadores em filmes foi estudada por microscopia eletrônica de varrimento. O filme de TiO₂ P25, Figura 3.12, apresenta partículas maiores e outras menores e alguns aglomerados. Verifica-se que existem algumas fissuras no filme.

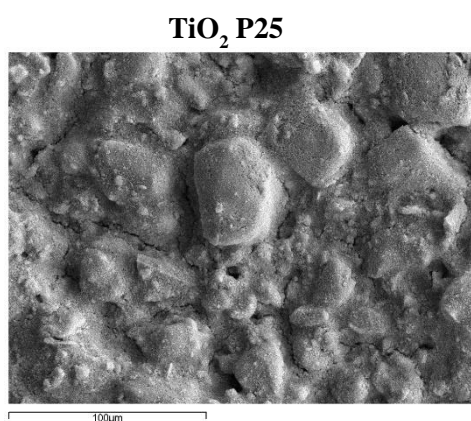


Figura 3.12 Imagens de SEM do filme de TiO₂ P25 antes da sua utilização

O filme de TiO₂ B, Figura 3.13, apresenta partículas maiores e outras menores e alguns aglomerados, sugerindo que as partículas maiores se encontram semicobertas com partículas menores. Após a utilização do filme verifica-se uma maior homogeneidade da superfície do filme, ou seja, houve um desaparecimento das partículas mais pequenas.

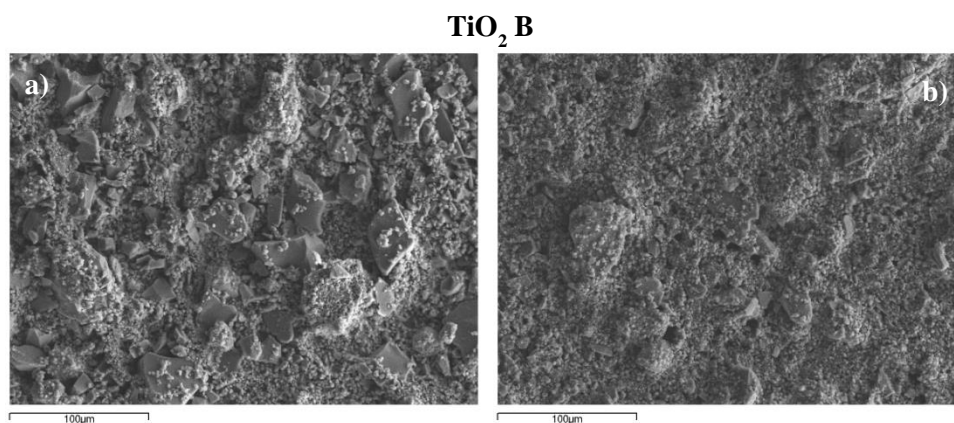


Figura 3.13 Imagens de SEM do filme de TiO₂ B **a)** antes e **b)** depois da sua utilização.

Analisando as imagens referentes ao filme de TiO₂ M, Figura 3.14, pode-se verificar que antes da utilização temos uma superfície rugosa com partículas grandes, possíveis agregados e algumas partículas pequenas. Após a utilização houve como que um varrimento da superfície vendo-se apenas as partículas maiores mais salientes.

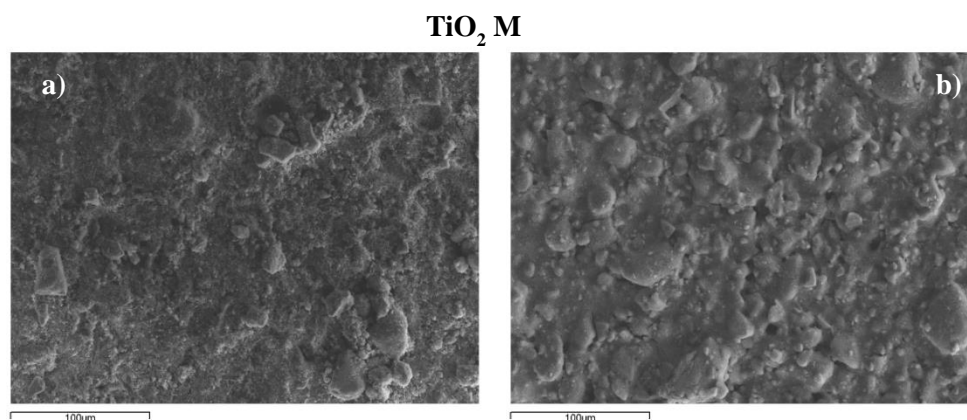


Figura 3.14 Imagens de SEM do filme de TiO₂ M **a)** antes e **b)** depois da sua utilização.

Na Tabela 3.7 encontram-se os dados obtidos por EDX referentes aos filmes analisados. Observando os dados da tabela pode-se verificar que as amostras são constituídas por dióxido de titânio.

Tabela 3.7 Resultados obtidos por EDX para os filmes analisados

Catalisador	% massa		% atômica	
	<i>O</i>	<i>Ti</i>	<i>O</i>	<i>Ti</i>
TiO₂ P25	54,8	45,2	78,0	22,0
TiO₂ B	44,0	56,0	70,1	29,9
TiO₂ M	51,6	48,4	76,2	23,8

3.8 Conclusões

A síntese de TiO_2 pelo método sol-gel demonstra ser fácil, sem altos gastos energéticos, permitindo obter nanomateriais cristalinos, com elevada área de superfície e alta estabilidade térmica, onde podem ser incorporados outros elementos.

A análise dos difratogramas de raios X indica a existência de um grau de cristalinidade mais baixo para o catalisador calcinado a 400°C . A temperaturas superiores apresenta maioritariamente a fase anatase. Os catalisadores calcinados a 500°C exibem maior cristalinidade e observou-se que o TiO_2 B apresenta a coexistência das duas fases, rutilo e anatase, numa proporção de 50:50. Relativamente ao catalisador TiO_2 M calcinado a 500°C apenas se verifica a existência de uma fase cristalina, a anatase e elevado grau de cristalinidade.

Os catalisadores com Co, Fe e CA apresentam difratogramas muito semelhantes ao do TiO_2 M, não sendo perceptíveis novas fases. Dos dados obtidos por fluorescência de raios-X e EDX, verifica-se que o cobalto se encontra na rede cristalina e que o ferro se encontra fundamentalmente na superfície.

O difratograma do TiO_2 contendo W, apresenta boa cristalinidade e uma nova fase de WO_3 .

Através da refletância difusa observou-se que os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel acidificado, o TiO_2 B, absorvem comprimentos de onda maiores, perto da região do visível, ao contrário do TiO_2 P25 e o TiO_2 M que absorvem comprimentos de onda menores, no UV.

No estudo de adsorção de nitrogénio (BET), verificou-se uma maior área de superfície na amostra de TiO_2 B 400°C ($78 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), relativamente à amostra calcinada a 500°C ($35,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). O catalisador que apresenta maior área de superfície é o TiO_2 M ($92,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). A dopagem do dióxido de titânio leva a uma menor área de superfície embora o volume de poros seja idêntico.

As análises por SEM mostram que as amostras apresentam agregados e as partículas têm forma arredondada.

As análises por TGA/DTA a temperatura até aos 1100°C indicam que as perdas de massa totais dos catalisadores não ultrapassaram 3 % o que indica que os catalisadores apresentam uma boa estabilidade térmica.

As análises de SEM/EDX efetuadas aos catalisadores em filmes mostram que as fases cristalinas não foram alteradas pela preparação dos filmes e após utilização em ensaios de fotodegradação a perda de cristalinidade não é relevante de um modo geral.

Capítulo 4 **Estudo da Fototransformação da Bentazona Usando os Catalisadores Sintetizados**

4.1 Introdução

A necessidade de desenvolver métodos que permitam a eliminação de poluentes orgânicos das águas, de baixo custo, é um desafio a nível global. É importante que os poluentes possam eventualmente ser convertidos em produtos inócuos ou idealmente que mineralizem.

A bentazona é um herbicida largamente aplicado na cultura do arroz e milho, e especificamente na zona de Coimbra, daí a obrigatoriedade do controlo na região hidrográfica do Mondego (Ponte de Formoselha).

O uso de bentazona é exclusivamente de emergência e estudos de absorção/desorção tem indicado que este pesticida é adsorvido pelos solos [242, 243] e tem elevada mobilidade em água. Desde meados dos anos 80 que tem aumentado a quantidade deste pesticida encontrado em águas subterrâneas a nível mundial [244].

4.2 Bentazona e o estado da arte

A bentazona, conhecida comercialmente como Basagran, é uma benzotiadiazinona cujo o nome é 3-isopropil-1H-2,1,3-benzotiadiazina-4(3H)-ona-2,2-dióxido, Figura 4.1. É um herbicida polar, termicamente instável, de carácter fracamente ácido (pK_a 3,3), com massa molecular de 240,28 $g \cdot mol^{-1}$ e uma solubilidade de 570 $mg \cdot L^{-1}$ em água a $pH=7,0$ à temperatura de $22^\circ C$.

A bentazona é incolor em solução e apresenta-se na forma de um pó cristalino. Ao aquecer, decompõe-se, podendo produzir fumos tóxicos ou irritantes, libertando óxidos sulfurosos ou nitrosos. Decompõe-se abaixo do seu ponto de ebulição que é de $200^\circ C$. Possui um ponto de fusão a cerca de $137-139^\circ C$ e uma pressão de vapor de 0.001 Pa [245].

A bentazona pertence à família das benzotiadiazinas que se definem como compostos bicíclicos, heterocíclicos de benzeno que contêm dois átomos de nitrogénio e um de enxofre.

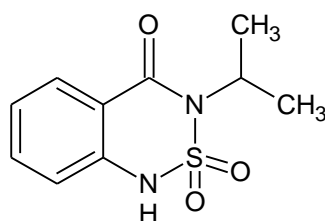


Figura 4.1 Estrutura química da bentazona.

A bentazona é um herbicida amplamente usado que facilmente entra em contacto com ambiente aquático devido à sua elevada polaridade ($K_{ow} = 0,46$ a $pH=7$). É fracamente biodegradável, mas a fotólise direta pode minimizar a concentração do poluente em locais como à superfície da água e do solo [246].

A reação de hidrólise de bentazona em água, a pH entre 5 e 9, sob condições laboratoriais é muito baixa e é por esse motivo que em certos solos a sua transformação é baixa, sendo praticamente nula em condições anaeróbias [83]. A bentazona apresenta baixa toxicidade ($LD_{50}=1100 \text{ mg.kg}^{-1}$), mas devido à sua elevada solubilidade em água, à sua reduzida afinidade com a matéria orgânica e mobilidade elevada, sofre muitas vezes lixiviação e surge em quantidades elevadas em aquíferos e águas subterrâneas [247].

Tal como acontece para a generalidade dos pesticidas, também para a bentazona se têm realizado muitos estudos, em termos de lixiviação, degradação e identificação de produtos de transformação, tanto em solos como em águas superficiais [9, 247, 248] e de aquíferos, na presença de catalisadores [249-255], ou por radiação direta [256, 257].

O teor de matéria orgânica e o pH são as propriedades do solo que mais afetam a degradação de bentazona, enquanto um solo rico em matéria orgânica acelera o processo de degradação, as pequenas variações de pH não são relevantes.

Wagner *et al.* [248] realizaram um estudo comparativo nos Estados Unidos da degradação da bentazona em dois solos do Mississippi e três solos de Illinois com diferentes históricos de cultivo e aplicação de bentazona. O tempo de meia-vida (DT_{50}) da degradação da bentazona variou de 4,6 a 49,5 dias. Os tempos de meia-vida para solos sem histórico de bentazona foram de 3 a 11 vezes mais altos que os tempos de meias-vidas da bentazona daqueles previamente expostos. Os autores usaram a cromatografia em camada fina, TLC, sendo os compostos identificados pela comparação dos valores de R_f obtidos, com os R_f correspondentes às soluções padrão de que dispunham (6-hidroxibentazona, 8-hidroxibentazona, bentazona, ácido antranílico, 2-amino-N-isopropilbenzamida (AIBA) e metilbentazona), Figura 4.2. A técnica de HPLC-MS foi usada para confirmar os resultados obtidos por TLC. O metabolito mais encontrado na maior parte dos solos é a metilbentazona pois passados 48 dias este composto foi encontrado em todos os solos o que sugere que a N-metilação é um dos passos de biotransformação da bentazona e daí a metilbentazona como principal produto da degradação.

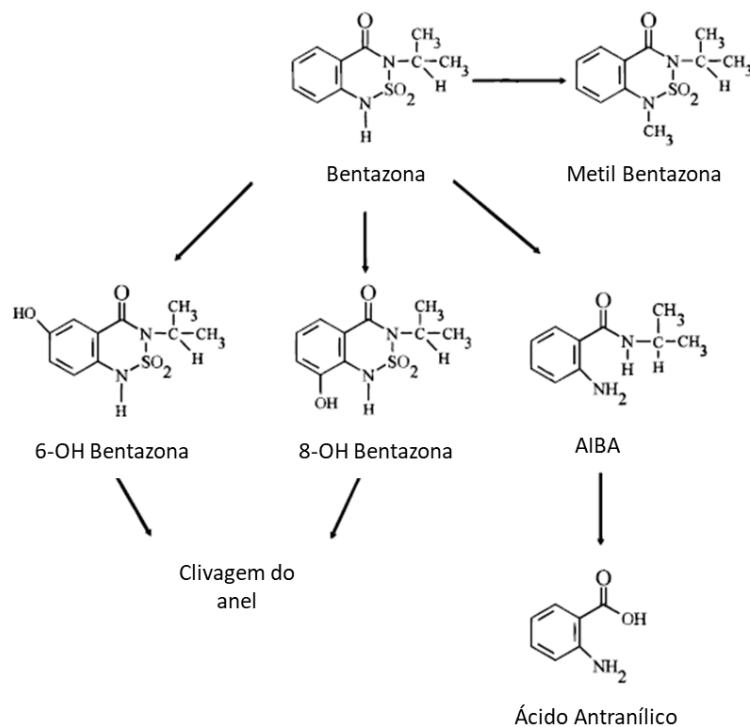


Figura 4.2 Principais produtos de degradação da bentazona obtidos por biotransformação [248].

Thorstensen *et al.* [9] concluíram que no mesmo solo, a degradação é maior nas camadas superiores do que nas camadas inferiores, pois é nas camadas superiores que ocorre uma atividade microbiana superior e existe maior quantidade de oxigênio. Mas outros casos há, em que a elevada sorção provoca uma diminuição nas percentagens de degradação devido à redução do ataque microbiano e essa é a razão pela qual não existe um valor absoluto determinado para o tempo de meia vida da bentazona e pode mesmo dizer-se que os tempos de meia vida deste herbicida variam consoante o tipo de solos. Verificaram-se tempos de meia vida que variam entre os 30 e 60 dias, devido à especificidade do solo.

Leistra *et al.* [89] verificaram que a bentazona se degrada nos solos, com percentagens muito variáveis. Essa degradação ocorre principalmente por atividade microbiana e dá-se mais rapidamente quando o oxigênio é integrado no meio de incubação. Por outro lado, a transformação de bentazona, praticamente cessa sob condições anaeróbias.

Boivin *et al.* [10] realizaram um estudo de degradação da bentazona em diferentes tipos de solo (arenosos e argilosos). Após 160 dias, as quantidades de mineralização da bentazona eram 2,1% (solo arenoso) e 14% (solo argiloso). A degradação da bentazona é muito lenta e após este tempo ainda era possível ter bentazona no solo.

Davezza *et al.* [258] usaram três surfactantes de alquilpolioxietileno com a mesma cadeia hidrofóbica e um número diferente de grupos oxietileno para a lavagem do solo contendo bentazona. Foram obtidas

boas recuperações do pesticida utilizando estes surfactantes. O tratamento fotocatalítico dos resíduos recolhidos da lavagem, realizou-se na presença de partículas de TiO₂ suspensas sob irradiação com luz solar simulada. Este tratamento leva à efetiva degradação dos resíduos da bentazona após um certo tempo dependendo da natureza e concentração do anfifílico escolhido. O surfactante éter hexadecil de polietilenoglicol (Brij 35) foi considerado o melhor surfactante, uma vez que este apresenta uma menor inibição na redução do pesticida. Por análise HPLC-MS obtiveram três intermediários de degradação, dois com m/z 255 que já haviam sido identificados por vários autores [83, 246, 259] como sendo OH-bentazona e um com m/z 253, Figura 4.3.

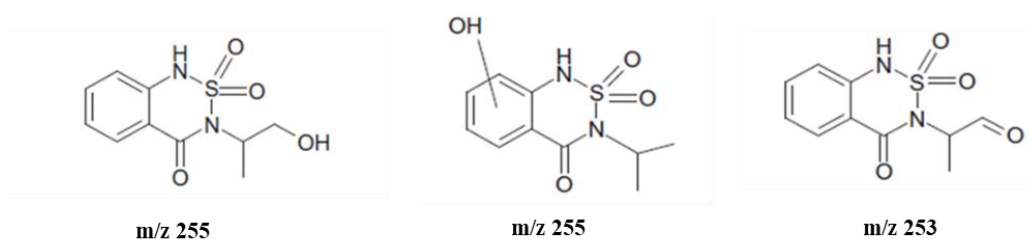


Figura 4.3 Intermediários obtidos por HPLC-MS por Davezza *et al.* [258].

Além dos estudos feitos em solos também existem vários estudos sobre fotólise da bentazona e fotocatalise em meio aquoso.

Nilles *et al.* [256], durante o seu estudo de fotodegradação de bentazona com luz solar e luz solar simulada, usando cromatografia gasosa e recorrendo a espectrometria de massa identificaram como principais fotoprodutos a 2-amino-N-isopropilbenzamida (AIBA), já identificado por Wagner *et al.* em solos [248], a 2-nitro-N-isopropilbenzamida e o N-isopropil-2-nitrosobenzamida, Figura 4.4, cuja formação envolve a oxidação do seu intermediário o-nitroso-N-isopropilbenzamida.

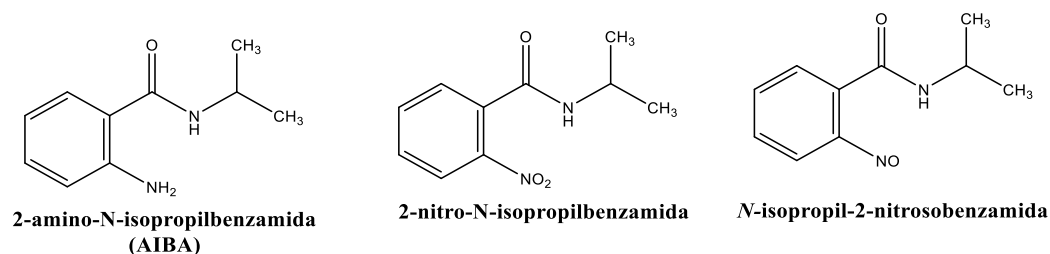


Figura 4.4 Intermediários obtidos por GC por Nilles *et al.* [256].

Chiron *et al.* [257] estudaram a degradação dos herbicidas alacloro (2-cloro-2', 6'-dietil-N-metoximetilacetanilida) e bentazona por fotólise direta em água destilada e em água do rio, sob irradiação com uma lâmpada de xenon. Determinações analíticas foram realizadas usando-se uma extração em fase sólida online acoplada à cromatografia líquida com detecção por espectroscopia de absorção DAD e espectrometria de massa. As experiências de fotólise foram realizadas para concentração de 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$. A fotodegradação da bentazona é um processo que depende do tipo de água, substâncias húmicas e pH. Ao utilizar uma solução de 4 mg.L^{-1} de matéria húmica, o tempo de meia-vida da bentazona foi de 150 min, utilizando uma irradiação total de 550 W.m^2 na faixa de 300 a 800 nm. A degradação da bentazona seguiu uma cinética de primeira ordem. Não foram identificados produtos de degradação significativos da bentazona uma vez que a quebra do anel aromático não é um processo fotoquímico fácil. No entanto, o uso de TiO_2 , permite a clivagem do anel aromático, levando à completa mineralização do herbicida.

Em 1996, Beltran-Heredia *et al.* [260], estudaram a decomposição fotolítica da bentazona ($4,1 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$) por fotólise direta usando radiação UV policromática e radiação UV policromática combinada com peróxido de hidrogénio, a várias temperaturas (10, 20, 30 e 40°C), diferentes valores de pH (7 e 9) e concentrações de peróxido variáveis ($0,64 \times 10^{-3}$, $1,39 \times 10^{-3}$ e $2,89 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$). A concentração da bentazona foi monitorizada ao longo do tempo por HPLC. Neste estudo a influência do pH e temperatura foram iguais nos dois métodos. Em ambos foram obtidas elevadas percentagens de degradação ao fim de 60 min, principalmente no método combinado. Os autores concluíram que a temperatura e o pH têm um efeito na degradação da bentazona, quanto maior for o valor de pH menor é a temperatura necessária para obter maiores degradações. Para valores de pH igual a 7 tem de se utilizar temperaturas de 40°C para obter melhores resultados de degradação. Os melhores resultados foram obtidos com pH 9 e temperatura de 20°C. O aumento da concentração inicial de peróxido de hidrogénio aumenta significativamente a velocidade de oxidação.

Peschka *et al.* [246] realizaram experiências de degradação da bentazona com diferentes tipos de água (água de grau HPLC, água moderadamente dura e água moderadamente dura contendo 5 mg.L^{-1} de ácidos húmicos) utilizando um sistema de simulação de luz solar natural. O tempo de irradiação requerido foi dependente da matriz uma vez que a degradação completa foi obtida após 13,4 h em água pura, enquanto que foi necessário mais de 24 h nos casos em que a água continha sais ou ácidos húmicos. Não foi verificado o aumento da fotólise da bentazona como resultado da geração de espécies de radicais pelos ácidos húmicos. Pelo contrário, ocorreu uma desaceleração quando os sais ou ácidos húmicos estavam presentes na matriz, o que pode ser atribuído ao efeito de filtragem da luz solar. Os produtos de transformação ácido 2- (isopropilcarbamoil) fenilsulfâmico (SO_3 -bentazona), ácido 2-aminobenzoil (isopropil) sulfâmico (SO_3 -bentazona) e 2- (1-hidroxiopropano-2-il) -1,2-dihidroindazol-3-ona (OH-bentazona), Figura 4.5, foram detetados durante a fotólise do herbicida. Além

do produto esperado, bentazona hidroxilada, os outros produtos de transformação foram identificados por UPLC / QqToF MS. Todos os produtos da fototransformação ocorreram em todos os tipos de água testados.

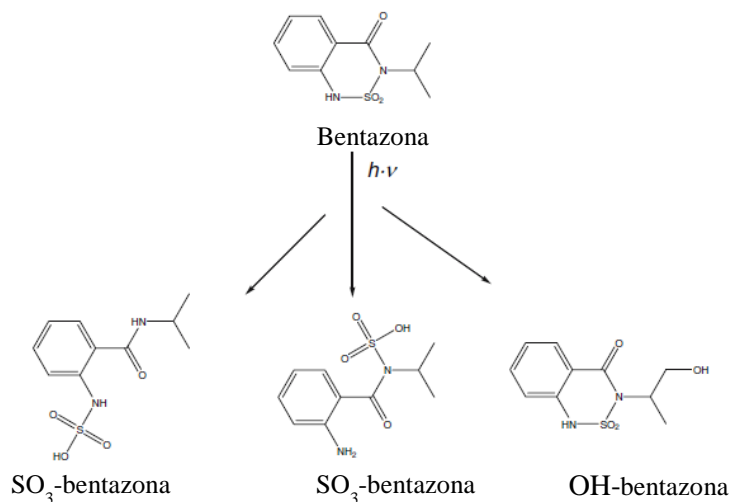


Figura 4.5 Estrutura química dos fotoprodutos da bentazona identificados por Peschka *et al.* [246].

A fotodegradação da bentazona utilizando diferentes catalisadores tem sido estudada por diversos autores, demonstrando ser bastante eficiente na degradação deste composto.

Pelizzetti *et al.* [261] estudaram a degradação do herbicida bentazona, usando luz solar simulada, na presença e ausência de suspensões aquosas de TiO_2 Degussa. O tempo de meia-vida do processo de degradação a $\text{pH} = 2$ é cerca de 5 horas e a $\text{pH} = 7$ cerca de 90 min na ausência de catalisador e 30 min e 4 min presença de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 , respectivamente. Deste estudo, os autores concluíram que os processos fotocatalíticos podem converter eficientemente e rapidamente o herbicida bentazona para produtos não prejudiciais, mesmo ao nível dos ppb, tais como CO_2 , H_2O , H_2SO_4 e N_2 .

Kinkennon *et al.* [249] utilizaram suspensões de TiO_2 Degussa com radiação solar simulada e com radiação solar concentrada na degradação da bentazona. As percentagens de decomposição foram significativamente aumentadas quando a radiação solar concentrada foi utilizada. Este estudo demonstra a possibilidade de usar radiação solar concentrada de alta intensidade para a decomposição fotocatalítica mediada por TiO_2 .

Gkika *et al.* [251, 252] estudaram a fotodegradação do herbicida bentazona com luz na gama do UV próximo do visível na presença de TiO_2 Degussa e de polioxometalatos, ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$), utilizando uma célula de Pyrex com uma lâmpada emitindo a cerca de 320 nm. Os produtos finais, para ambos os métodos, foram CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} e os intermediários 2-amino-N-

isopropilbenzamida (2) já identificado por Wagner *et al.* em solos [248] e por Nilles *et al.* em águas na ausência de catalisador [256], 4- (1,1,3,3-tetrametilbutil) fenol (3), N-metilbentazona (4), 6-OH bentazona (5), 8-OH bentazona (6), e ácido acético (7), Figura 4.6, identificados por HPLC e GC-MS quando o TiO₂ Degussa foi usado. Os composto 5 e 6 aqui reportados, já haviam sido identificados por Wagner *et al.* em solos [248].

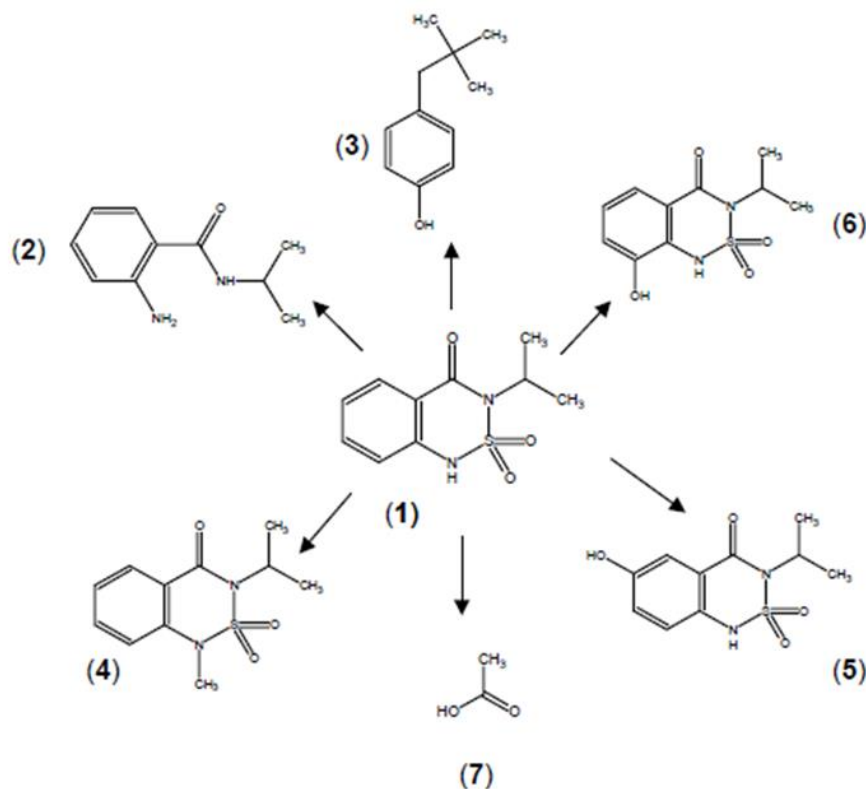


Figura 4.6 Intermediários identificados durante a fotocatalise de suspensões aquosas de bentazona usando TiO₂ [251].

Medeiros *et al.* [262], estudaram a degradação da bentazona pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogénio, a pH ácido e neutro, verificando que a pH neutro a degradação não foi eficiente dada a necessidade de um meio fortemente ácido, o qual favorece a oxidação do ferro e simultaneamente dos substratos orgânicos, seguindo o processo Fenton. Os autores observaram a degradação da bentazona originando o 2-amino-N-isopropilbenzamina, já identificada por Wagner *et al.* em solos [248], por Nilles *et al.* em águas na ausência de catalisador [256] e por Gkika *et al.* com TiO₂ Degussa e polioxometalatos [251, 252], hidrolisando-se em seguida a ácido 2-aminobenzoíco (ácido antranílico) também identificado por Wagner *et al.* em solos [248], Figura 4.7, que foram identificados por GC-MS. O sistema ferro metálico/peróxido de hidrogénio mostrou ser rápido, eficiente e de baixo custo, na degradação do herbicida bentazona em meio aquoso.

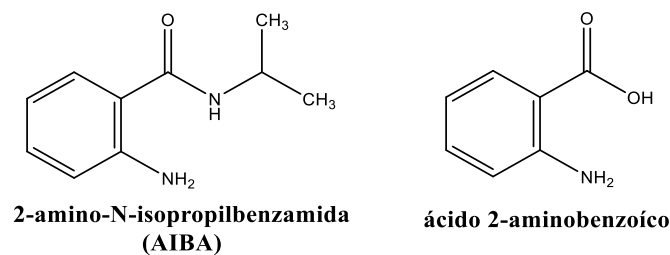


Figura 4.7 Produtos identificados por Medeiros *et al.* [262].

Pourata *et al.* [253] estudaram a remoção fotocatalítica do herbicida bentazona, em água contaminada, na presença de TiO₂ nanocristalino (sintetizado pelos autores) sob luz UV (30 W). A eficiência de remoção da bentazona foi 16% quando a fotólise foi realizada na ausência de TiO₂. Foi estudada a influência dos parâmetros operacionais básicos, como os diferentes tipos de TiO₂, quantidade de TiO₂, tempo de irradiação e concentração inicial da bentazona na eficiência fotocatalítica. Os resultados indicaram que 99% de remoção do herbicida da solução contendo 15 ppm de bentazona depois de utilizar os parâmetros operacionais otimizados (intensidade da luz 17,5 W. m⁻², [TiO₂]=200 mg.L⁻¹, pH=7 e fase anatase) poderia ser alcançado num tempo relativamente curto, cerca de 90 min, seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem. Uma comparação entre as duas fases cristalinas dos nano catalisadores sintetizados revela que a remoção fotocatalítica da bentazona na presença da fase anatase é claramente maior que com a fase rutilo.

Seck *et al.* [263] compararam a atividade fotocatalítica do material TiO₂ nanocristalino sintetizado pelo processo sol-gel com o TiO₂ comercial (Degussa P25) sob ação da luz UV na eliminação, mineralização e desintoxicação de águas contaminadas pelo herbicida bentazona e os seus intermediários tóxicos. Os parâmetros operacionais básicos ótimos (pH, fotocatalisador, carga, concentração inicial de bentazona) para eliminar o herbicida e seus intermediários tóxicos foram estabelecidos para ambos os fotocatalisadores. O catalisador mais eficiente para remoção da bentazona e dos seus intermediários tóxicos foi o sintetizado pelos autores, a pH = 7. A constante de velocidade inicial aparente da degradação da bentazona foi duas vezes maior para o catalisador sintetizado do que para P25. Estudos de FTIR, mostram que a interação da bentazona com ambos os fotocatalisadores ocorreu através do grupo SO₂. O fotocatalisador mais eficiente foi o sintetizado, tendo sido verificado este resultado usando as bactérias marinhas *Vibrio fischeri* como organismo de teste. Quando se utilizou uma concentração inicial de bentazona de 0,265 mM, a toxicidade teve uma redução de 72% na inibição da bioluminescência usando o catalisador sintetizado e apenas redução de 33% usando o P25 comercial, após 2 h de irradiação. Foram identificadas por LC-MS os três fotoprodutos formados na degradação da bentazona (dois com m/z 255 e um com m/z 253), os mesmos já reportados por Davezza *et al.* [258]. Os resultados mostraram que os intermediários que foram formados por

hidroxilação do anel aromático estão em maior concentração quando é usado o catalisador sintetizado pelos autores.

Schneider *et al.* [254] efetuaram um estudo para avaliar a degradação oxidativa do herbicida bentazona por fotólise e fotocatalise usando TiO_2 Evonik com uma lâmpada de vapor mercúrio de alta pressão de 125 W de potência, comparando-se a eficiência de ambos os processos. Os estudos foram acompanhados por espectrofotometria de absorção na região do UV-visível seguindo-se a banda centrada em 335 nm. O primeiro processo mostrou-se pouco efetivo, sendo observada uma mínima redução dos valores de absorvância após 270 min de irradiação. Já o segundo foi muito mais eficiente, sendo observado, após o mesmo tempo de irradiação, 100% de redução da absorvância da banda a 335 nm. Este processo seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem e teve constante de velocidade (k) estimada de $0,0116 \text{ min}^{-1}$.

Mir *et al.* [255] estudaram a degradação fotocatalítica da bentazona com peróxido de hidrogénio e diferentes tipos de TiO_2 em suspensões aquosas sob uma variedade de condições. A cinética de degradação foi investigada sob diferentes condições, diferentes tipos de TiO_2 (anatase/anatase-rutilo), pH da reação, dosagem de catalisador e concentração de peróxido de hidrogénio (H_2O_2). Verificou-se que as percentagens de degradação foram fortemente influenciadas por todos os parâmetros acima descritos. O dióxido de titânio Degussa P25 mostrou-se mais eficiente em comparação com os outros dois pós de TiO_2 comercialmente disponíveis (Hombikat UV100 e PC500 da Millennium Inorganic Chemicals). O uso de H_2O_2 aumentou substancialmente a eficiência da degradação fotocatalítica. A análise por GC-MS da mistura irradiada de bentazona indica a formação de vários produtos intermediários, Figura 4.8, que foram caracterizados com base no padrão de fragmentação iónica/massa molecular e também em comparação com a base de dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos (NIST).

Inicialmente a dessulfonação do composto 1 (bentazona) dá origem ao produto 2 (AIBA) que já foi identificado por Wagner *et al.* em solos [248], Nilles *et al.* em águas na ausência de catalisador [256], Gkika *et al.* com TiO_2 Degussa e polioxometalatos [251, 252] e Medeiros *et al.* com ferro metálico/peróxido de hidrogénio [262]. O AIBA após a adição de radical hidroxilo e subsequente perda de isopropilamina origina a formação do ácido 2-aminobenzoico (3), que já foi identificado por Wagner *et al.* [248] e por Medeiros *et al.* [262]. A oxidação do grupo amina do produto 2 origina o derivado do nitrosilo (5), que já foi identificado por Nilles *et al.* [256], via intermediário 4. A oxidação adicional do produto 5 dá o derivado nitro (6), também identificado por Nilles *et al.* [256], que por desnitração dá o N-isopropilbenzamida (7).

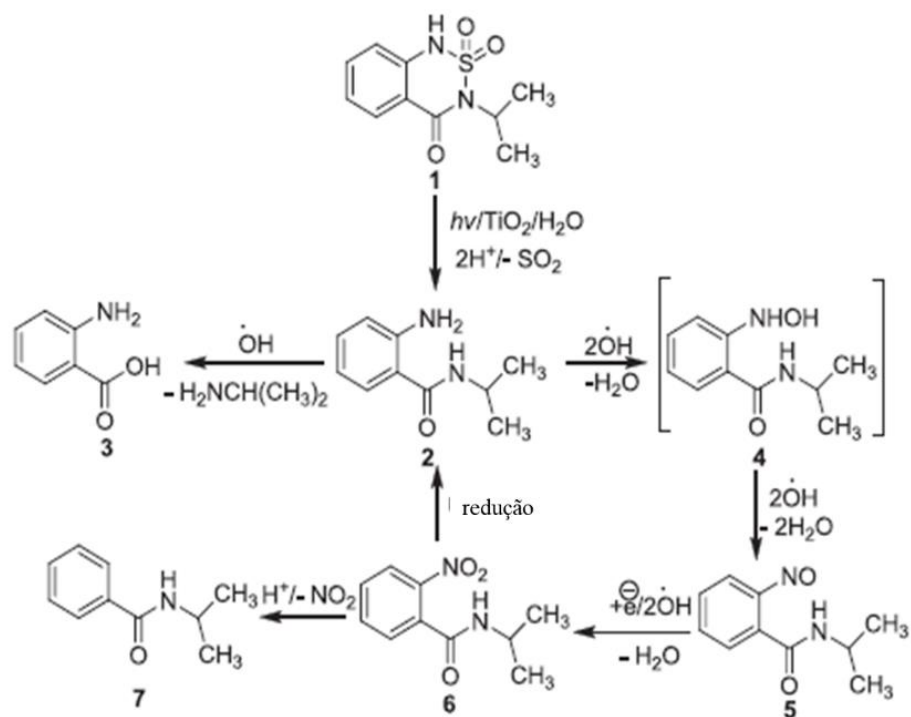


Figura 4.8 Possível rota para a degradação fotocatalítica da bentazona na presença de TiO₂ via formação de produtos 2 a 7 [255].

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Determinação do Coeficiente de Absorção Molar

A probabilidade de uma substância absorver radiação a um dado comprimento de onda é dada pelo coeficiente de absorção molar (ϵ). Esta é uma propriedade intrínseca das substâncias e além de depender da substância e do comprimento de onda utilizado, depende também do solvente. O coeficiente de absorção molar é calculado aplicando a Lei de Beer-Lambert.

O comportamento da bentazona em solução aquosa foi estudado por espectroscopia de absorção UV-vis e obteve-se o espectro representado na Figura 4.9 o qual mostra absorção máxima a 224,5 nm e duas bandas de menor intensidade a 245 nm e 333,5 nm com ausência de absorção a partir de 400 nm.

Assume-se que a banda mais intensa da bentazona corresponde à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ do cromóforo C=O ligado ao anel aromático, conhecido por benzóilo. A banda a 333,5 nm de menor intensidade corresponde a transições eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ do mesmo cromóforo.

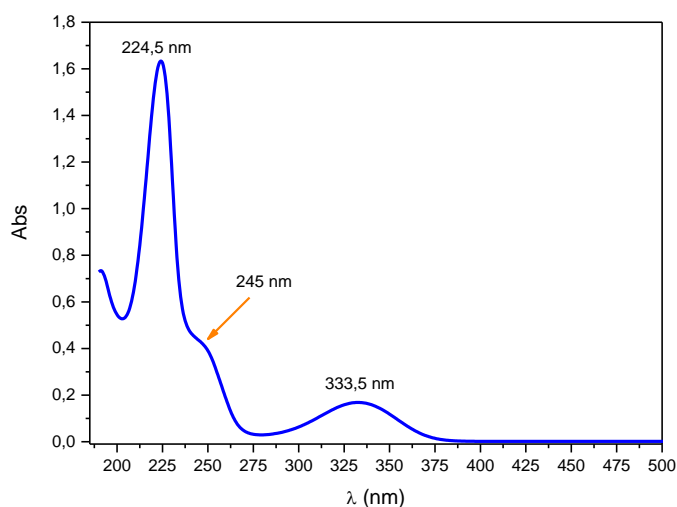


Figura 4.9 Espectro de absorção UV-vis da solução aquosa de bentazona $5,0 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³.

Para a determinação do coeficiente de absorção molar foi preparada uma solução *stock* de concentração 5×10^{-5} mol.dm⁻³, a partir da qual se obteve por diluição seis soluções aquosas de concentrações diferentes, para cada ensaio. As absorvâncias foram registradas ao comprimento de onda máximo da bentazona ($\lambda=224,5$ nm) em função da concentração (tabela 0.1, anexo III) e foi traçado o gráfico correspondente, representado na Figura 4.10.

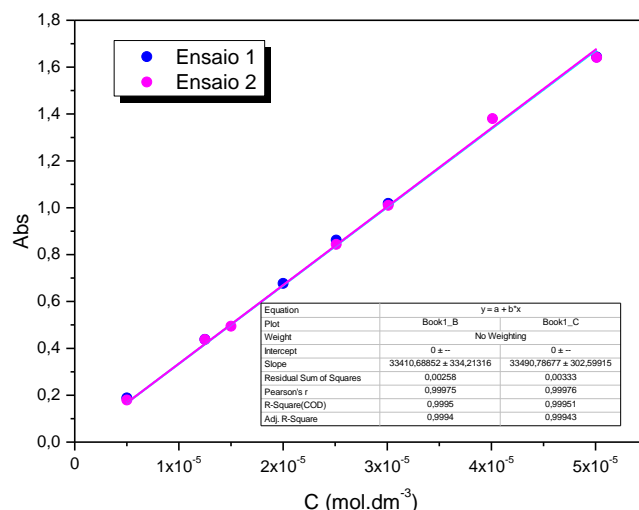


Figura 4.10 Representação gráfica da absorvância em função da concentração da bentazona.

Analisando o gráfico representado na Figura 4.10, pode-se verificar que existe uma boa linearidade entre a absorvância e a concentração da bentazona, obtendo-se para o comprimento de onda de 224,5 nm um coeficiente de absorção molar de $\epsilon=33450\pm 40 \text{ dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. A literatura refere o valor de ϵ superior a $10^4 \text{ dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o mesmo comprimento de onda, embora não indique um valor numérico [250].

4.3.2 Fotólise da bentazona

Embora a irradiação ultravioleta na presença de oxigénio seja, por si só, um agente oxidante poderoso, que normalmente é suficiente para interagir com a estrutura eletrónica da matéria, tem geralmente uma eficiência mais baixa na degradação de poluentes orgânicos em comparação com processos de fotooxidação em que ela atua de forma fotocatalítica, por exemplo UV/TiO₂.

A degradação da bentazona foi estudada por fotólise direta na presença de radiação ultravioleta com $\lambda_{\text{máx}}=254 \text{ nm}$ e radiação policromática com $\lambda>320 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{máx}}=365 \text{ nm}$, de forma a ser possível obter informação sobre a degradação em condições que simulam a radiação solar.

4.3.2.1 Fotodegradação direta da bentazona a 254 nm

Para este estudo, um volume de 300 mL de uma solução de bentazona de concentração $5,0 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ foi sujeita a radiação de comprimento de onda de 254 nm durante 60 min. A lâmpada utilizada foi uma de mercúrio de média pressão TQ150 da Heraeus, com uma manga de quartzo.

A degradação do pesticida é confirmada pela observação dos espectros de absorção UV-vis obtidos para vários tempos de irradiação, os quais se encontram ilustrados na Figura 4.11.

Analisando os espectros de absorção verifica-se a diminuição das bandas características da bentazona (224,5 nm e 333,5 nm), e a formação de uma nova banda a 275 nm durante os primeiros 10 min, cuja absorvância é de 0,18, no entanto no final do período de irradiação verifica-se o desaparecimento praticamente total de todas as bandas.

Após 60 min de irradiação a percentagem de degradação da bentazona determinada por UV-vis foi de 96%. Desta análise conclui-se que a radiação UVC é eficaz na degradação do pesticida, o que está de acordo com a absorção de radiação a este comprimento de onda pelo poluente.

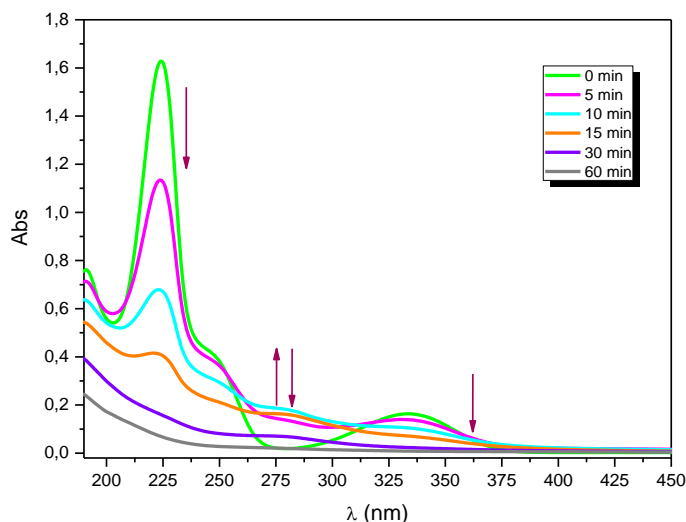


Figura 4.11 Espectros de absorção da solução aquosa de bentazona $5,0 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ fotolisada a 254 nm durante diferentes períodos de tempo.

Na figura 4.12 encontram-se representados os cromatogramas de HPLC-DAD da bentazona fotolisada com luz a 254 nm. Pela análise dos cromatogramas podemos verificar que ao fim de 30 min de fotólise, Figura 4.12 b), o sinal correspondente à bentazona aparece muito mais pequeno e

verifica-se a existência de dois sinais para tempos de retenção menores que o da bentazona ($t_r=6,5$ min e $t_r=8,4$ min) que correspondem a possíveis fotoprodutos, uma vez que no cromatograma da bentazona, Figura 4.12 a), estes sinais não existem. Passados 60 min de fotólise, Figura 4.12 c) não se observam quaisquer sinais referentes ao t_r da bentazona o que demonstra que esta se degradou na totalidade, ou seja 100% de degradação, e os fotoprodutos que apareciam a 30 min de fotólise também foram degradados.

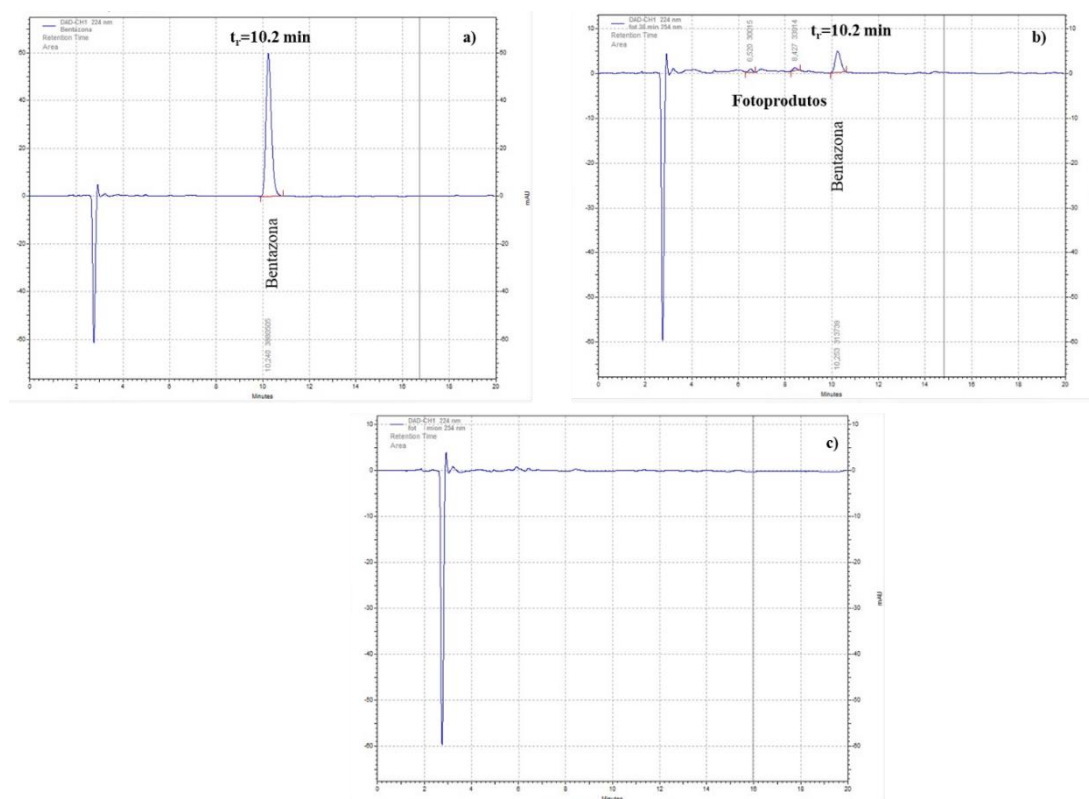


Figura 4.12 Cromatogramas de HPLC-DAD da bentazona detetados a 224,5 nm com diferentes tempos de fotólise com radiação a 254 nm **a)** $t=0$ min, **b)** $t=30$ min e **c)** $t=60$ min.

Análises de TOC indicam que 95% do pesticida bentazona mineralizou, o que significa que todo o composto que degradou se transformou em CO_2 , H_2O , compostos de nitrogénio e enxofre, que é o que se pretende em qualquer poluente.

O estudo cinético da degradação da bentazona ao longo do tempo, Figura 4.13, mostra uma cinética de pseudo-primeira ordem com uma constante de velocidade de aproximadamente $9,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

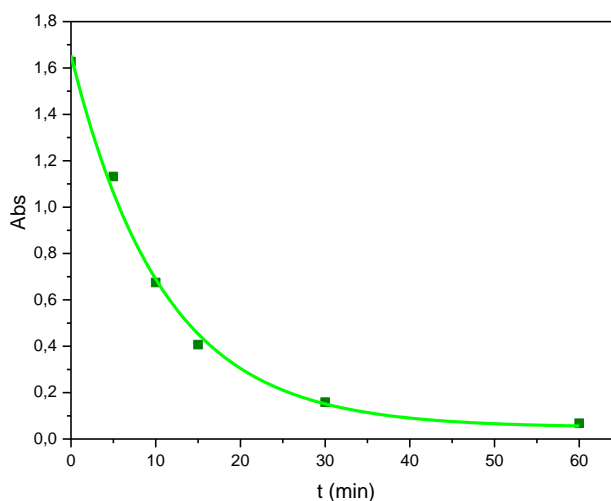


Figura 4.13 Cinética da degradação da solução aquosa de bentazona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ ($\lambda_{\text{máx}} = 224,5 \text{ nm}$) fotolisada a 254 nm.

4.3.2.2 Fotodegradação direta da Bentazona a 365 nm

O estudo da degradação da solução de bentazona de concentração $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ com radiação UV a $\lambda_{\text{máx}}=365 \text{ nm}$ foi realizado usando a mesma lâmpada de mercúrio de média pressão TQ 150 da Heraeus, utilizando uma manga de vidro.

Como se pode verificar pelos espectros representados na Figura 4.14 ao fim de 360 min de irradiação observa-se um decréscimo razoável da intensidade das bandas características da bentazona. Após os 30 min de irradiação dá-se o aparecimento de uma nova banda a 275 nm, permanecendo sempre crescente até ao final da fotólise, ao contrário do que acontece com a irradiação a 254 nm. Como se pode verificar pela observação dos espectros existe um ponto isobéstico a $\lambda \sim 308 \text{ nm}$. Ao fim de 360 min estima-se uma percentagem de degradação de 45%, a partir da diminuição de intensidade da banda a $\lambda_{\text{máx}} = 224,5 \text{ nm}$, mas é evidente a existência de fotoprodutos com absorção a 275 nm.

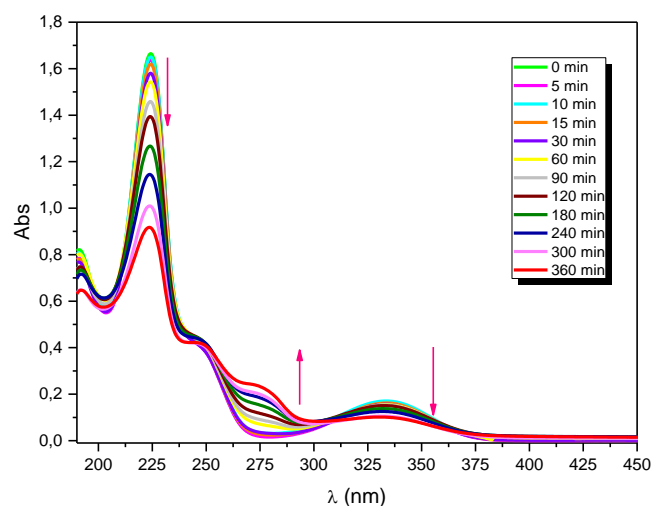


Figura 4.14 Espectros de absorção da solução aquosa de bentazona $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada a 365 nm durante diferentes períodos de tempo.

Na figura 4.15, encontram-se os cromatogramas de HPLC-DAD das bentazona fotolisada com luz a 365 nm. Analisando os cromatogramas pode-se verificar que ao longo do tempo o sinal da bentazona torna-se menor indicando que esta se está a degradar. Ao fim de 240 min a percentagem de degradação obtida foi de 42,8%. No cromatograma da Figura 4.15 d) verifica-se a existência de sinais para tempos de retenção menores que o da bentazona ($t_r=6,5 \text{ min}$ e $t_r=8,6 \text{ min}$) que corresponderam a possíveis fotoprodutos. Estes mesmos sinais aparecem nos cromatogramas correspondentes à fotólise com luz a 254 nm, mas para tempos de fotólise muito menores.

Análises de TOC demonstram que dos 45% de composto que se degradou apenas 23% mineralizou, o que está de acordo com a presença de fotoprodutos.

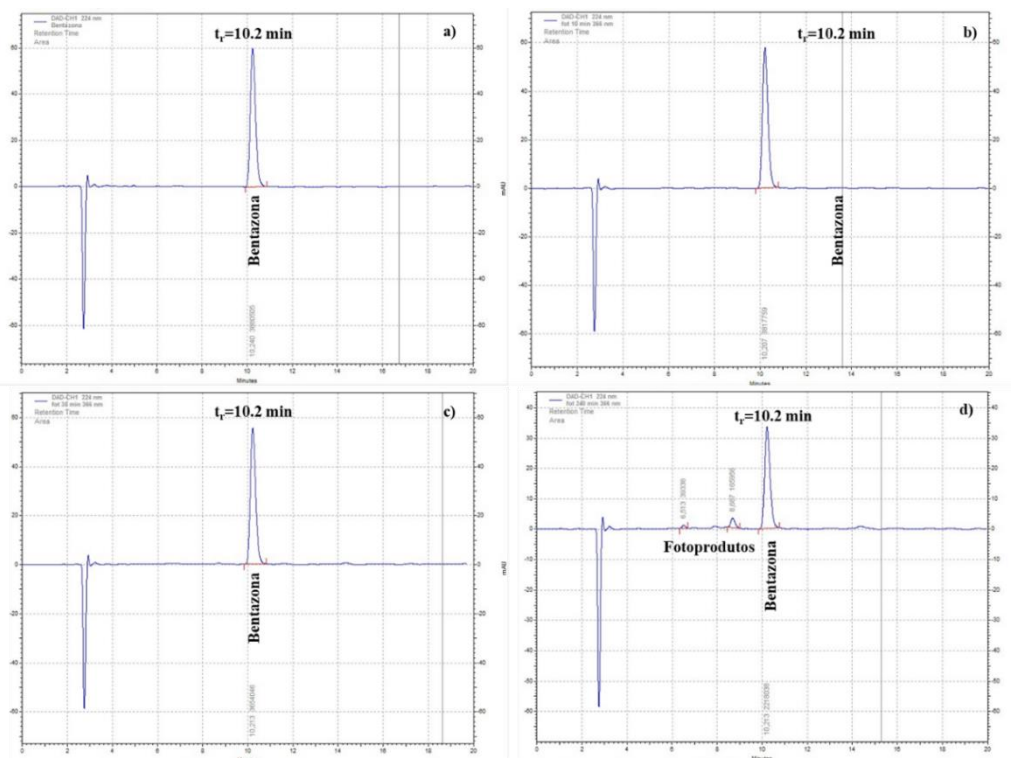


Figura 4.15 Cromatogramas de HPLC-DAD da bentazona, detetados a 224,5 nm, com diferentes tempos de fotólise com radiação a 365 nm **a)** t=0 min, **b)** t=10 min, **c)** t=30 min e **d)** t=240 min.

A cinética de degradação da bentazona foi estudada e encontra-se representada na Figura 4.16, obtendo-se uma constante de velocidade de $2,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, e ordem de reação zero.

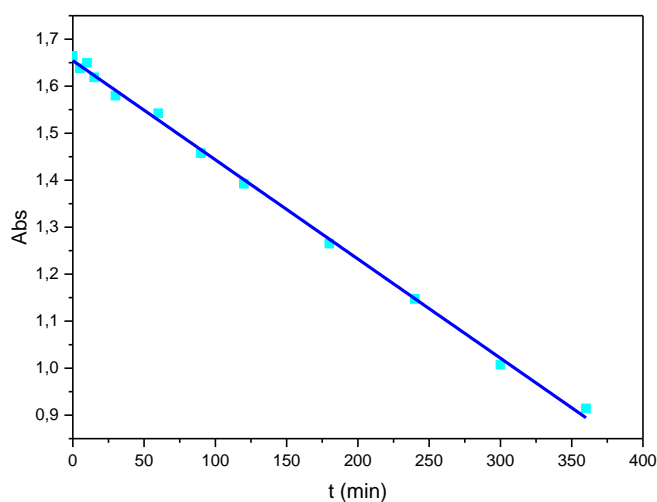


Figura 4.16 Cinética da degradação da solução aquosa de bentazona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($\lambda_{\text{máx}} = 224,5 \text{ nm}$) fotolisada a 365 nm.

4.3.3 Degradação fotocatalítica da bentazona na presença de TiO_2 com radiação a $\lambda_{\text{máx}}=365 \text{ nm}$

A capacidade de degradação com radiação, em processos de oxidação, pode ser aumentada por materiais semicondutores, nomeadamente o dióxido de titânio.

O processo fotocatalítico heterogéneo é iniciado por ação da irradiação do TiO_2 com luz UV-A, uma vez que este catalisador só absorve luz a comprimentos de onda inferiores a 400 nm.

Uma das etapas iniciais do processo de catálise de compostos orgânicos consiste na adsorção do composto à superfície do catalisador. Assim, para todas as experiências de fotocatalise realizadas, a pré-adsorção no catalisador TiO_2 na ausência de luz UV foi seguida por espectroscopia de absorção durante 90 min, o tempo necessário para se atingir o equilíbrio.

Nesta parte do trabalho foram testados os vários catalisadores de titânio sintetizados, descritos nos Capítulos 2 e 3 e para efeitos comparativos o catalisador comercial TiO_2 P25.

4.3.3.1 Influência da quantidade de catalisador TiO_2 B 400

Nos processos de degradação fotocatalítica, um dos parâmetros que influencia a cinética das reações é a quantidade de catalisador presente em suspensão. Como as reações ocorrem à superfície do catalisador, torna-se necessário estimar a quantidade ideal de catalisador para determinada concentração de poluente. Quando se tem uma quantidade de catalisador menor que a ideal, o número de sítios ativos necessários para a reação torna-se o limitante da reação, aumentando o tempo de reação e diminuindo a eficiência do processo. Mas existe um limite máximo na quantidade de catalisador em solução. Acima deste limite, o número de partículas em solução acaba por influenciar na penetração da luz através da solução, diminuindo o número de partículas ativadas fotocataliticamente e como consequência a eficiência de degradação diminui.

Neste trabalho foi realizado um estudo do efeito da quantidade de catalisador sobre a eficiência da fotodegradação, variando a quantidade de catalisador entre $0,025 \text{ g.L}^{-1}$ e $1,2 \text{ g.L}^{-1}$, a fim de determinar qual a quantidade ótima de catalisador a utilizar. A concentração inicial de bentazona foi mantida constante durante estes ensaios ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$).

A Figura 4.17 mostra a influência da quantidade de TiO_2 B 400 na percentagem da fotodegradação da bentazona, determinada ao comprimento de onda máximo, $\lambda=224,5 \text{ nm}$. Da análise da figura pode

observar-se que a percentagem de degradação aumenta com o aumento da quantidade de catalisador até 1,0 g.L⁻¹. Quando se aumenta a quantidade de catalisador para 1,2 g.L⁻¹ há uma diminuição da degradação do poluente. Deste modo, verifica-se que a quantidade ótima de TiO₂ para a degradação da bentazona é 1,0 g.L⁻¹.

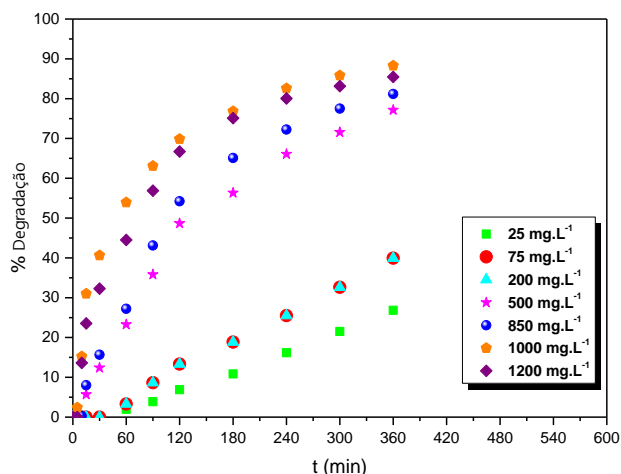


Figura 4.17 Fotodegradação da bentazona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ com diferentes quantidades de TiO₂ B 400, pH 4,5 e $\lambda_{\text{máx}}=365 \text{ nm}$.

4.3.3.2 Degradação fotocatalítica da bentazona com TiO₂ P25

O dióxido de titânio comercial P25 foi utilizado de forma a podermos comparar a eficiência dos nossos materiais na atividade fotocatalítica na degradação da bentazona. A fotodegradação do pesticida com este material foi realizada nas condições ótimas descritas anteriormente. Antes da degradação na presença de luz foi efetuada para todas as amostras uma pré-adsorção durante 90 min na ausência de luz.

Na Figura 4.18 encontram-se representados os espectros de absorção da bentazona ao longo do tempo e durante o período de pré-adsorção na presença de 1,0 g.L⁻¹ de TiO₂ P25. Da análise dos espectros da pré-adsorção não se verifica adsorção da bentazona uma vez que o valor da absorção não altera, ou seja, após 90 min as bandas sobrepõem-se a $\lambda_{\text{máx}} = 224,5 \text{ nm}$. Os espectros correspondentes à fotólise demonstram que logo após 5 min de irradiação há um decréscimo significativo das bandas características da bentazona.

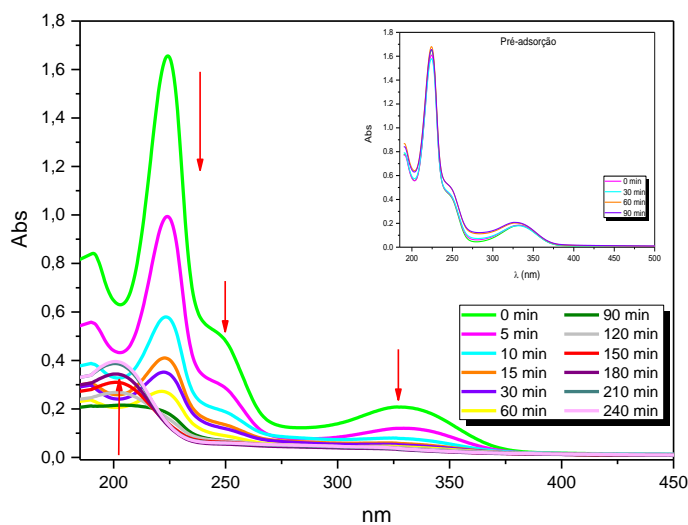


Figura 4.18 Espectros de absorção da solução aquosa de bentazona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com TiO_2 P25 $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e inserido, os espectros durante a pré-adsorção.

A partir dos 90 min há a formação de uma nova banda a $\sim 201 \text{ nm}$, que cresce até aos 210 min, permanecendo constante até aos 240 min. Aos 120 min, as bandas características da bentazona praticamente não existem, obtendo-se aproximadamente 90% de degradação determinado pela absorção no UV-vis a $\lambda = 224,5 \text{ nm}$.

Por HPLC-DAD o valor, determinado para a degradação ao fim de 120 min, foi de 99,5%. A diferença entre o valor de degradação determinado por UV-vis e por HPLC-DAD dever-se-á ao facto de termos o aparecimento de uma nova banda que se sobrepõe parcialmente com a banda a $224,5 \text{ nm}$ que irá influenciar no UV-vis, mas não no HPLC-DAD.

Analisando os cromatogramas da Figura 4.19, referentes à evolução da percentagem de bentazona ao longo do tempo verifica-se que após 10 min de fotodegradação, Figura 4.19 b), há a diminuição da intensidade do sinal referente à bentazona e o aparecimento de três sinais para tempos de retenção menores ($t_r = 5,9 \text{ min}$, $t_r = 6,9$ e $t_r = 7,6 \text{ min}$). Ao fim de 30 min de fotodegradação, Figura 4.19 c), verifica-se que o sinal referente à bentazona tem ainda menor intensidade e que para além dos três sinais já existentes há o aparecimento de um novo sinal a $t_r = 8,4 \text{ min}$. Após os 240 min de fotodegradação, Figura 4.19 d), não se verifica o sinal referente à bentazona o que indica que toda a bentazona foi degradada e apenas se observa um sinal correspondente aos fotoprodutos a $t_r = 5,9 \text{ min}$, indicando que os outros fotoprodutos também foram degradados.

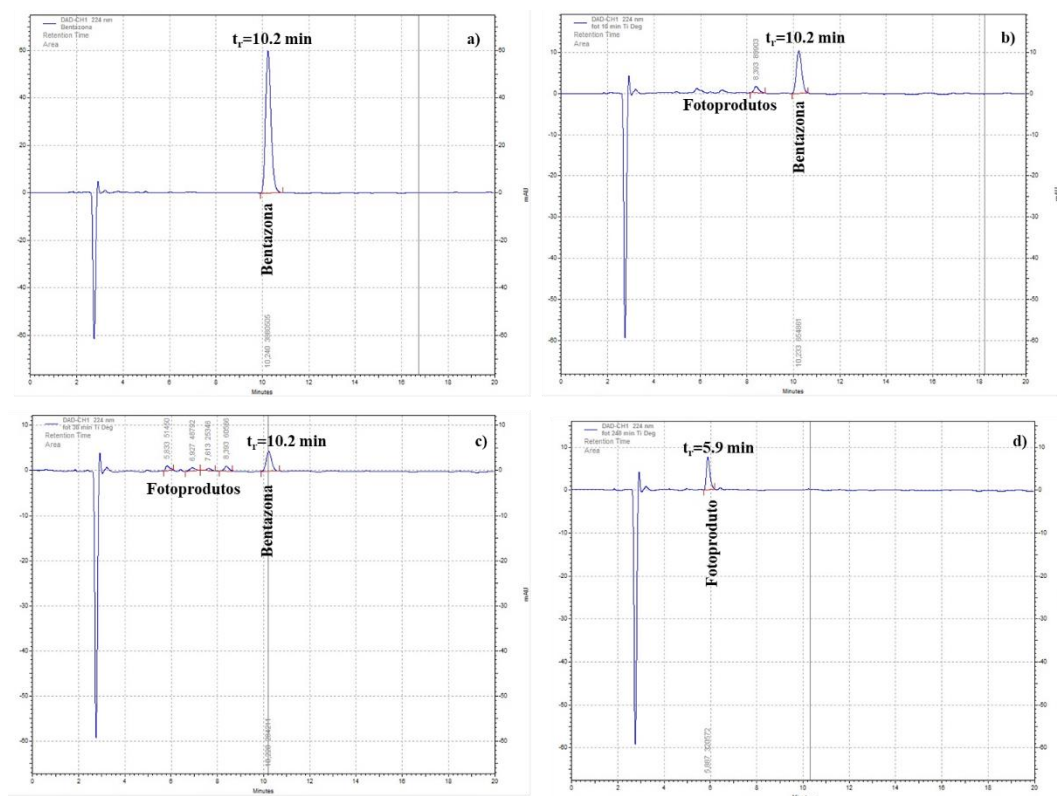


Figura 4.19 Cromatogramas de HPLC-DAD da bentazona, detetados a 224,5 nm, com diferentes tempos de fotodegradação com TiO_2 P25 e radiação a 365 nm **a)** $t=0$ min, **b)** $t=10$ min, **c)** $t=30$ min e **d)** $t=240$ min.

A mineralização total obtida por ensaios de TOC foi de 84%, menor que usando apenas a radiação a 254 nm, mas quase quatro vezes mais que quando usamos fotólise direta com radiação a 365 nm.

4.3.3.3 Degradação fotocatalítica da bentazona com os catalisadores TiO_2 B 400 e 500

Na Figura 4.20 encontram-se representados os espectros de absorção da bentazona ao longo do tempo de irradiação na presença de TiO_2 B calcinado a 400°C e inserido um gráfico com os espectros de pré-adsorção onde se pode observar que inicialmente há um grande decréscimo da banda principal, mas após 90 min já existe o equilíbrio, tendo-se obtido uma percentagem de adsorção de 10% relativamente à quantidade inicial de bentazona. Da análise dos espectros de fotodegradação verifica-se que a banda de absorção ao comprimento de onda 224,5 nm vai sempre diminuindo ao longo do tempo de irradiação assim como as outras duas bandas características. Após 240 min de irradiação obteve-se um desaparecimento de 83% do composto, sem qualquer outra alteração no espetro.

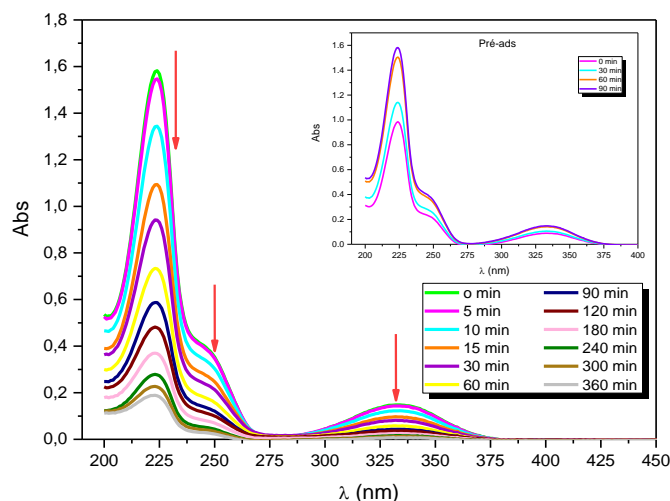


Figura 4.20 Espectros de absorção da solução aquosa de bentazona $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com 1 g.L^{-1} de TiO_2 B400 pH 4.5 e inserido, os espetros durante a pré-adsorção.

Realizou-se, também, o estudo descrito anteriormente com o catalisador TiO_2 B500, os dados obtidos encontram-se na Figura 4.21. Analisando os espetros de absorção referentes à pré-adsorção praticamente não se observa variação na intensidade das bandas ao longo do tempo, sendo a adsorção de apenas 2,5%. Como se pode verificar a percentagem de adsorção obtida para o catalisador TiO_2 B500 é muito menor que para o TiO_2 B400, este facto deverá estar relacionado com a maior cristalinidade, menor área de superfície e menor volume de poro. Os espetros referentes à irradiação da solução de bentazona mostram que há degradação da mesma ao longo do tempo. Após 240 min de irradiação obteve-se um desaparecimento de 96% do composto, não se observando a formação de bandas novas, tal como aconteceu com o catalisador TiO_2 B400.

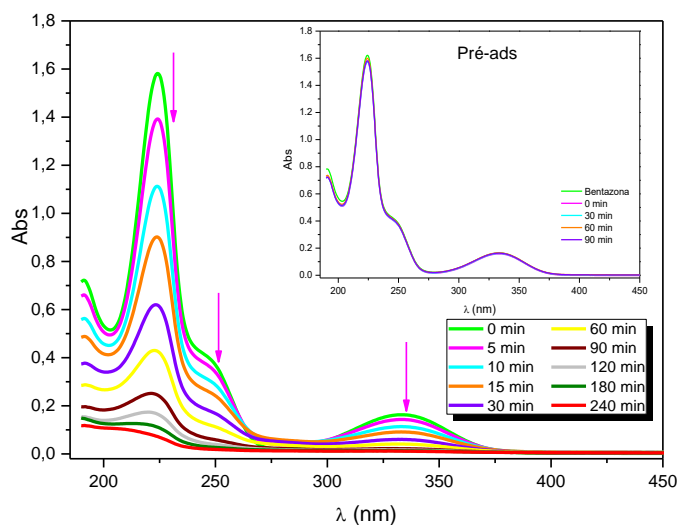


Figura 4.21 Espectros de absorção da solução aquosa de bentazona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com 1 g.L^{-1} de TiO_2 B500 e inserido, os espetros durante a pré-adsorção.

Analisando os cromatogramas da Figura 4.22, referentes à evolução da percentagem de bentazona ao longo do tempo verifica-se que após 10 min de fotodegradação, Figura 4.22 b), há a diminuição da intensidade do sinal referente à bentazona e o aparecimento de dois sinais para tempos de retenção menores ($t_r=5,9$ min e $t_r=7,6$ min). Ao fim de 30 min de fotodegradação, Figura 4.22 c), verifica-se que o sinal referente à bentazona tem ainda menor intensidade e que para além dos dois sinais já existentes há o aparecimento de dois novos sinais a $t_r=6,9$ min e $t_r=8,4$ min. Ao fim de 240 min de fotodegradação, Figura 4.22 d) ainda existe sinal referente à bentazona o que indica que esta não foi totalmente degradada e apenas se observa um sinal correspondente aos fotoprodutos a $t_r=5,9$ min, indicando que os outros fotoprodutos foram degradados.

Comparando os resultados obtidos com os do TiO_2 P25 verifica-se que se obtêm os mesmos sinais aos mesmos tempos de retenção, mas que o sinal a $t_r=6,9$ min com o TiO_2 B500 aparece mais tarde, ou seja, a reação de fototransformação é mais lenta.

Determinou-se a percentagem de degradação da bentazona por HPLC-DAD tendo-se obtido 98,9% de degradação. Análises de TOC efetuadas demonstram que nem todo o composto mineralizou, uma vez que só se obteve 74% de mineralização, o que corrobora com os resultados de HPLC-DAD, uma vez ainda se tem bentazona.

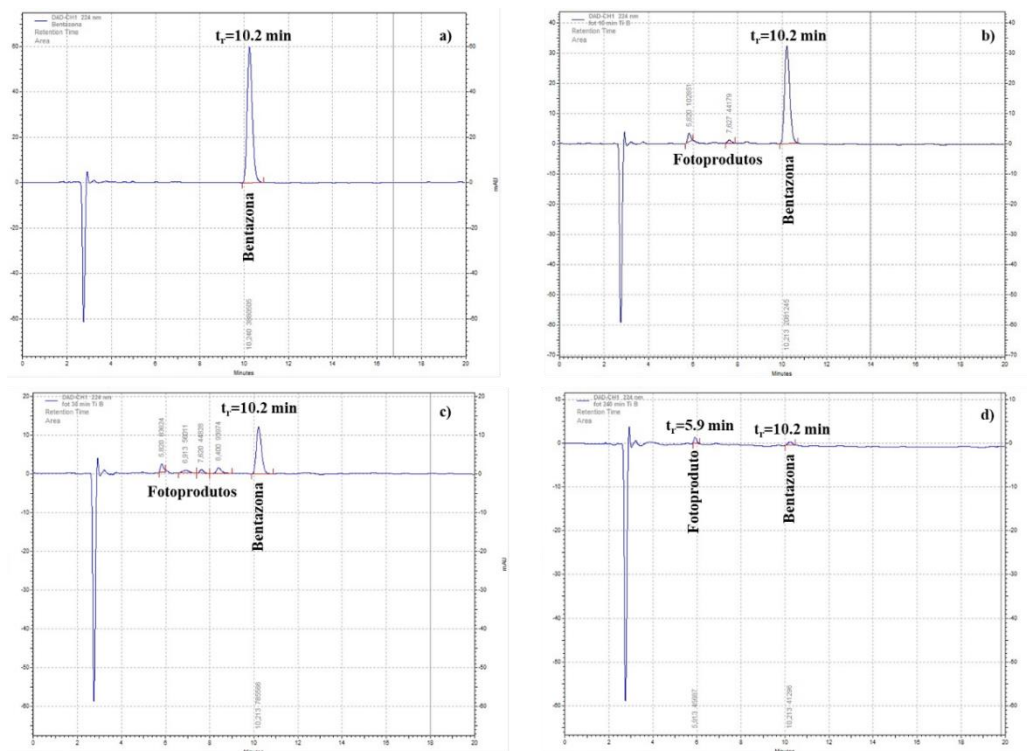


Figura 4.22 Cromatogramas de HPLC-DAD da bentazona, detetados a 224,5 nm, com diferentes tempos de fotodegradação com TiO₂ B500 e radiação a 365 nm **a)** t=0 min, **b)** t=10 min, **c)** t=30 min e **d)** t=240 min.

Analisando os dados obtidos com a utilização do catalisado TiO₂ B calcinado a 400°C e 500°C, verifica-se que com o TiO₂ B500 os resultados são melhores relativamente à degradação da bentazona. Este catalisador apresenta uma menor percentagem de adsorção, mas uma maior percentagem de degradação do pesticida. Este resultado pode ser explicado pelo facto de o catalisador calcinado a uma temperatura superior apresentar maior cristalinidade enquanto o calcinado a 400°C apresenta fraca cristalinidade embora a área de superfície catalisador calcinado a 500°C seja menor, conforme indicado nos resultados do Capítulo 3.

4.3.3.4 Degradação fotocatalítica da bentazona com o catalisador TiO₂ M500

O catalisador TiO₂ sintetizado pelo método sol-gel não acidificado calcinado a 500°C também foi testado na degradação da bentazona.

Na Figura 4.23 encontram-se representados os espectros de absorção da bentazona ao longo do tempo de irradiação na presença de TiO₂ M500. A percentagem de adsorção na ausência de luz foi 3,8%. Da

análise dos espectros de fotodegradação verifica-se que a banda de absorção ao comprimento de onda 224,5 nm vai sempre diminuindo ao longo do tempo de irradiação assim como as outras duas bandas características. Após 120 min há a formação de uma nova banda próxima dos 201 nm, crescendo ao longo da fotólise como acontece com o catalisador TiO₂ P25. Após 240 min de irradiação foi determinada a percentagem de desaparecimento do composto obtendo-se 97%, através da análise de UV-vis.

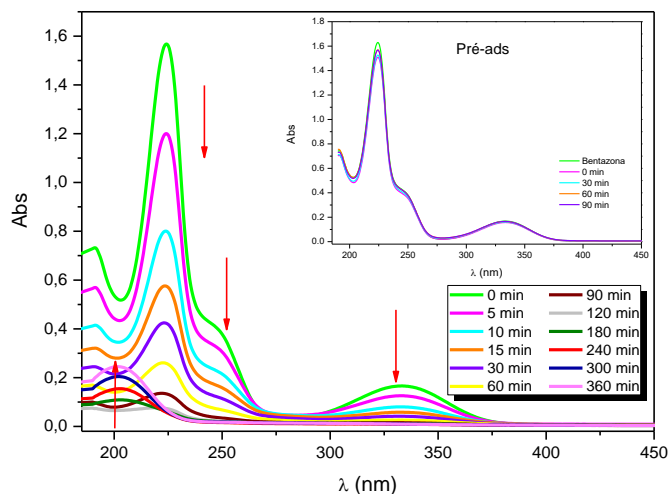


Figura 4.23 Espectros de absorção da solução aquosa de bentazona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO₂ M500 e inserido, os espectros durante a pré-adsorção.

Da análise dos cromatogramas de HPLC-DAD, Figura 4.24, podemos verificar que esta solução fotodegradada com TiO₂ M500 tem o mesmo comportamento que a solução fotodegradada com TiO₂ P25 em relação aos sinais e tempos de retenção obtidos. Tal como acontece anteriormente após 10 min de fotodegradação aparecem 3 sinais correspondentes a fotoprodutos, Figura 4.24 b), ao fim de 30 min de fotodegradação aparece um novo sinal, Figura 4.24 c), e após 240 min de fotodegradação apenas se tem o sinal correspondente ao fotoproducto com $t_r=5,9 \text{ min}$, Figura 4.24 d). Quando se faz a determinação por HPLC-DAD da percentagem de degradação obtém-se 99,5%. Análises de TOC indicam que se tem uma mineralização da bentazona de 75%.

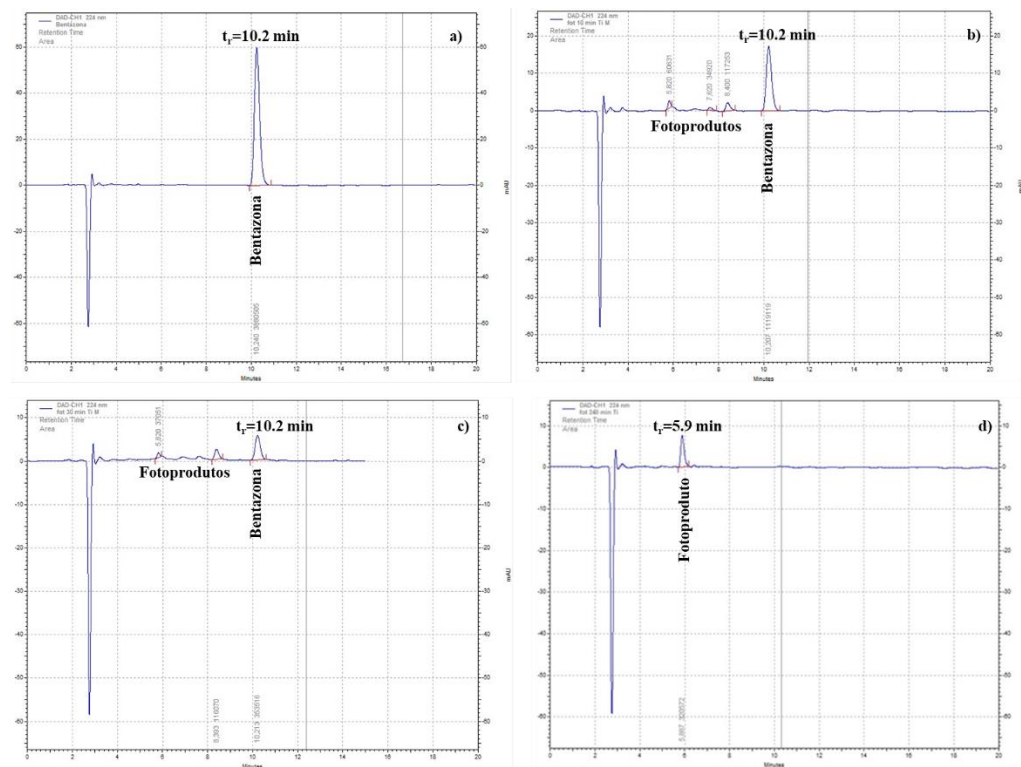


Figura 4.24 Cromatogramas de HPLC-DAD da bentazona, detetados a 224,5 nm, com diferentes tempos de fotodegradação com TiO_2 M500 e radiação a 365 nm **a)** $t=0$ min, **b)** $t=10$ min, **c)** $t=30$ min e **d)** $t=240$ min.

4.3.3.5 Degradação fotocatalítica da bentazona com o catalisador TiO_2/CA Darco 500

Para ver o efeito de inclusão de carvão ativado (CA) no catalisador, realizou-se o estudo descrito anteriormente utilizando o TiO_2/CA Darco, Figura 4.25. Analisando os espectros de pré-adsorção pode observar-se que praticamente não existe oscilação na intensidade da banda de absorção tendo-se obtido uma percentagem de adsorção de 5%. Na fotodegradação verifica-se que há uma diminuição das bandas de absorção durante a irradiação da solução de bentazona, não se observando o aparecimento de novas bandas. Após 240 min de irradiação obteve-se um desaparecimento de 87% do composto. Análises de TOC demonstram que 86% do composto foi mineralizado, ou seja, toda a bentazona que degradou foi mineralizada.

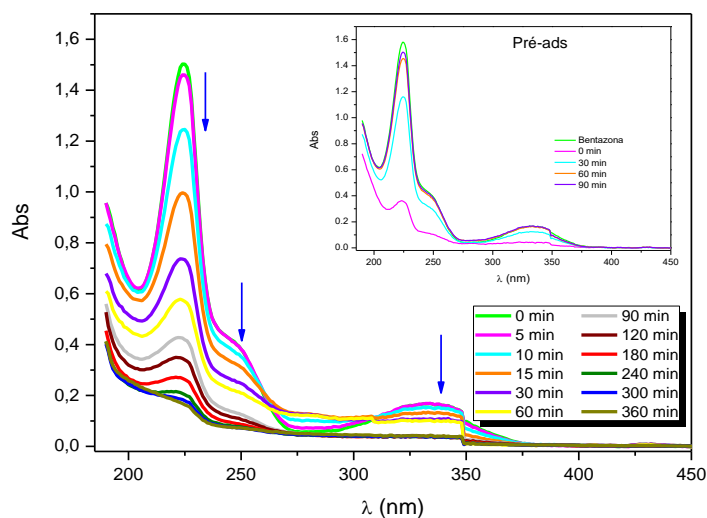


Figura 4.25 Espectros de absorção da solução aquosa de bentazona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO_2/CA Darco e inserido, os espectros durante a pré-adsorção.

4.3.3.6 Degradação fotocatalítica da bentazona com o catalisador TiO_2/Co

A degradação fotocatalítica da bentazona com dióxido de titânio dopado com Co^{2+} foi seguida por espectroscopia de absorção, Figura 4.26. Os espectros obtidos aquando da pré-adsorção demonstram que há um decréscimo da absorvância no início, mas após os 90 min o espectro sobrepõe-se com o inicial, sendo a adsorção praticamente nula. Analisando os espectros de absorção referentes à irradiação da solução verificar-se que as bandas características vão diminuindo ao longo do tempo de irradiação e não se verifica o aparecimento de bandas novas. Após 240 min de irradiação obteve-se um desaparecimento de 66% do composto, determinado por UV-vis. Análises de TOC demonstram que apenas 34% do composto mineraliza.

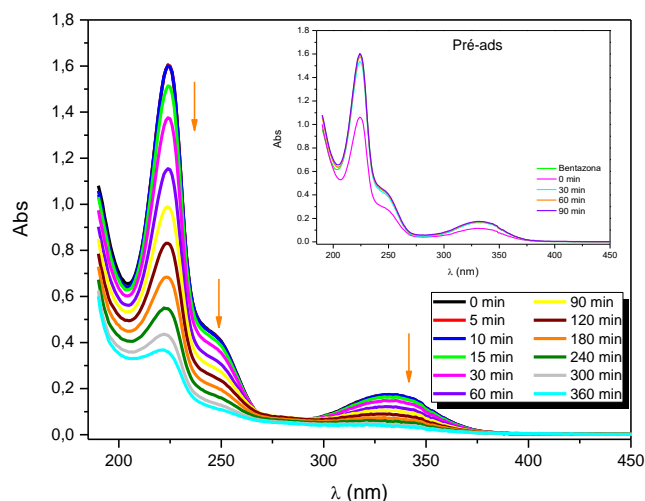


Figura 4.26 Espectros de absorção da solução aquosa de bentazona 5.0×10^{-5} M fotolisada ao longo do tempo com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2/Co calcinado a 500°C e inserido, os espectros durante a pré-adsorção.

Da análise de todos os espectros verifica-se que apenas os catalisadores TiO_2 P25 e TiO_2 M apresentam a formação de uma banda nova próxima de 201 nm embora com o TiO_2 P25 a sua formação comece a um tempo de irradiação menor e atinja valores de absorvância maiores.

4.3.4 Estudo da cinética da fotodegradação da bentazona por UV-vis e HPLC/DAD

A cinética das reações químicas consiste num dos meios de avaliar a eficiência de fotocatalisadores utilizados na degradação de compostos orgânicos. Em geral, a cinética estuda as velocidades das reações químicas e leva à determinação das constantes cinéticas que se torna uma abordagem importante, uma vez que se conseguem obter informações úteis relativas às propriedades fotocatalíticas de diferentes semicondutores, permitindo efetuar um estudo comparativo.

Neste trabalho a cinética de degradação da bentazona foi seguida por espectroscopia UV-vis e HPLC-DAD, procurando-se avaliar a eficiência do processo fotocatalítico.

Analisando os dados obtidos por HPLC-DAD, Figura 4.27, pode-se verificar que as curvas de degradação fotoquímica obtidas ajustam-se a uma curva monoexponencial para os diferentes

catalisadores e fotólise direta a 254 nm e a um ajuste linear ($r^2=0,997$) para a fotólise direta a 365 nm, o que sugere uma cinética de pseudo-primeira ordem e de ordem zero, respectivamente.

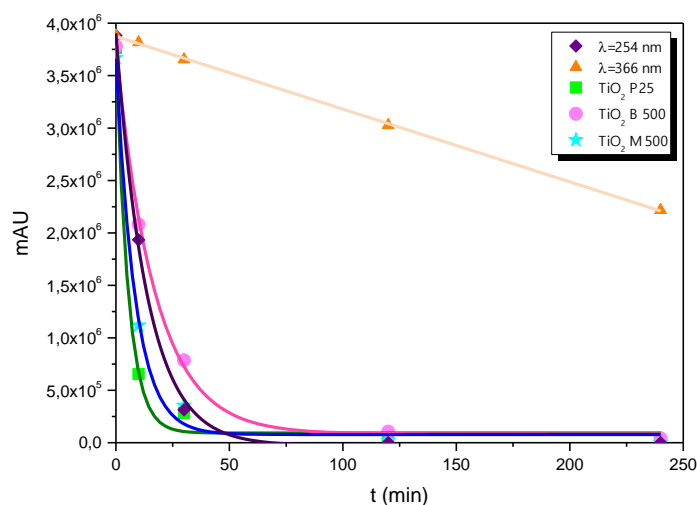


Figura 4.27 Evolução da concentração da bentazona ($\lambda=224,5$ nm) ao longo do tempo na presença dos diferentes catalisadores e na sua ausência, determinado por HPLC-DAD.

Na Figura 4.28, encontram-se os espectros de absorção ao longo do tempo de todos os catalisadores utilizados na fotodegradação da bentazona determinados por UV-vis. Analisando a figura verifica-se que o catalisador que apresenta menor desempenho é o Co/TiO₂ 500. Os catalisadores que têm melhores desempenhos são o TiO₂ P25, o TiO₂ M500 e o TiO₂ B500. Todas as reações de fotodegradação obtidas utilizando catalisadores seguem curva monoexponencial, o que sugere que o processo de tratamento aplicado conduz a reações de degradação que seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem.

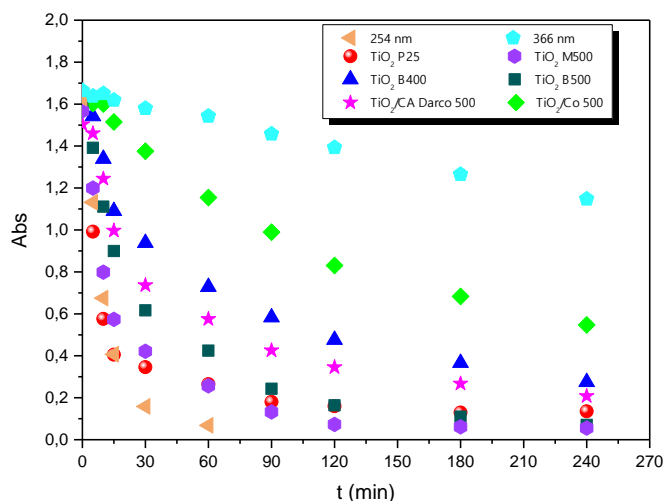


Figura 4.28 Evolução da concentração da bentazona ($\lambda=224,5$ nm) ao longo do tempo na presença dos diferentes catalisadores, determinado por UV-vis.

Na Tabela 4.1 encontram-se sumarizados os valores das constantes cinéticas e percentagens de degradação obtidos por UV-vis e HPLC-DAD ao fim de 240 min. Analisando os dados verifica-se que a fotólise a 254 nm e os catalisadores TiO₂ P25 e TiO₂ M500 conseguem degradar totalmente a bentazona.

O catalisador TiO₂ B apresenta uma menor constante cinética o que faz com que este seja mais lento e conseqüentemente uma menor percentagem de degradação, ao comparar com os restantes catalisadores.

Quando se utiliza radiação a 365 nm e fotólise direta, verifica-se que este processo é muito lento e obtém-se uma percentagem de degradação baixa, isto deve-se ao facto de o composto apenas absorver um pouco desta radiação.

Dos dados obtidos verifica-se que o catalisador TiO₂ M apesar de ter uma constante cinética menor que o TiO₂ P25 é tão bom como este, uma vez que ao fim do mesmo tempo apresentam a mesma percentagem de degradação.

As análises de TOC demonstram que o catalisador que mais consegue fazer com que a bentazona mineralize é o TiO₂/CA Darco e o TiO₂ P25 e o que menos mineraliza é TiO₂/Co.

Tabela 4.1 Valores da constante cinética (k), percentagem de degradação obtidos por UV-vis e HPLC-DAD e percentagem de mineralização obtidos para os diferentes catalisadores para t=240 min.

Catalisador	T _c (°C)	λ _{máx}	UV-Vis		HPL-DAD		(%) Mineralização
			k (min ⁻¹)	% deg	k (min ⁻¹)	% deg	
		254	9,2x10 ⁻²	96	7,3x10 ⁻²	100	95
		366	2,1x10 ⁻³	45	7,2x10 ⁻⁴	42,8	23
TiO₂ P25		366	1,2x10 ⁻¹	92	1,9x10 ⁻¹	99,5	84
TiO₂ B	400	366	2,1x10 ⁻²	83			
	500	366	3,5x10 ⁻²	96	5,8x10 ⁻²	98,9	74
TiO₂ M	500	366	6,6x10 ⁻²	97	1,2x10 ⁻¹	99,5	75
TiO₂/CA Darco	500	366	2,9x10 ⁻²	87			86
TiO₂/Co	500	366	7,1x10 ⁻³	66			34

4.6 Identificação dos fotoprodutos por LC-MS

Os produtos de fotodegradação da bentazona foram identificados por LC-MS no modo *eletrospray* negativo. Na Figura 4.29 encontram-se os cromatogramas de *single ion* (SI) da bentazona antes e após irradiação durante 60 min na presença de 1,0 g.L⁻¹ de TiO₂ B500. Analisando o cromatograma podemos verificar que o sinal da bentazona aparece para um t_r= 8,40 min e que após 60 min de fotólise praticamente não existe bentazona, uma vez que a intensidade do sinal é muito menor.

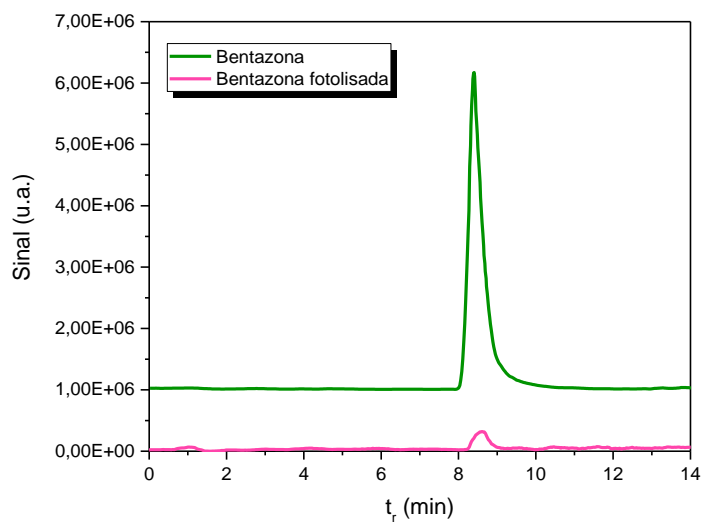


Figura 4.29 Traços de *single ion* (m/z 239) obtidos para a bentazona em modo negativo, antes e após 60 min de irradiação.

Por ESI-MS², Figura 4.30 obteve-se a fragmentação do sinal observado a m/z 239 (bentazona). A principal via de fragmentação envolve a libertação de 42 Da que corresponde à saída do grupo isopropil (C_3H_6), obtendo-se o fragmento com m/z 197. O fragmento com m/z 175 deve-se à dessulfonação da bentazona, Figura 4.31.

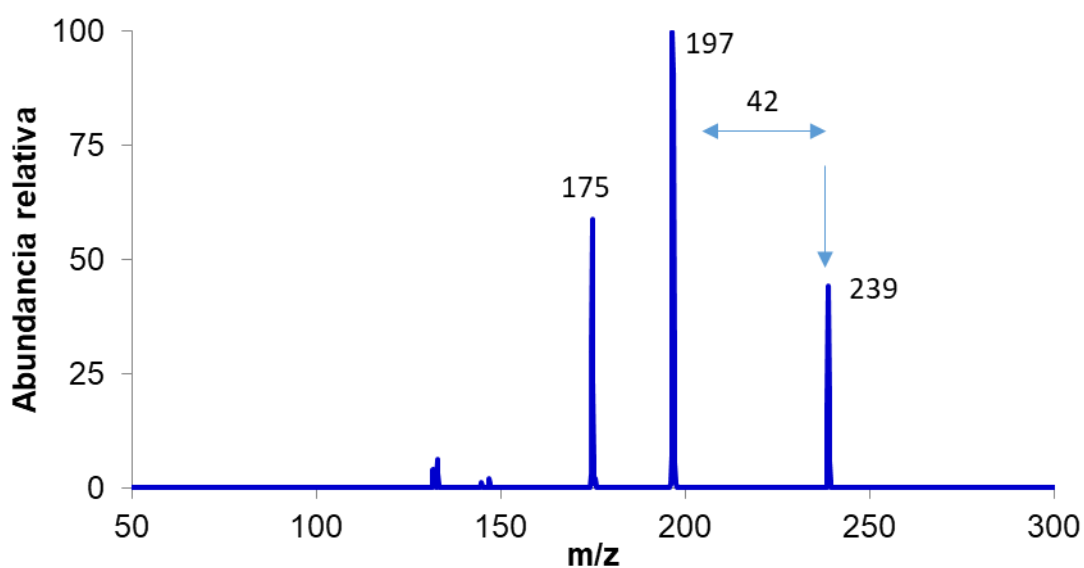


Figura 4.30 Espectro de fragmentação da bentazona, a seta indica o pico fragmentado.

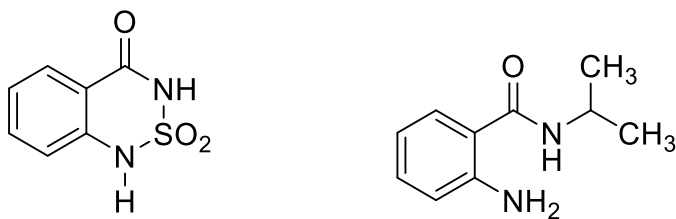


Figura 4.31 Produtos correspondentes aos íons m/z 197 e m/z 175 observados após irradiação da bentazona.

Na tentativa de detetar fotoprodutos de bentazona hidroxilada, fez-se a pesquisa para m/z 255. Na Figura 4.32 encontra-se o cromatograma de *single ion* (SI) obtido para m/z 255 em modo negativo, para uma amostra fotolisada durante 60 min com TiO_2 B500 e verifica-se que este apresenta dois picos a $t_r = 5.97$ min e $t_r = 6.63$ min, indicando a hidroxilação da bentazona em posições diferentes, no grupo isopropil e no anel benzénico, Figura 4.33, como observado por outros autores [246, 248, 251, 252, 255, 258, 263].

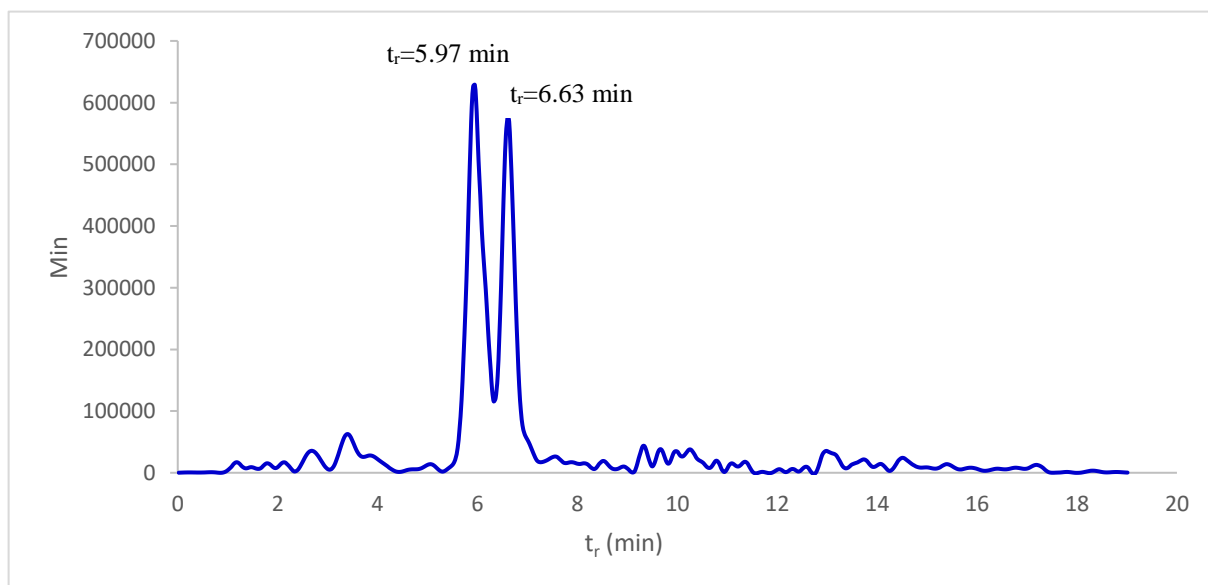


Figura 4.32 Traço de *single ion* obtido a m/z 255, modo negativo para a amostra fotolisada com TiO_2 B500 irradiada 60 min.

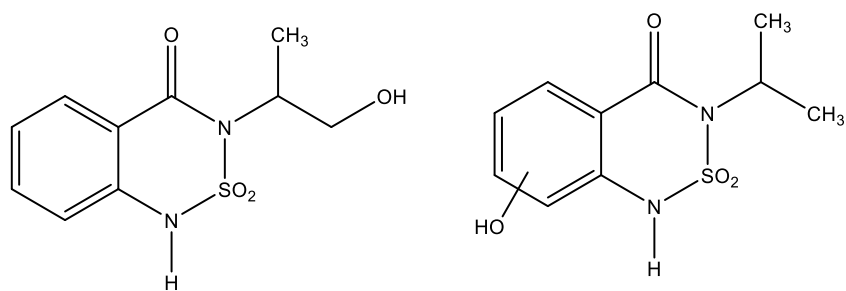


Figura 4.33 Produtos correspondentes aos íões m/z 255 observados após irradiação da bentazona que são a OH-bentazona.

4.7 Conclusão

A presença de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas representa claramente um desafio ambiental, particularmente devido aos efeitos desconhecidos sobre a saúde dos seres humanos e evidência inadequada do impacto nos organismos aquáticos.

Neste trabalho foi estudada a atividade fotocatalítica dos catalisadores de TiO_2 sintetizados na degradação da bentazona.

A bentazona degrada de um modo direto com radiação de comprimento de onda igual a 254 nm, obtendo-se uma degradação de aproximadamente 96% ao fim de 60 min enquanto que com luz a comprimento de onda igual a 365 nm, degrada muito lentamente, ou seja, são necessários 360 min para que seja degradado 45% do pesticida, isto explica-se pelo facto de este pesticida absorver pouca luz nesta região do espectro.

Realizou-se o estudo da influência da quantidade de catalisador na percentagem de degradação concluindo-se que para quantidades de TiO_2 superiores a $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ começa a verificar-se o efeito de filtro interno e de dispersão de radiação provocada pela existência de uma quantidade excessiva de catalisador, e abaixo desta quantidade a eficiência é menor, logo a quantidade ótima de catalisador é de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

O catalisador TiO_2 M500 foi o que obteve melhor desempenho seguindo-se o TiO_2 B500, desempenho esse muito semelhante ao do catalisador comercial.

O TiO_2 B calcinado a 500°C tem melhor desempenho que o calcinado a 400°C .

O catalisador com carvão ativado comparado com os catalisadores em que se incorporou metais é o que apresenta uma maior eficiência fotocatalítica.

De todos os catalisadores sintetizados o que apresenta pior resultado é o TiO_2/Co 500. O facto de o TiO_2/Co ser o pior deve-se a ele ter transições localizadas o que favorece a recombinação e^-/h^+ .

Estudos da cinética da fotólise da bentazona com luz a 245 nm e 365 nm foram seguidos por UV-vis e HPLC-DAD verificando-se que no caso da irradiação a 254 nm esta segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, mas no caso da irradiação com 365 nm segue uma cinética de ordem zero.

A cinética de fotodegradação da bentazona com TiO_2 P25, TiO_2 B500 e TiO_2 M500 foi seguida por HPLC-DAD, e verificou-se seguirem um comportamento de pseudo-primeira ordem.

As restantes cinéticas foram seguidas por UV-vis em que as curvas de degradação fotoquímica obtidas ajustam-se a uma curva monoexponencial.

Os resultados de TOC indicam que a bentazona fotolisada com o catalisador TiO₂/CA Darco é o que apresenta maior percentagem de mineralização, comparável a TiO₂ P25.

Análises para identificação de fotoprodutos (LC-MS) demonstram que apenas detetamos dois fotoproduto com m/z 255, que correspondem à hidroxilação da bentazona, que sugere a importância de reações do radical hidroxilo.

***Capítulo 5* Estudo da Fotodegradação do Alprazolam com
Nanopartículas de TiO₂ Sintetizadas**

5.1 Introdução

O alprazolam (ALP) é um psicofármaco pertence ao grupo químico das benzodiazepinas, Figura 5.1.

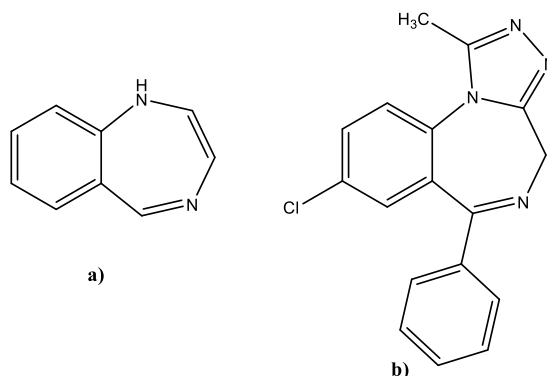


Figura 5.1 Estrutura das **a)** benzodiazepinas (1H-benzo-1,4-diazepina) e do **b)** alprazolam.

As benzodiazepinas (BZD), também designadas por tranquilizantes e ansiolíticos, foram introduzidas na prática clínica nos anos 60. Atuam ao nível do sistema nervoso central, produzindo efeitos ansiolíticos, sedativos e hipnóticos, normalmente prescritas para o tratamento de uma variedade de distúrbios clínicos, incluindo ansiedade, insónia, convulsões, distúrbios de pânico e dependência do álcool. Para além destas aplicações terapêuticas, as benzodiazepinas são também utilizadas como relaxantes musculares, antiepiléticos, pré-anestésicos [264].

Entre todas as classes de agentes terapêuticos, os psicofármacos que compreendem sobretudo ansiolíticos, antidepressivos, sedativos e hipnóticos, estão entre os medicamentos mais frequentemente prescritos. De acordo com as estatísticas do medicamento publicadas pelo INFARMED, em Portugal só no ano 2009, catorze das substâncias ativas mais prescritas pertencem ao grupo farmacoterapêutico das drogas psíquicas, com especial relevância para as benzodiazepinas. Entre os anos 2000 e 2009, o consumo de psicofármacos no sistema nacional de saúde aumentou 52%, sendo Portalegre, Évora e Coimbra os distritos onde se observou um maior consumo de psicofármacos por habitante [265, 266].

As substâncias farmacologicamente ativas mais conhecidas são diazepam (Valium), alprazolam (Xanax ou Unilan), bromazepam (Lexotan), lorazepam (Lorenin, Ansilor e Lersedal), oxazepam (Serenal), nordazepam e temazepam (Normison) cujas estruturas químicas estão representadas na Figura 5.2.

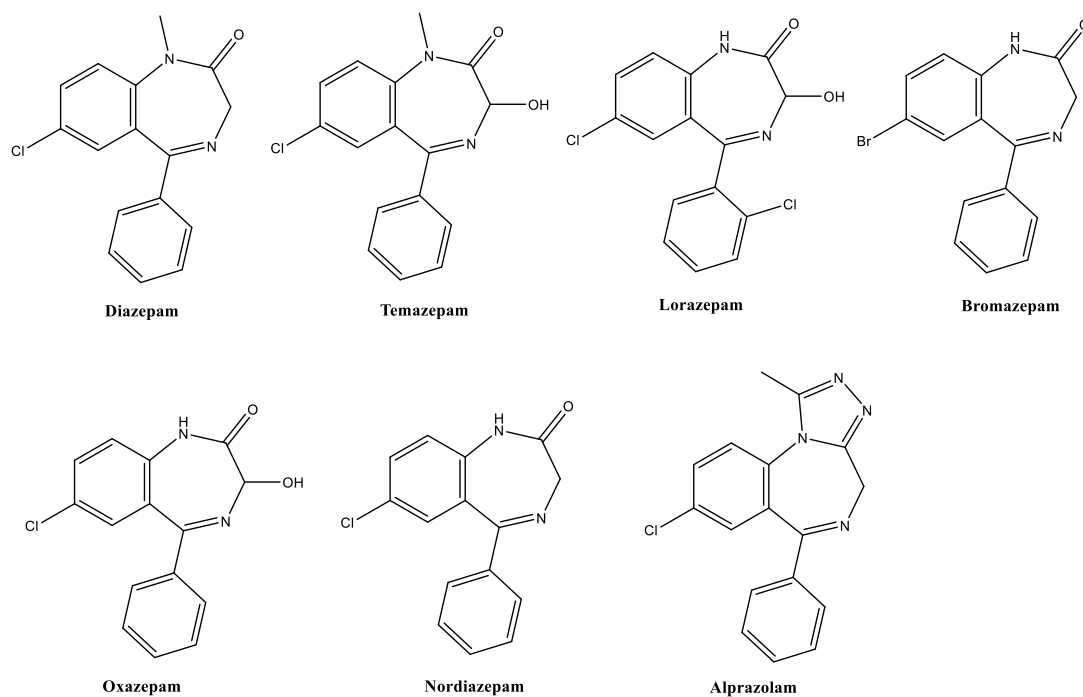


Figura 5.2 Estruturas químicas de algumas benzodiazepinas [267].

As BZD rapidamente substituíram os barbitúricos sendo atualmente os medicamentos mais consumidos em todo o mundo devido à facilidade de prescrição e à grande diversidade de indicações terapêuticas.

A *International Narcotics Control Board* revela que em 2011 as substâncias psicotrópicas mais produzidas foram o alprazolam e o diazepam e que juntas representam 63% do total da produção, Figura 5.3.

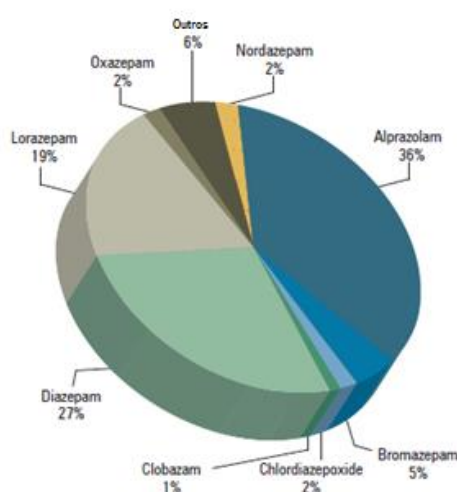


Figura 5.3 Produção de benzodiazepinas por substância ativa, 2011[268].

A Europa é o continente onde há a maior consumo de benzodiazepinas, sendo o alprazolam a substância ativa responsável pelas elevadas taxas. O consumo global, que tinha uma média de 4.8 bilhões S-DDD (doses diárias definidas para estatística) entre 2000 a 2005, atingiu uma média de 8.5 bilhões S-DDD durante o período de 2009 a 2011. Os dados mais recentes são de 2011, e indicam que os países com maior consumo de alprazolam foram os E.U.A (2.2 bilhões S-DDD), Hungria (184 milhões S-DDD) e Portugal (119 milhões S-DDD) [268].

Ao nível europeu, Portugal é dos países que apresenta maiores índices de consumo de BZD, tendo no ano 2011 sido comercializadas um total de 56 milhões de embalagens deste grupo terapêutico [265]. Dentro do grupo das BZD, o alprazolam é a substância ativa que apresenta maior nível de consumo, seguida pelo lorazepam e pelo diazepam. Em 1995 o lorazepam ocupava a primeira posição, tendo sido substituído em 2000 pelo alprazolam, o qual continua com uma tendência crescente, Tabela 5.1, [264, 266]. Em 2012 o medicamento mais vendido foi um genérico do Xanax que contém o alprazolam como ingrediente ativo. O diazepam ocupa a terceira posição dos medicamentos mais vendidos em Portugal [269].

O consumo crescente de psicofármacos, em conjunto com o seu modo de ação, reforça a necessidade de avaliar os níveis de contaminação e compreender melhor o seu impacto ecológico.

Tabela 5.1 Evolução da utilização de benzodiazepinas em DHD (Dose Diária Definida por 1000 Habitantes) entre 1995 e 2009 adaptada de [264, 266].

Substância Ativa	Ano											
	95	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09
Alprazolam	10	15	18	20	21	21	23	24	25	27	27	29
Lorazepam	14	16	16	17	17	17	18	18	18	18	19	20
Diazepam	10	12	12	12	11	11	11	11	11	12	12	12
Loflazepato	2	4	4	4	3	4	5	5	5	6	5	5
Bromazepam	5	6	5	6	5	5	5	5	5	6	5	5
Mexazolam	2	3	3	3	3	3	3	3	4	4	4	5
Cloazolam	2	2	4	4	4	3	4	3	4	4	4	4
Brotizolam	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Clorazepato	3	3	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2

5.1.1 Propriedades físico-químicas do alprazolam

O alprazolam é uma benzodiazepina, com um sistema heteroaromático que apresenta um anel 1,2,4-triazol e um átomo de cloro, é denominado quimicamente por 8-cloro-1-metil-6-fenil-4H-[1,2,4]triazol[4,3-a][1,4]benzodiazepina. Os sistemas que apresentem um anel 1,2,4-triazol como o alprazolam têm uma importância considerável em química terapêutica, uma vez que exibem diversas atividades biológicas.

Dentro das propriedades físico-químicas mais importantes, pode-se destacar que o alprazolam apresenta-se sob a forma de cristais brancos, o qual é praticamente insolúvel em água, e solúvel em metanol ou etanol. A sua fórmula molecular é C₁₇H₁₃ClN₄, que corresponde a um peso molecular de 308,76 g.mol⁻¹. Tem um carácter ácido com valor de pKa de 2,4 [270]. Algumas das suas propriedades físico-químicas estão resumidas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Propriedades físico-químicas do Alprazolam [271].

Características	
Nome IUPAC	8-cloro-1-metil-6-fenil-4H-[1,2,4]triazol[4,3-a][1,4]benzodiazepina
Fórmula Química	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₄
Massa Molecular	308,76 g.mol ⁻¹
Estado Físico	Sólido
Densidade	1,369 g.cm ⁻³
Ponto de Fusão	230-231°C
Ponto de Ebulição	509°C a 796 mg Hg
Solubilidade em água	0,13 g.L ⁻¹ a 25°C (4,2x10 ⁻⁴ mol.dm ⁻³)
logK _{ow}	4,9
pKa	2,4
λ _{máx}	221,5 nm

5.1.2 Ocorrência e remoção de benzodiazepinas no meio ambiente

Quando se discutem os problemas ambientais e os riscos causados pelos fármacos, as benzodiazepinas estão entre as substâncias menos abordadas. Os psicofármacos só começaram a ser bem estudados nos últimos anos. Desta forma é claro que os dados existentes sobre a presença, efeitos ambientais, destino

e persistência destes compostos são escassos, mas sabe-se que podem criar problemas graves quando presentes nas águas [272, 273].

Ao longo da última década, apareceram vários estudos que relatam a ocorrência de benzodiazepinas em várias matrizes ambientais, águas de superfície, efluentes de ETAR's e água potável. A elevada persistência ambiental e o destino desses produtos farmacêuticos, bem como os seus produtos de degradação e a sua toxicidade para organismos não-alvo é de grande relevância e justifica-os como contaminantes ambientais emergentes [25, 272, 273].

Estudos efetuados anteriormente indicam que foram identificados e detetados em águas muitos produtos farmacêuticos pertencentes a esta classe terapêutica em concentrações na ordem dos $\mu\text{g.L}^{-1}$, sendo, no entanto, o diazepam a benzodiazepina mais estudada e mais frequentemente detetada. Este psicofármaco foi encontrado pela primeira vez no ambiente em 1981 por Waggot *et al.* [274], com concentrações superiores a $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ em efluentes de esgotos e, aproximadamente 10 ng.L^{-1} na água do rio Lee (Irlanda). Posteriormente vários estudos indicam a presença de diazepam em diferentes matrizes ambientais localizadas em diversas partes do mundo (Alemanha, Bélgica, Itália, Califórnia, Roménia), com concentrações entre $0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $1,18 \mu\text{g.L}^{-1}$ [64, 71, 163, 275, 276]

Em 2009 foi feita uma revisão por Calisto *et al.* [272] sobre a presença de fármacos psiquiátricos no meio ambiente.

Madureira *et al.* [25], em 2010, realizaram o primeiro estudo em Portugal sobre a monitorização de seis compostos farmacêuticos emergentes, o qual relata a ocorrência de diazepam ao longo do rio Douro com concentração máxima de $3,65 \text{ ng.L}^{-1}$.

O alprazolam, denominado quimicamente por 8-cloro-1-metil-6-fenil-4H-[1,2,4]triazol[4,3-a][1,4]benzodiazepina, é uma benzodiazepina pouco estudada e existem poucas referências a estudos relativos a este fármaco. Os primeiros estudos da ocorrência de alprazolam no meio ambiente remontam a 2002, quando este foi detetado em efluentes de ETAR's de Espanha, a uma concentração de 1 ng.L^{-1} [21].

Entre os anos 2008 e 2009 este psicofármaco foi encontrado em águas de torneira e bacias hidrográficas da Galiza [277]. Também em Espanha, Gracia-Lor *et al.* [278], em 2011, identificaram alprazolam presente em efluentes de ETAR's, em concentrações de 7 ng.L^{-1} .

Yuan *et al.* [279] por LC-MS/MS, quantificaram 22 fármacos psiquiátricos em efluentes de três estações de tratamento de águas, bem como em efluentes de dois hospitais psiquiátricos, na China. Os efluentes analisados são sujeitos ao tratamento primário e a tratamentos biológicos, entre os quais processos anóxicos, aeróbios e anaeróbios. Neste estudo observaram a presença de fármacos

psiquiátricos em concentrações mais elevadas nos efluentes dos hospitais, na ordem das microgramas, do que nos efluentes das estações de tratamento municipais, na ordem das nanogramas.

Dos 22 produtos farmacêuticos, 21 deles tiveram baixas eficiências de remoção durante o tratamento primário, sendo o tratamento secundário responsável pela remoção da maior parte dos fármacos. Contudo, a maioria dos compostos mostrou ser resistente à degradação. O alprazolam não foi detetado em nenhum efluente das ETAR's municipais, mas estava presente em efluentes dos hospitais psiquiátricos.

O estudo da degradação de benzodiazepinas em água tem sido feito por vários autores [273, 280-288], o que será descrito seguidamente.

Nudelman *et al.* em 2002 [280, 281] usaram um método de fluorescência, HPLC-DAD e RMN para detetar e identificar os produtos de degradação de alprazolam após exposição à fotólise UVA-UVB de uma solução aquosa de alprazolam de concentração 3×10^{-3} mol.dm⁻³. Os principais produtos de fotodegradação identificados foram o 5-cloro [5-metil-4H-1,2,4-triazol-4-il] benzofenona, 1-metil-6-fenil-4H-s-triazol- [4,3 -][1,4] benzodiazepinona (8H-alprazolam), e triazoloaminoquinoleína, Figura 5.4. Outro estudo efetuado verificando que alterações no pH mostrou que a fotolabilidade aumenta à medida que o pH diminui; a pH 9.0 não ocorre fotodegradação daí os estudos de degradação fotoquímica de alprazolam serem realizados em meio ácido. A velocidade de reação foi seguida por um método fluorométrico especialmente desenvolvido para estudar a estabilidade dos comprimidos de alprazolam sob a eficiência fotoquímica. Três fotoprodutos foram identificados por fluorescência e HPLC-DAD, 5-cloro- (5-metil-4H-1,2,4-triazol-4-ilo) benzofenona, triazoloaminoquinoleína e 8H-alprazolam com os dois últimos a exibirem forte fluorescência.

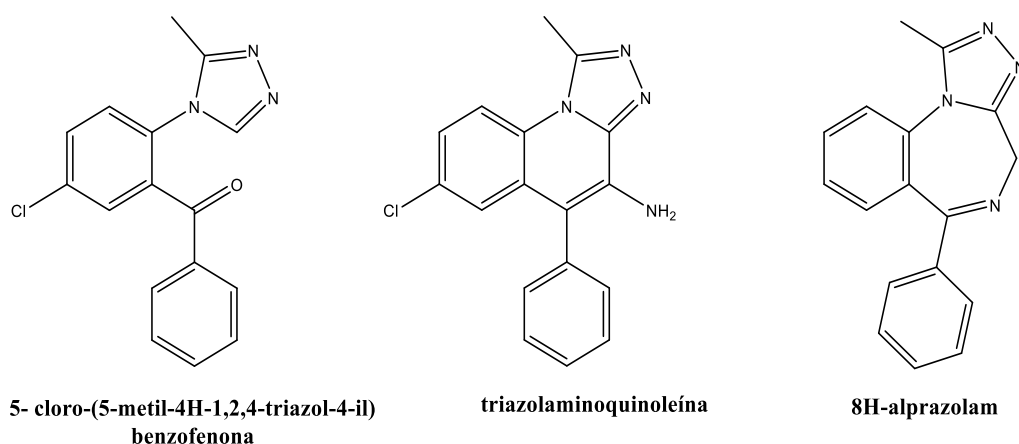


Figura 5.4 Estruturas dos fotoprodutos identificados por Nudelman *et al.* [280, 281].

Calisto *et al.* [283], em 2011 estudaram a fotodegradação direta e indireta de quatro benzodiazepinas (alprazolam, diazepam, lorazepam e oxazepam). As benzodiazepinas foram irradiadas com luz solar simulada, na presença e ausência de diferentes frações de substâncias húmicas. O lorazepam mostrou ser rapidamente degradado pela luz solar, ao contrário de oxazepam, diazepam e alprazolam que são altamente resistentes, sendo o tempo de meia vida do alprazolam equivalente a 228 dias de verão. Apesar destes compostos apresentarem estruturas muito semelhantes, o alprazolam mostrou ser o mais resistente à fotodegradação direta. No geral, os resultados deste estudo destacam que a fotodegradação em ambiente natural não é suficiente para evitar a acumulação destes produtos farmacêuticos no meio aquático. Foram identificados por HPLC-MS, os fotoprodutos de degradação, obtendo-se dois para o alprazolam um com $m/z=298$ (5-cloro [5-metil-4H-1,2,4-triazol-4-il] benzofenona) que já havia sido identificado por Nudelman *et al.* [280, 281] e outro com $m/z=300$ (7-cloro-5-fenil-3,3a,4,5-tetra-hidro-[1,2,4] triazol[4,3-a]quinoleína-4-ol), Figura 5.5.

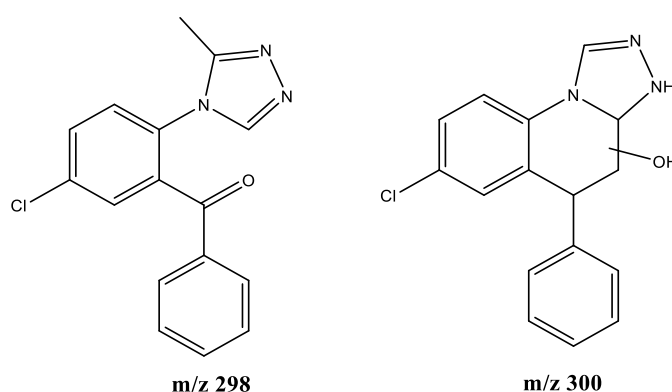


Figura 5.5 Estruturas dos fotoprodutos do alprazolam identificados por Calisto *et al.* [283].

Em 2012 foi publicado um estudo realizado por Hey *et al.* [285] que combina o processo de oxidação, aplicando várias concentrações de ClO₂, com um tratamento biológico. Foram recolhidas amostras de efluentes tratados biologicamente a partir de duas estações de tratamento de águas residuais na Suécia, as quais foram enriquecidas com vários princípios ativos (APIs) de diferentes classes terapêuticas, nomeadamente analgésicos, esteroides, antibióticos, antidepressivos, ansiolíticos entre outros. A partir dessas amostras estudou-se a remoção dos compostos farmacêuticos aplicando várias concentrações de dióxido de cloro. Cerca de um terço dos APIs testados resistiram à degradação mesmo com a dose mais alta de ClO₂ (20 mg.L⁻¹) incluindo o alprazolam, enquanto outros foram reduzidos em mais de 90% com níveis mais baixos de ClO₂ (0,5 mg.L⁻¹).

Ostadhadi-Dehkordi *et al.* [286] também em 2012, investigaram a capacidade da enzima lacase para degradar algumas benzodiazepinas, incluindo o alprazolam. A lacase é uma enzima que catalisa a oxidação de um grande número de compostos aromáticos. Contudo este estudo indica que ao fim de 48h de tratamento a percentagem de remoção de alprazolam foi apenas de 46%. Quando se adiciona mediadores da enzima, principalmente o 1-hidroxibenzotriazol (HBT) a percentagem de degradação de alprazolam aumenta, sendo de 88%.

Kosjek *et al.* [273] através dos seus estudos verificam a presença das benzodiazepinas diazepam, lorazepam e oxazepam em amostras de efluentes de hospitais, água do rio e efluentes de ETAR's da Eslovénia. Nesse estudo mostram que o tratamento biológico em condições anóxicas e aeróbias não é suficiente para a remoção completa destes fármacos, uma vez que a percentagem de degradação varia entre os 16 e os 83%, consoante o fármaco. Ao aplicarem um tratamento físico-químico após o tratamento biológico, nomeadamente o processo de adsorção em carvão ativado, a eficiência de remoção melhora.

Dada a limitada degradação do alprazolam nos sistemas apresentados o interesse começa a ser focado no potencial dos semicondutores inorgânicos, tais como o TiO₂ que têm mostrado ser excelentes fotocatalisadores para a degradação de uma variedade de poluentes [97, 289].

Sousa *et al.* [287], em 2012 estudou a fotodegradação da benzodiazepina lorazepam numa ETAR municipal contendo outros contaminantes, incluindo o alprazolam, com TiO₂ Degussa e luz solar. Para as experiências de fotocatalise, os autores usaram CPCs – (*compound parabolic collectors*) projetados para aplicações catalíticas utilizando luz solar. Os autores reportam que este método mostrou ser eficiente na remoção de lorazepam, com 59% de mineralização obtida no final da reação, bem como para a maioria dos fármacos presentes no efluente da ETAR. Relativamente ao alprazolam a sua concentração diminuiu 155 ng.L⁻¹ (~63%) em relação à concentração inicial que era de 244 ng.L⁻¹.

Os autores também realizam testes de toxicidade aguda dos compostos e dos fotoprodutos com base na inibição da bioluminescência da bactéria marinha *Vibrio fischeri* por meio do sistema de ToxAlert 100 da Merck. Os ensaios de toxicidade aguda revelaram que apesar de o efluente inicial em si não apresentar toxicidade significativa, esta também não aumentou durante o processo fotocatalítico. Assim a possibilidade de formação de produtos ou metabolitos mais tóxicos é rejeitada.

Na literatura existe ainda outro estudo, do mesmo ano, em que aplicam o processo foto-Fenton em meio heterogéneo para a eliminação de benzodiazepinas presentes em águas da torneira, sugerindo que este é um método eficiente alcançando um máximo de mineralização de 71%, no entanto os autores não testaram este método com alprazolam [284].

Muito recentemente, Tomić *et al.* [288] estudaram a influência da composição e morfologia de pós de brokite (uma das formas do TiO₂) na eficiência fotocatalítica na remoção de alprazolam sob irradiação de luz numa gama do UV, $\lambda=304-365$ nm. Duas séries de pós nanocristalinos tipo brokite foram sintetizados usando uma combinação do método sol-gel com o método hidrotérmico usando o TiCl₄ como precursor, variando a temperatura e o tempo de reação. Os pós ricos em brokite, sintetizados a 200°C, mostraram alta eficiência fotocatalítica, enquanto os pós predominantemente de titanato de sódio, obtidos a temperaturas mais baixas (120 e 160°C), foram quase inativos fotocataliticamente na degradação de alprazolam. Com o catalisador brokite pura a remoção foi de 98% de alprazolam nos primeiros 30 min de reação fotocatalítica comparável ao TiO₂ Degussa P25. Não foram referidos resultados de mineralização e identificação de produtos.

Uma vez que tanto quanto sabemos, apenas existem dois estudos da fotodegradação de alprazolam com nanopartículas de TiO₂ [287, 288], este fármaco foi escolhido para o estudo da degradação fotocatalítica com catalisadores de TiO₂.

Assim neste trabalho irão ser apresentados resultados da fotocatalise com vários catalisadores de titânio sintetizados pelo método sol-gel, identificação dos produtos de degradação, grau de mineralização e cinética de reação. A comparação dos resultados obtidos com TiO₂ P25 é efetuada.

5.2 Resultados e Discussão

5.2.1 Determinação do coeficiente de absorção molar

O alprazolam em solução aquosa foi estudado por espectroscopia de absorção UV-vis, cujo espectro representado na Figura 5.6 mostra absorção máxima a 221,5 nm, uma banda de menor intensidade a 250 nm e ausência de absorção a partir de 325 nm, essas bandas provavelmente serão predominantemente devido às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, embora alguma contribuição da transferência de carga não possa ser excluída.

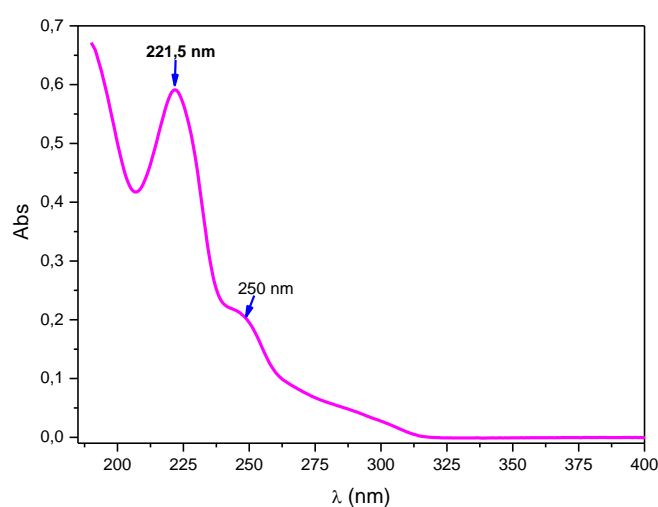


Figura 5.6 Espectro de absorção UV-vis da solução aquosa do alprazolam $1,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³.

O coeficiente de absorção molar (ϵ) de alprazolam foi determinado no seu máximo de absorção ($\lambda=221,5$ nm) usando a lei de Beer-Lambert para medidas de absorvância em função de concentração.

Para a determinação do coeficiente de absorção molar foram preparadas três soluções stock de diferentes concentrações $1,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³, $2,25 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ e $3,75 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. A partir destas obteve-se por diluição seis soluções aquosas de concentrações diferentes (Tabela 0.2, anexo III) e foi traçado o gráfico correspondente, representado na Figura 5.7.

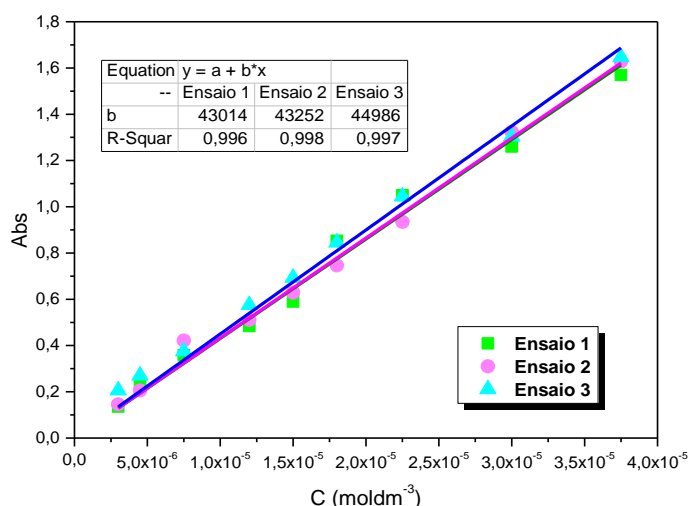


Figura 5.7 Representação gráfica da absorvância em função da concentração do alprazolam, $\lambda=221,5$ nm.

Analisando o gráfico representado na Figura 5.7, pode-se verificar que existe uma boa linearidade entre a absorção e a concentração do alprazolam. Dos resultados obtidos através do traçado do gráfico retirou-se o valor do ϵ pela média do declive das retas. Assim o alprazolam ao comprimento de onda de 221,5 nm tem um coeficiente de absorção molar de $\epsilon=43750 \pm 820 \text{ dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ em boa concordância com a literatura que refere o valor de $\epsilon \approx 40000 \text{ dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ [283].

5.2.2 Fotodegradação direta do alprazolam

A degradação do alprazolam foi estudada por fotólise direta na presença de radiação ultravioleta a $\lambda_{\text{máx}}=254$ nm e a $\lambda_{\text{máx}}=365$ nm, de forma a ser possível obter informação sobre a degradação em condições que simulam o ambiente natural.

5.2.2.1 Fotodegradação direta do alprazolam a 254 nm

Para este estudo um volume de 300 mL de uma solução de alprazolam de concentração $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ foi sujeita a radiação de comprimento de onda de 254 nm durante 180 min.

A degradação do fármaco é confirmada pela observação dos espectros de absorção UV-vis obtidos para vários tempos de irradiação, os quais se encontram ilustrados na Figura 5.8. Analisando os espectros de absorção observa-se a diminuição das bandas características do alprazolam (221,5 nm e 250 nm), verificando-se no final do período de irradiação o desaparecimento praticamente total das bandas de absorção.

Ao fim de 90 min de fotólise obtém-se uma percentagem de degradação de 37%, enquanto que após 180 min de irradiação a percentagem de degradação do alprazolam determinada por UV-vis foi de 90%, indicando que a radiação UVC (luz germicida) é eficaz na degradação do alprazolam. No entanto, para a irradiação solar, esta região UVC é quase completamente absorvida por O₂ e O₃ presentes na atmosfera superior e não atinge a superfície da terra.

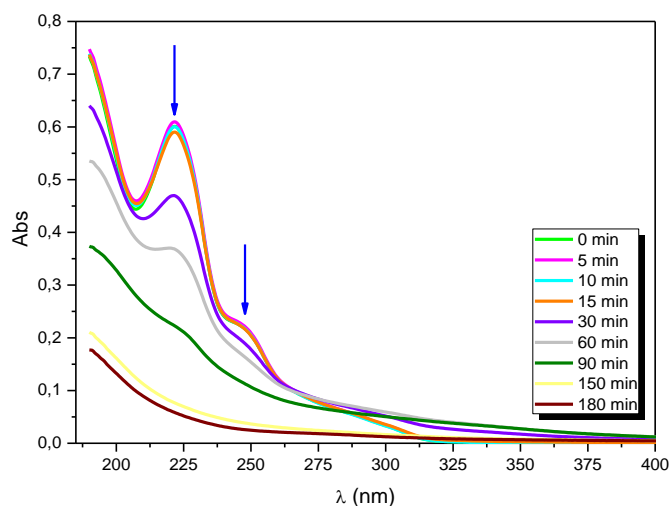


Figura 5.8 Espectros de absorção da solução aquosa de alprazolam $1,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ fotolisada a 254 nm.

A cinética de fototransformação do alprazolam também foi estudada e é representada na Figura 5.9, verificando-se uma constante de velocidade de aproximadamente $7,1 (\pm 0,77) \times 10^{-3}$ min⁻¹.

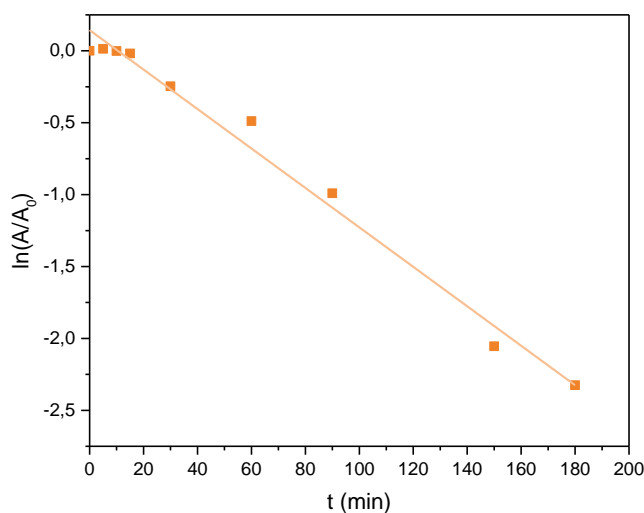


Figura 5.9 Cinética da degradação da solução aquosa do alprazolam $1,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³, $\lambda=221,5$ nm, fotolisada a 254 nm.

5.2.2.2 Tentativa de fotodegradação direta do alprazolam a 365 nm

Foi realizado o estudo do efeito de fotólise de uma solução de alprazolam de concentração $1,5 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³ com radiação $\lambda_{\text{máx}}=365$ nm na ausência de catalisador. A radiação a este comprimento de onda foi conseguida pela utilização de uma lâmpada de mercúrio de média pressão TQ 150 utilizando uma manga de vidro.

Como se pode verificar pelos espectros apresentados na Figura 5.10 ao fim de 60 min de irradiação não se observa qualquer alteração da intensidade das bandas características do alprazolam. Isto significa que este composto não é degradado com luz a este comprimento de onda, o que já era esperado uma vez que não absorve radiação a partir dos 325 nm.

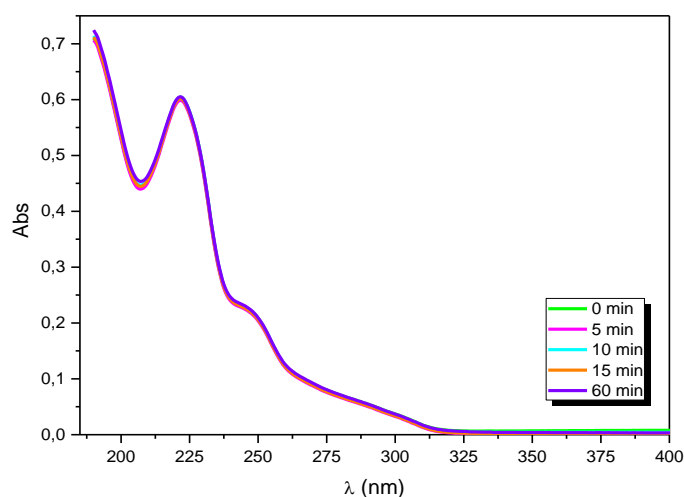


Figura 5.10 Espectros de absorção da solução aquosa de alprazolam $1,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ fotolisada a 365 nm.

5.2.3 Degradação fotocatalítica do alprazolam na presença de catalisadores de TiO₂

A capacidade de degradação da radiação a 365 nm pode ser aumentada através da sua utilização em processos de oxidação catalítica mediada por materiais semicondutores, nomeadamente o dióxido de titânio.

O processo fotocatalítico heterogêneo é iniciado por ação da irradiação do TiO₂ com luz ultravioleta, uma vez que este catalisador absorve luz a comprimentos de onda inferiores a 400 nm, o que pode conduzir à formação de espécies com elevado poder de oxidação, tais como radicais HO[•], através do mecanismo de produção do par e⁻/h⁺.

Para este estudo foram testados os catalisadores TiO₂ B400, TiO₂ B500, o TiO₂ M500 e o catalisador comercial TiO₂ P25 para comparação.

Uma das etapas iniciais do processo consiste na adsorção das espécies no catalisador. Assim, para todas as experiências de fotocatalise realizadas, a pré-adsorção do catalisador TiO₂ na ausência de luz foi seguida por UV-vis durante 90 min, o tempo necessário para se atingir o equilíbrio.

Para a obtenção de resultados significativos, em fotocatalise heterogênea, torna-se necessário otimizar o processo, ajustando todas as condições tais como a quantidade de catalisador, concentração de

substrato, pH, etc. Para isso foi avaliado o efeito da quantidade de TiO₂ (TiO₂ B500, TiO₂ M500 e TiO₂ P25) e o efeito da concentração de alprazolam a pH=6,0.

5.2.3.1 Efeitos da quantidade de TiO₂ na fotocatalise

Como as reações fotocatalíticas ocorrem na superfície do catalisador, um dos parâmetros que influencia a cinética da reação é a quantidade de catalisador presente em suspensão. Assim foi realizado um estudo sobre o efeito da quantidade de catalisador sobre a eficiência de degradação, variando a quantidade de catalisador de 0,25 g.L⁻¹ a 1,0 g.L⁻¹, a fim de determinar qual a quantidade ótima de catalisador a utilizar. A concentração inicial de alprazolam foi mantida constante durante estes ensaios (1,5x10⁻⁵ mol.dm⁻³).

As Figuras 5.11 a 5.13 mostram a influência da quantidade de TiO₂ B500 e TiO₂ M500, e TiO₂ P25, respectivamente, na percentagem de degradação do alprazolam, determinada ao comprimento de onda máximo, $\lambda=221,5$ nm. Em todos os casos pode-se observar um crescimento inicial na velocidade de degradação com o aumento da quantidade de catalisador, o que é mais evidente na fotocatalise com TiO₂ B500 e TiO₂ M500, do que com TiO₂ P25, o que pode ser explicado pelo aumento na quantidade de centros ativos disponíveis para a adsorção do fármaco e consequente reação de degradação. No entanto, esse aumento é pouco significativo quando se varia a concentração de catalisador de 0,5 g.L⁻¹ para 1,0 g.L⁻¹, devido ao efeito de filtro interno e de dispersão da radiação provocado pela existência de uma quantidade excessiva de catalisador. Para uma concentração de catalisador de 1,0 g.L⁻¹ começa a verificar-se o efeito filtro interno, o que demonstra que grandes quantidades de catalisador não são necessárias. Deste modo, a quantidade ótima de TiO₂ para a degradação do alprazolam foi considerada de 0,5 g.L⁻¹.

Verifica-se que após 120 min de fotólise com os vários catalisadores a degradação é semelhante, no entanto a velocidade de degradação inicial é mais rápida com o catalisador TiO₂ P25, o que sugere a importância do tamanho e morfologia das partículas na fotodegradação.

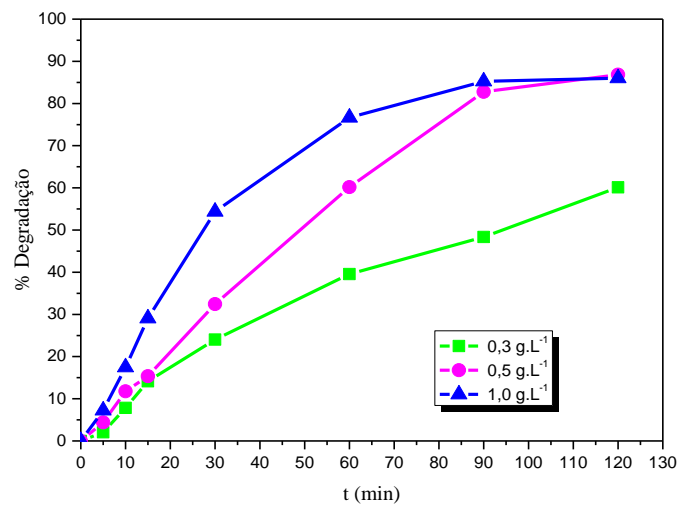


Figura 5.11 Fotodegradação do alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ com diferentes quantidades de TiO_2 B500.

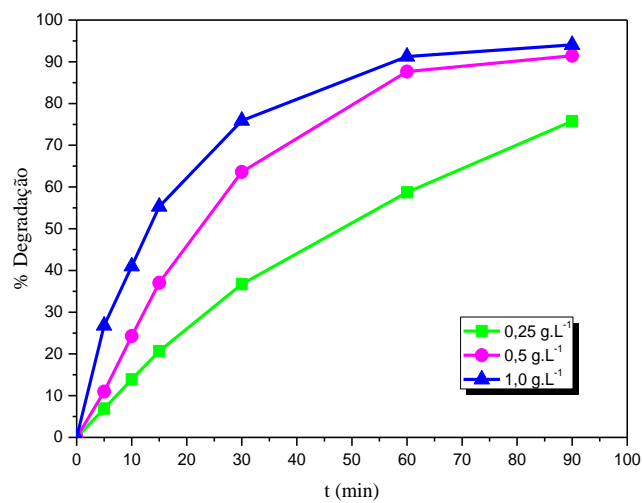


Figura 5.12 Fotodegradação do alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ com diferentes quantidades de TiO_2 M500.

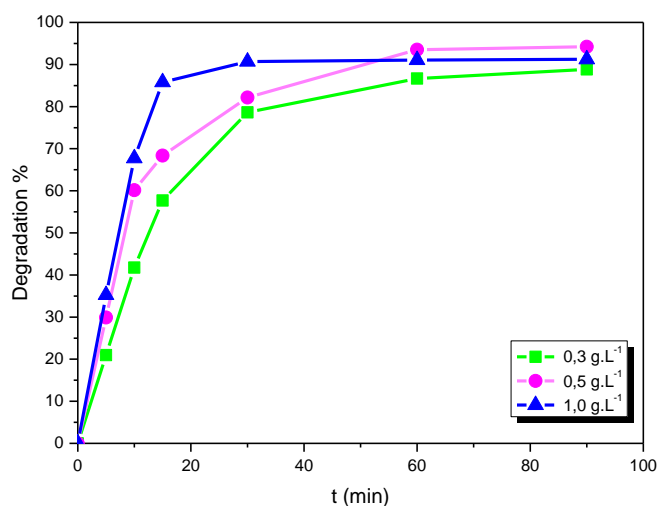


Figura 5.13 Fotodegradação do alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ com diferentes quantidades de TiO₂ P25.

5.2.3.2 Efeito da concentração de alprazolam usando como catalisador TiO₂ B500

O efeito da concentração inicial de alprazolam na porcentagem de degradação foi estudado, variando-se a sua concentração de $1,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $3,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ e mantendo-se constante a quantidade de TiO₂ B500 em $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, Figura 5.14.

Os resultados referentes a este estudo, Figura 5.14, mostram que para concentrações mais elevadas de alprazolam ($3,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a porcentagem de degradação é menor quando comparada com a fotodegradação de uma solução cerca de duas vezes mais diluída ($1,6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) e para soluções de concentração ainda menor ($1,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Conclui-se assim que a concentração ótima de substrato (alprazolam) a ser degradado para a quantidade de catalisador de $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ é de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a pH=6,0.

Para a solução mais concentrada de alprazolam é possível remover cerca de 64% da concentração inicial do fármaco após 2 horas de irradiação, sendo necessárias 4 horas para remover 87%, porcentagem que é conseguida ao fim de 2 horas para uma solução $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

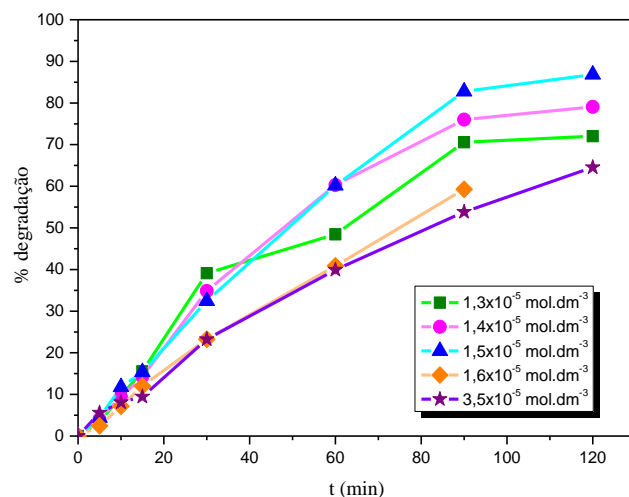


Figura 5.14 Efeito da concentração inicial do alprazolam na porcentagem de degradação na presença de 0,5 g.L⁻¹ de TiO₂ B500 a pH 6,0.

Observando as Figura 5.15 e 5.16, pode-se verificar que a degradação do alprazolam para as diferentes concentrações iniciais, até 120 min de irradiação, segue uma cinética de pseudo-primeira ordem.

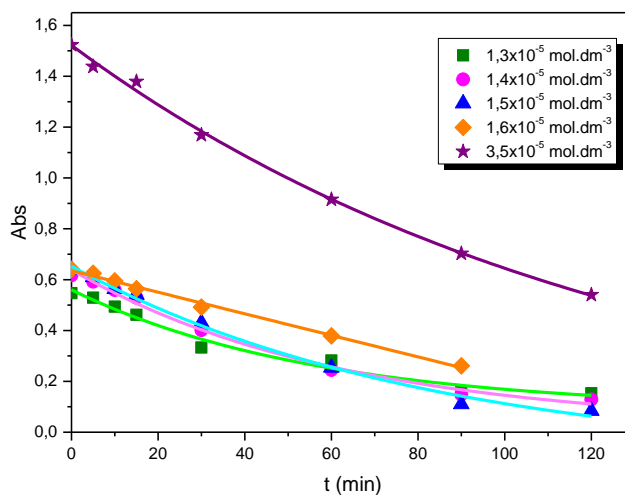


Figura 5.15 Cinética de degradação do alprazolam com diferentes concentrações iniciais com 0,5 g.L⁻¹ de TiO₂ B500 a pH=6,0.

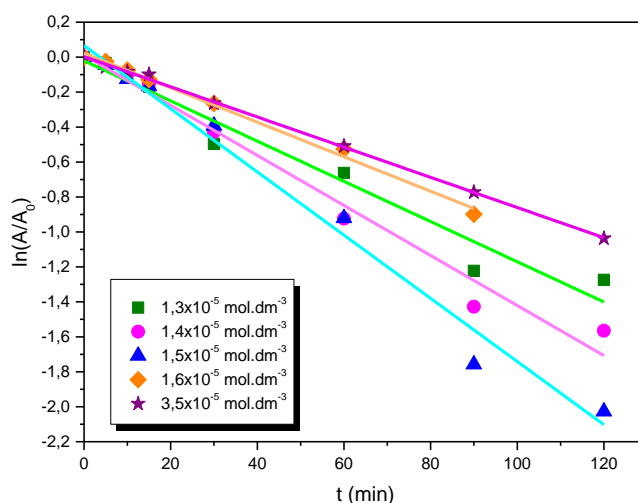


Figura 5.16 Cinética de degradação do alprazolam com diferentes concentrações iniciais com 0,5 g.L⁻¹ de TiO₂ B500 a pH=6,0.

Na Tabela 5.3, encontram-se compilados os resultados referentes à percentagem de degradação e constante cinética. Da análise dos resultados pode verificar-se que o alprazolam com a concentração de $1,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ é o que apresenta maior percentagem de degradação, para o mesmo tempo de irradiação, assim como maior constante cinética. Pode-se constatar que para concentrações maiores a percentagem de degradação e a constante cinética são menores.

Uma causa possível para este efeito é a competição entre o fármaco e os fotoprodutos para o número limitado de sítios ativos do catalisador.

Tabela 5.3 Percentagem de degradação (% Deg) e constante cinética (k) resultante da fotodegradação de ALP com diferentes concentrações iniciais utilizando 0,5 g.L⁻¹ de TiO₂ B500.

[ALP] (mol.dm ⁻³)	Tempo (min)	k (min ⁻¹)	% Deg
1.3x10⁻⁵	90	1,2x10 ⁻²	70
	120		72
1.4x10⁻⁵	90	1,4x10 ⁻²	76
	120		79
1.5x10⁻⁵	90	1,8x10 ⁻²	83
	120		87
1.6x10⁻⁵	90	9,8x10 ⁻³	59
3.5x10⁻⁵	90	8,6x10 ⁻³	54
	120		65

5.2.3.3 Fotodegradação do alprazolam com nanopartículas de TiO₂ P25

O dióxido de titânio P25 foi utilizado como catalisador em um ensaio comparativo para com a atividade dos catalisadores sintetizados, na fotocatalise do alprazolam. A fotodegradação do fármaco com este material foi realizada nas condições otimizadas descritas anteriormente.

A Figura 5.17 mostra os espectros de absorção do alprazolam fotolisado com diferentes tempos e inserido na figura encontram-se os espectros de absorção relativamente à pré-adsorção. Nos espectros de pré-adsorção pode verificar-se que estes praticamente se mantêm constantes, não havendo qualquer alteração das bandas do alprazolam.

Nos espectros de absorção referentes à fotodegradação verifica-se que logo após 5 min de irradiação há um decréscimo significativo da banda de absorção ao comprimento de onda máximo, com uma percentagem de degradação de 50%. Ao fim de 90 min de fotólise praticamente não existe alprazolam, obtendo-se por UV-vis 92% de degradação.

A partir dos 30 min há a evidência de uma banda próximo dos 202 nm que corresponderá a um possível fotoproduto, essa banda cresce muito lentamente até ao final da fotólise.

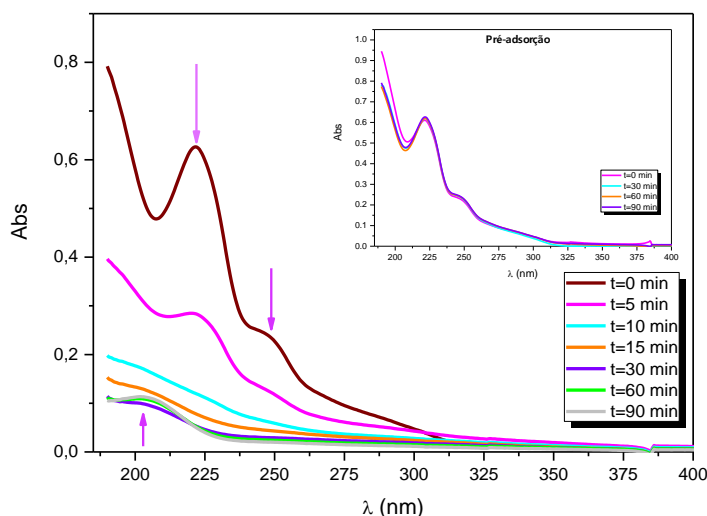


Figura 5.17 Espectros de absorção da solução aquosa de alprazolam $1,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ fotolisada ao longo do tempo com TiO₂ P25 0,5 g.L⁻¹ a pH=6,0 e inserido os espectros de pré-adsorção.

Efetuuou-se o estudo das soluções fotolisadas através de HPLC-DAD e verificou-se após 15 min de irradiação, há o aparecimento de um novo pico a $t_r=9,3$ min indicando a presença de um produto. A área deste pico vai aumentando ao longo do tempo de irradiação, assim como a diminuição do sinal correspondente ao alprazolam, a $t_r=4,3$ min como se pode concluir da análise da Figura 5.18. Aos 30

min de irradiação obtém-se 98% de degradação. Após este período o decréscimo do alprazolam é muito pequeno e lento sendo a sua percentagem de degradação de 99% após 90 min de irradiação.

A diferença entre a percentagem obtida por HPLC-DAD e UV-vis deve-se ao facto de por HPLC apenas se ver um composto em cada tempo de retenção, já por UV-vis pode-se ver mais do que um composto na mesma zona de absorção e de comprimento de onda.

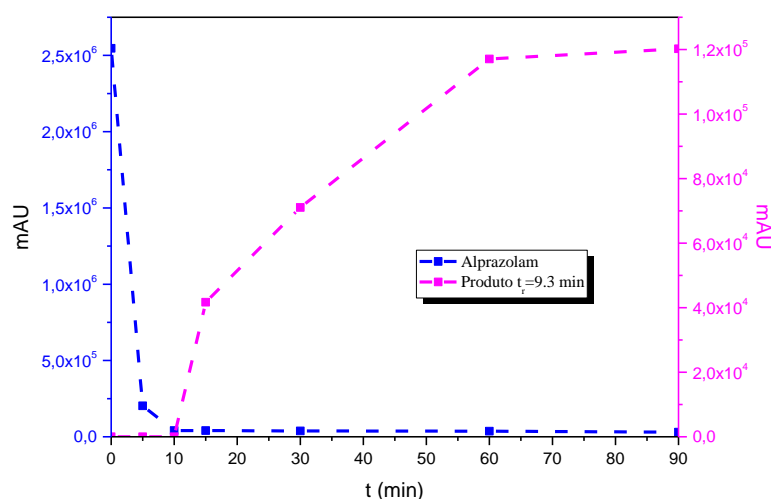


Figura 5.18 Gráfico do desaparecimento do alprazolam e aparecimento do produto determinado por HPLC-DAD, $\lambda=221,5$ nm, com TiO₂ P25.

A contante cinética obtida por HPLC-DAD foi de $5,4 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ resultante do ajuste a uma monoexponencial, Figura 5.19.

O grau de mineralização da substância alvo, ou seja, a oxidação do alprazolam a CO₂, H₂O e compostos de nitrogénio (N), foi avaliado por análises de carbono orgânico total.

A quantidade teórica máxima de carbono resultante de uma solução de alprazolam de concentração de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ é de $3,06 \text{ mg.L}^{-1}$ de carbono. A análise de TOC foi efetuada pelo método analítico cujo limite de quantificação é $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de carbono.

Determinou-se o TOC de uma solução de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ utilizada como branco e das soluções de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisadas com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO₂ P25 após 90 min. O resultado obtido indica que a quantidade de carbono existente é menor que o limite de quantificação logo a percentagem de mineralização será maior que 85%.

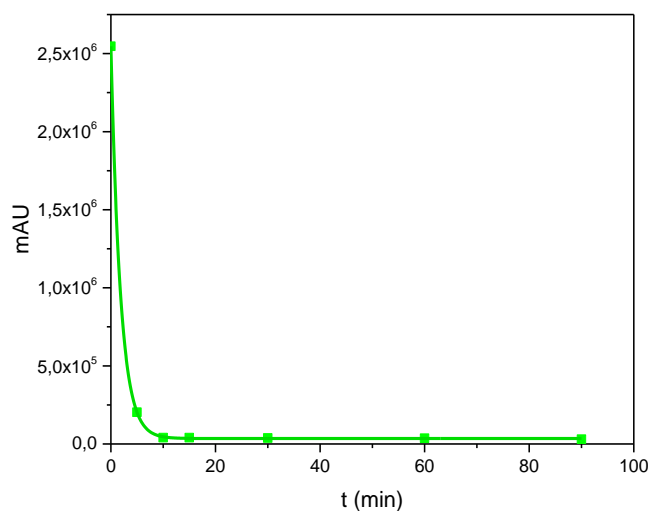


Figura 5.19 Resultados cinéticos determinados por HPLC-DAD da solução aquosa de alprazolam $1,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³, $\lambda=221,5$ nm, fotolisada com TiO₂ P25.

5.2.3.4 Fotodegradação do alprazolam com nanopartículas de TiO₂ B400

Um estudo semelhante ao realizado com TiO₂ B 500 e com TiO₂ P25 foi efetuado com o catalisador TiO₂ B 400.

Na Figura 5.20 estão representados os espectros de absorção do alprazolam ao longo do tempo de irradiação na presença de TiO₂ B 400. Ao analisar a figura, verifica-se que o alprazolam é degradado ao longo do tempo, obtendo-se aproximadamente 62% de degradação, após 90 min de irradiação.

Não se verifica a formação de nenhuma banda nova, o que significa que os fotoprodutos a existirem, absorvem na mesma região do alprazolam.

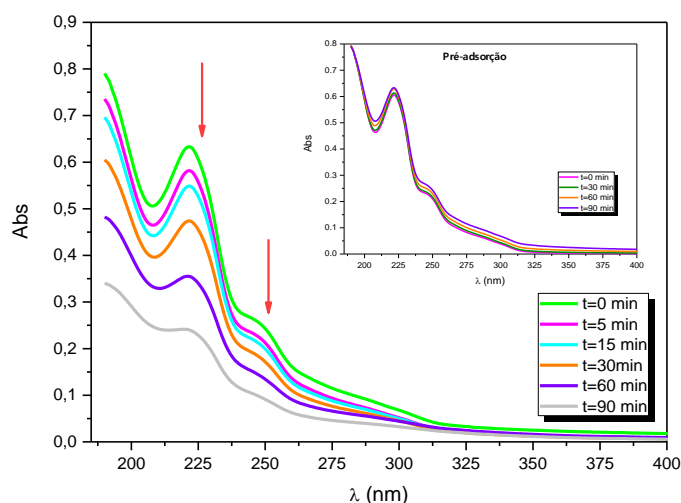


Figura 5.20 Espectros de absorção da solução aquosa de alprazolam $1,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ fotolisada ao longo do tempo com $0,5$ g.L⁻¹ de TiO₂ B 400 pH=6,0 e inserido os espectros de pré-adsorção.

O estudo das soluções fotolisadas, por HPLC-DAD a $\lambda=221,5$ nm, não mostrou qualquer outro pico além do alprazolam. Ao fim de 90 min de irradiação ainda existe alprazolam sendo a percentagem de degradação de 86%, valor superior ao obtido por espectroscopia de absorção pelas razões já referidas.

Na Figura 5.21, encontra-se representada a curva de degradação do alprazolam fotodegradado com TiO₂ B400 determinada por HPLC-DAD. Analisando os resultados pode-se inferir que a curva de degradação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. A constante cinética obtida é de $1,8 \times 10^{-2}$ min⁻¹.

Avaliou-se o grau de mineralização da substância alvo após fotólise durante 90 min, tendo-se obtido $1,5$ mg.L⁻¹ de carbono, correspondendo a uma percentagem de mineralização de 56%.

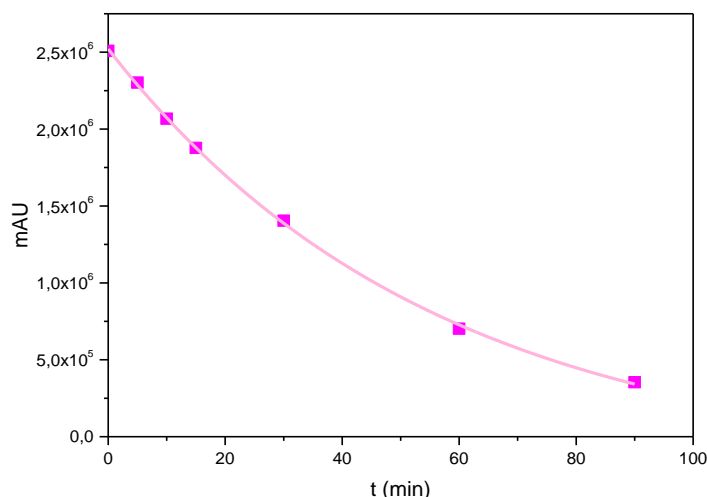


Figura 5.21 Resultados cinéticos determinados por HPLC-DAD da solução aquosa de alprazolam $1,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³, $\lambda=221,5$ nm fotolisada com TiO₂ B400.

5.2.3.5 Fotodegradação do alprazolam com nanopartículas de TiO₂ B500

A Figura 5.22 representa os espectros de absorção do alprazolam ao longo do tempo de irradiação na presença de TiO₂ B500. Após 90 min de irradiação obteve-se aproximadamente 83% de degradação, determinada por UV-vis, não se observando a formação nenhuma banda nova.

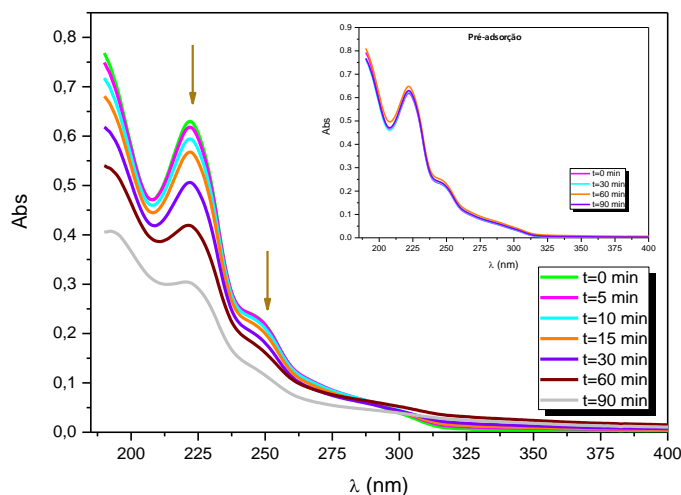


Figura 5.22 Espectros de absorção da solução aquosa de ALP $1,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ fotolisada ao longo do tempo com $0,5$ g.L⁻¹ de TiO₂ B500 a pH=6,0 e inserido os espectros de pré-adsorção.

Efetuuou-se o estudo das soluções fotolisadas através de HPLC-DAD e verificou-se não existir o aparecimento de nenhum pico novo, logo não se detetando o aparecimento de nenhum fotoproduto. Ao fim de 90 min de irradiação ainda se deteta alprazolam obtendo-se uma percentagem de degradação de 87%.

Na Figura 5.23, encontra-se representada a curva de degradação do alprazolam fotodegradado com TiO₂ B500 determinada por HPLC-DAD. Analisando a figura pode-se inferir que a curva de degradação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, tal como nos casos anteriores tendo-se obtido uma constante cinética de $4,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Determinou-se o grau de mineralização após fotólise durante 90 min, tendo-se obtido $2,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de carbono, correspondendo a uma percentagem de 38% de mineralização.

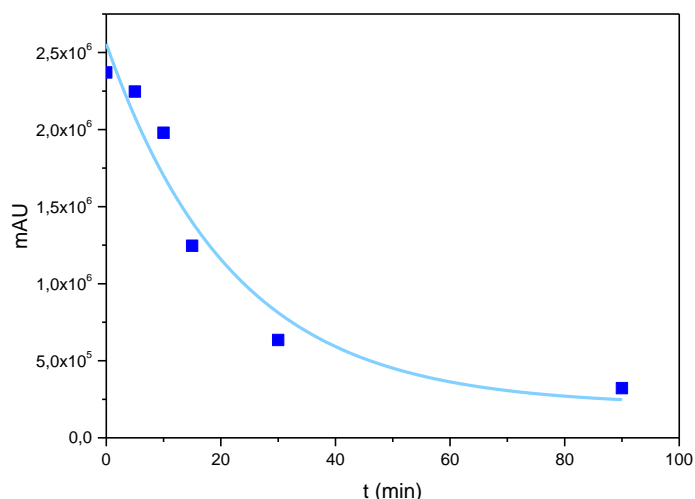


Figura 5.23 Resultados cinéticos determinados por HPLC-DAD da solução aquosa de ALP $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$, $\lambda=221,5 \text{ nm}$, fotolisada com TiO₂ B500.

5.2.3.6 Fotodegradação do alprazolam com nanopartículas de TiO₂ M500

O catalisador TiO₂ sintetizado pelo método sol-gel não acidificado calcinado a 500°C também foi testado na degradação do alprazolam cujos espectros de absorção ao longo do tempo de irradiação se encontram na Figura 5.24. Destes espectros verifica-se que após 5 min de fotólise a intensidade das bandas de absorção a 221,5 nm e 250 nm começam a diminuir tendo-se degradado aproximadamente 10% do composto.

Ao fim de 90 min de fotólise, verifica-se o desaparecimento do alprazolam com uma percentagem de degradação de 92% determinada por UV-vis.

Tal como acontece na fotodegradação usando o TiO₂ P25, os espectros de degradação do alprazolam com catalisador TiO₂ M apresentam o aparecimento de uma nova banda próxima dos 202 nm tendo esta início por volta dos 30 min.

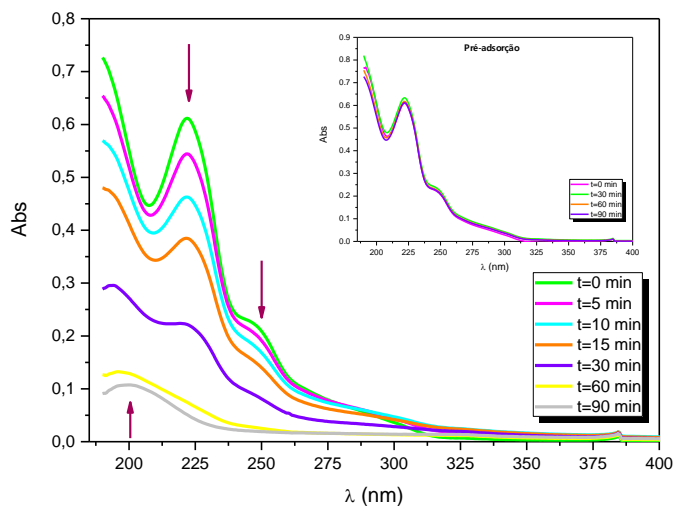


Figura 5.24 Espectros de absorção da solução aquosa de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\lambda = 221,5 \text{ nm}$, fotolisada ao longo do tempo com $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO₂ M500 e inserido os espectros de pré-adsorção.

Efetuuou-se o estudo das soluções de alprazolam fotolisadas com TiO₂ M 500 através de HPLC-DAD e verificou-se que após 15 min de irradiação há o aparecimento de um novo sinal com um $t_r = 9,9 \text{ min}$ que indica a presença de um novo composto, cuja área vai aumentando ao longo do tempo de irradiação como representado na Figura 5.25. Ao fim de 90 min de irradiação praticamente não existe alprazolam sendo a sua percentagem de degradação de 99%.

Tanto com o catalisador TiO₂ P25 como o TiO₂ M em solução de alprazolam irradiada há a formação de fotoprodutos embora a tempos de retenção diferentes e nas mesmas condições experimentais indicando que serão compostos diferentes.

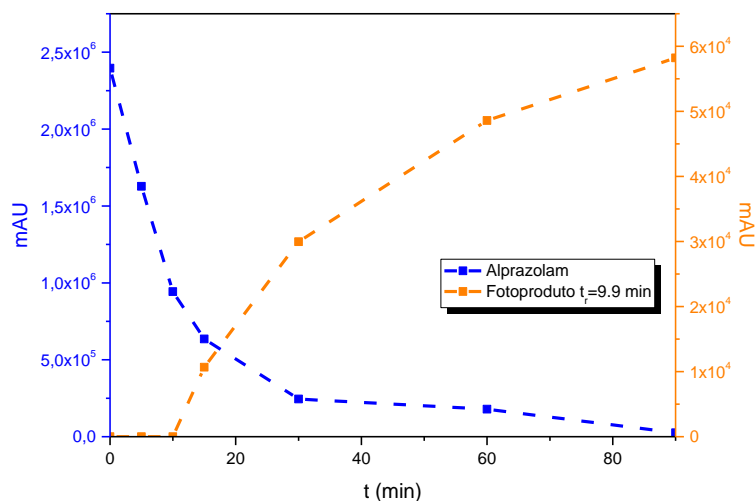


Figura 5.25 Gráfico do desaparecimento do alprazolam fotolisado com TiO₂ M500 e aparecimento do fotoproduto, determinado por HPLC-DAD, $\lambda=221,5$ nm.

Na Figura 5.26, encontra-se representada a curva de degradação do alprazolam fotodegradado com TiO₂ M500 determinada por HPLC-DAD. Analisando a figura pode-se inferir que a curva de degradação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem tendo-se obtido uma constante cinética de $9,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

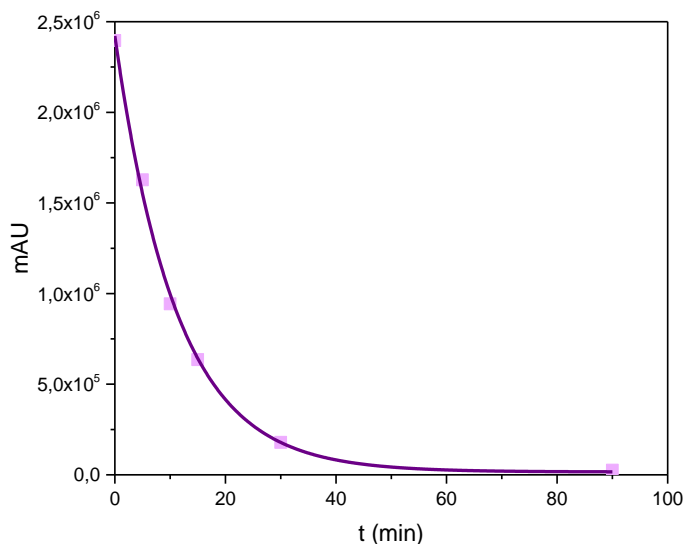


Figura 5.26 Resultados cinéticos determinados por HPLC-DAD da solução aquosa de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$, $\lambda=221,5$ nm, fotolisada com TiO₂ M 500.

Determinou-se o grau de mineralização do alprazolam após fotólise durante 90 min, tendo-se obtido um valor inferior ao limite de quantificação, correspondendo a uma percentagem de mineralização superior a 85%.

Na Figura 5.27, para melhor comparação dos resultados apresentamos a evolução da concentração do alprazolam, irradiado ao longo do tempo, na presença dos diferentes catalisadores determinado por UV-vis e HPLC-DAD. Analisando os dados pode-se concluir que de todos os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel, o que é sintetizado em meio não ácido, TiO₂ M500, é o que apresenta melhores resultados possivelmente devido à maior área de superfície (92,4 m².g⁻¹) e à sua elevada cristalinidade, embora com apenas a fase de anatase.

No caso dos catalisadores sintetizados pelo método sol-gel acidificado (B400 e B500) podemos concluir que a temperatura de calcinação tem influência na velocidade de fotodegradação do alprazolam uma vez que com dióxido de titânio calcinado à temperatura 500°C ao fim de 90 min de fotólise obtém-se 83% de degradação, enquanto que com o catalisador calcinado a 400°C a percentagem de degradação obtida é de 62%. Apesar do TiO₂ B400 apresentar maior área de superfície (78 m².g⁻¹) do que o TiO₂ B500 (36 m².g⁻¹), este último apresenta maior cristalinidade e a coexistência das duas fases (anatase e rutilo), numa proporção de 50:50, conforme descrito no Capítulo 3.

O catalisador comercial (TiO₂ P25) demonstrou ser mais eficiente na degradação de alprazolam que os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel, com percentagens de degradação que alcançam os 92% em 30 min e, uma constante cinética de 1,9x10⁻¹ mol.dm⁻³, por UV-vis.

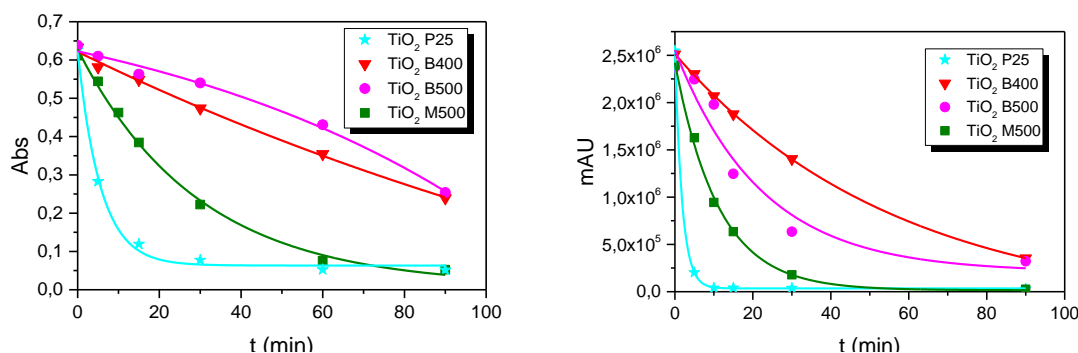


Figura 5.27 Evolução da concentração do alprazolam ao longo do tempo na presença dos diferentes catalisadores, determinada por UV-vis e HPLC-DAD, $\lambda=221,5$ nm.

Na Tabela 5.4 encontram-se sumarizados os resultados referentes à fotodegradação do alprazolam com os diferentes catalisadores ao fim de 90 min. Analisando os dados obtidos para as amostras estudadas verifica-se uma diminuição da concentração inicial de TOC, o que indica mineralização. É de salientar que os dados obtidos para o TiO₂ M e TiO₂ P25 mostram que praticamente a mineralização foi total.

O resultado obtido para a amostra que foi fotolisada com TiO₂ B400 indica-nos que houve aproximadamente 60% de mineralização da solução. No caso do TiO₂ B500 verifica-se que foi o que menos mineralizou, indicando que os fotoprodutos detetados são difíceis de mineralizar.

Tabela 5.4 Percentagem de degradação, constante cinética e velocidade inicial resultantes da fotodegradação do alprazolam com os diferentes catalisadores, determinadas por UV-vis e HPLC-DAD e resultados de TOC ao fim de 90 min de fotodegradação.

Amostras	UV-vis		HPLC-DAD		TOC	
	% Deg	k (min ⁻¹)	% Deg	k (min ⁻¹)	mg C.L ⁻¹	% miner.
TiO ₂ P25	92	1,9x10 ⁻¹	99	5,4x10 ⁻¹	<LQ	>85
TiO ₂ B400	62	4,9x10 ⁻³	86	1,8x10 ⁻²	1,5	56
TiO ₂ B500	83	1,8x10 ⁻²	87	4,5x10 ⁻²	2,1	38
TiO ₂ M500	92	3,4x10 ⁻²	99	9,0x10 ⁻²	<LQ	>85

5.2.4 Análise de fotoprodutos por espectroscopia de fluorescência

Nos casos em que a mineralização não é completa, a caracterização dos fotoprodutos é de grande importância na determinação do mecanismo de degradação. Na literatura existe um estudo da degradação do alprazolam com radiação UVA e UVB, cujos fotoprodutos foram identificados por espectroscopia de fluorescência. Este método permite determinar produtos de degradação a baixas concentrações ($\geq 10^{-5}$ mol.dm⁻³) [280, 281].

Os autores referem que os principais produtos resultantes da fotodegradação do alprazolam e que exibem fluorescência são triazoloaminoquinoleína e 8H-alprazolam, cujas estruturas químicas estão representadas na Figura 5.4. A triazoloaminoquinoleína apresenta uma forte fluorescência, com uma banda de emissão a 410 nm para $\lambda_{exc}=260$ nm. Este composto surge do rearranjo fotoquímicos do anel de sete membros de ALP para um anel de seis membros, a deslocalização alargada nestes sistemas pode ser responsável pela forte fluorescência observada. O 8H-Alprazolam é formado pela desclorinação promovida pela radiação do ALP [280].

Nos nossos estudos, por espectroscopia de fluorescência, também foi observada uma forte banda de emissão centrada a $\lambda_{máx}=435$ nm resultante do fotoproduto fluorescente do alprazolam na presença de TiO₂ B500 e TiO₂ M500 após 15 min de irradiação, Figura 5.28 e 5.29, respetivamente, não tendo sido

observada para tempos de irradiação menores. Esta banda vai diminuindo ao longo do tempo de irradiação o que indica que o fotoproduto também se degrada.

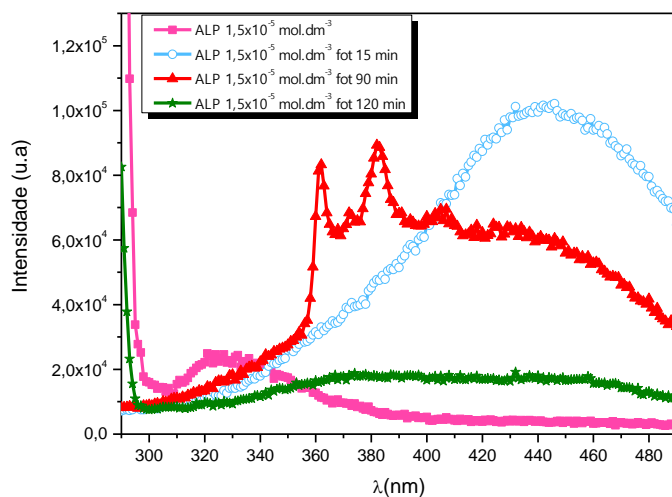


Figura 5.28 Espectros de emissão com excitação a 260 nm de uma solução de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ não fotolisada e fotolisada na presença de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO₂ B500.

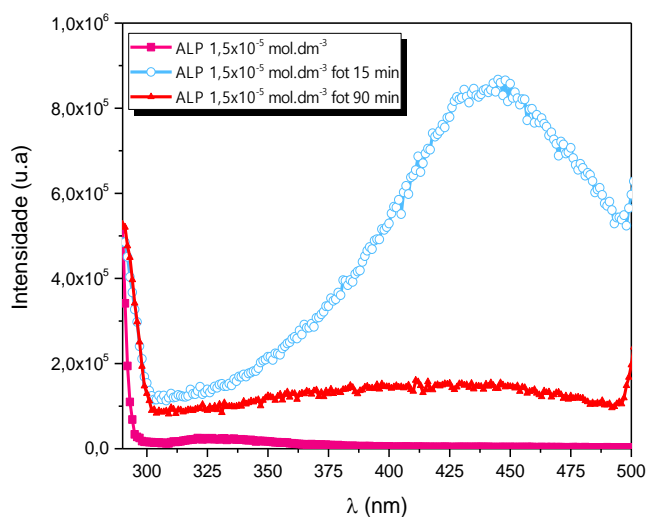


Figura 5.29 Espectros de emissão com excitação a 260 nm de uma solução de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ não fotolisada e fotolisada na presença de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO₂ M500.

Com o catalisador TiO₂ B500 aos 90 min de irradiação, um novo fotoproduto fluorescente, que apresenta estrutura vibracional, é detetado pela presença das bandas a 360 nm e 380 nm o que não se verifica com o catalisador TiO₂ M500, contudo não conseguimos identifica-lo por fluorescência, poderá ser eventualmente o composto 8H-alprazolam, composto este que foi identificado por Nudelman *et al.* [280].

Os espectros de excitação das amostras fotolisadas a 15 e 90 min foram obtidos com emissão a 360 nm e 450 nm e podem ser observados na Figura 5.30. Através da sua análise confirma-se que a emissão a 360 nm e a 450 nm correspondem a produtos diferentes uma vez que os espectros de excitação são distintos.

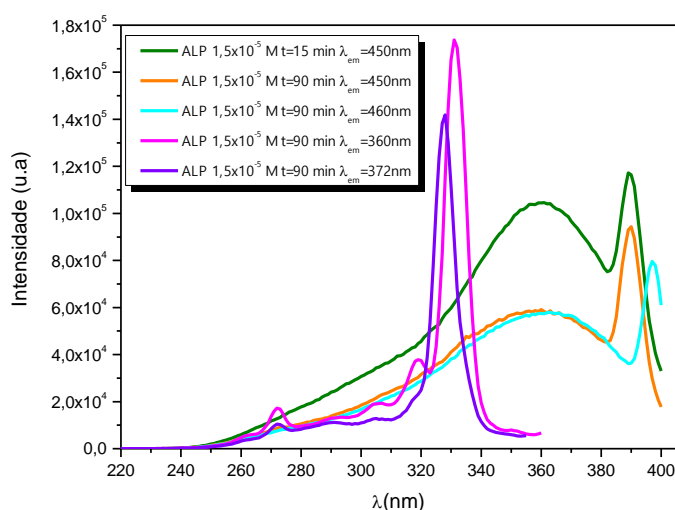


Figura 5.30 Espectros de excitação uma solução de alprazolam $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada na presença de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO₂ B500.

5.2.5 Identificação dos fotoprodutos por LC-MS

Os produtos de fotodegradação do alprazolam foram identificados por LC-MS no modo *electrospray* positivo. As amostras estudadas foram as que foram sujeitas a irradiação durante 15 min e 90 min na presença de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO₂ B500.

O cromatograma total de iões (TIC) do alprazolam de concentração $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ encontra-se representado na Figura 5.31, onde se pode verificar que este apresenta apenas um sinal a $t_r = 6,86 \text{ min}$.

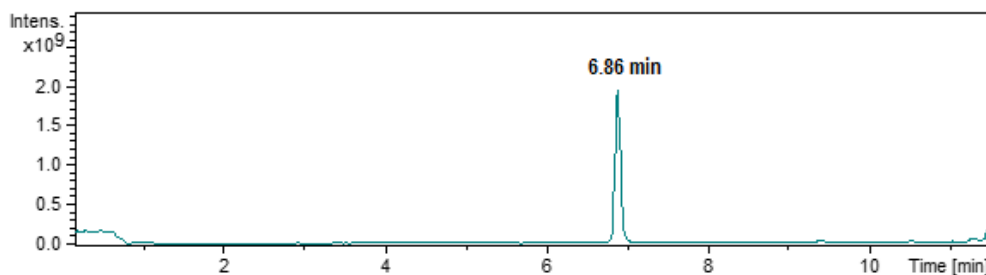


Figura 5.31 TIC da amostra de alprazolam $1,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³.

Na Figura 5.32, encontra-se o espectro de massa do alprazolam correspondente ao tempo de retenção obtido anteriormente. Usando o modo AutoMS é possível alcançar o MS² de cada pico, a obtenção do perfil de fragmentação que permite a identificação inequívoca dos sinais. A análise de MS² do pico a 6.86 min apresenta os seguintes fragmentos principais: 309 (M+1), 281, 274, 240 e 205. O pico de fragmentação mais abundante do alprazolam é a m/z 281, que pode ser interpretado como a perda de N₂, o pico a m/z 274 é formado a partir da clivagem da ligação C-Cl e o pico a m/z 205 atribui-se à clivagem do benzaldeído de acordo com a literatura [290].

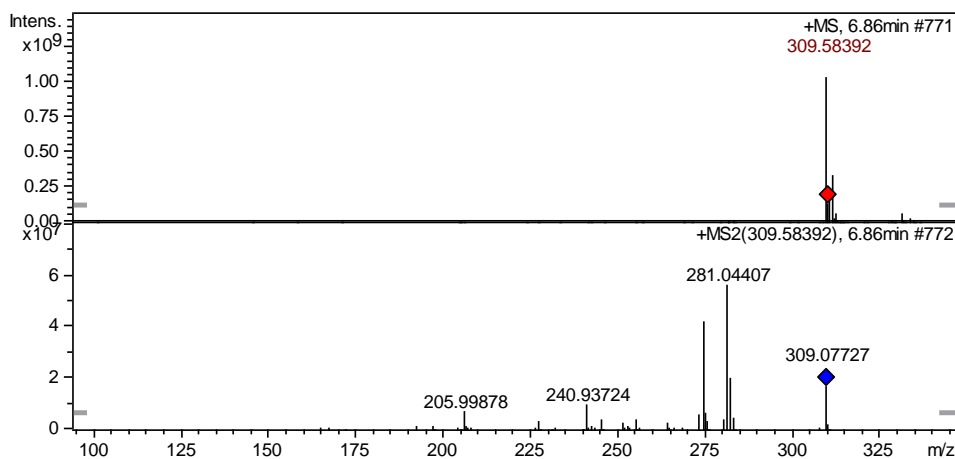


Figura 5.32 Espectro de massa do alprazolam $1,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³.

Como se pode observar no cromatograma total de iões do ALP fotolisado na presença de TiO₂ B500, após 15 min de fototransformação, Figura 5.33, o pico a 6,86 min é menos intenso e observa-se a formação de novos sinais, com tempos de retenção 5,0 min, 6,54 min e 7,4 min correspondem a fotoprodutos do alprazolam.

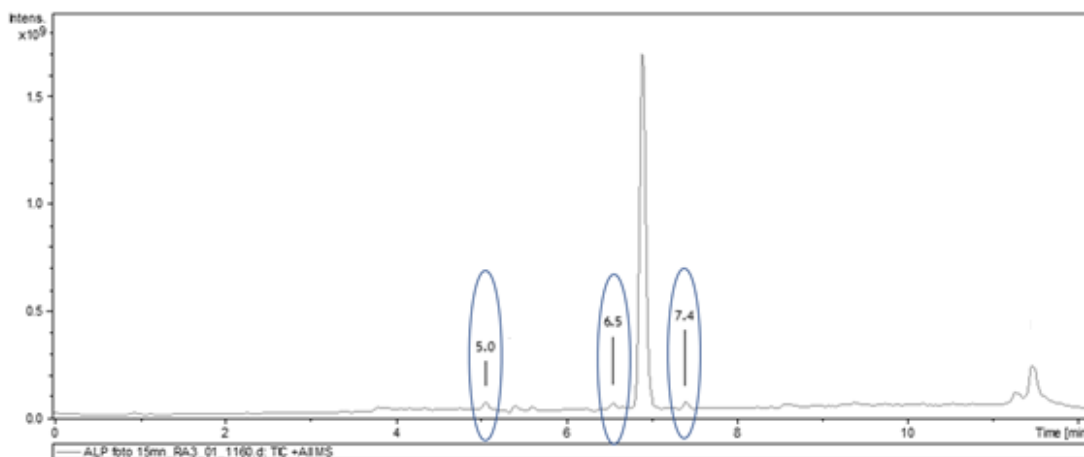


Figura 5.33 TIC da amostra de alprazolam $1,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ após 15 min de fototransformação com o catalisador TiO₂ B500.

Aos 90 min de irradiação, Figura 5.34, verifica-se que uma parte do alprazolam se degradou, uma vez que o pico correspondente ao composto tem uma intensidade muito mais baixa.

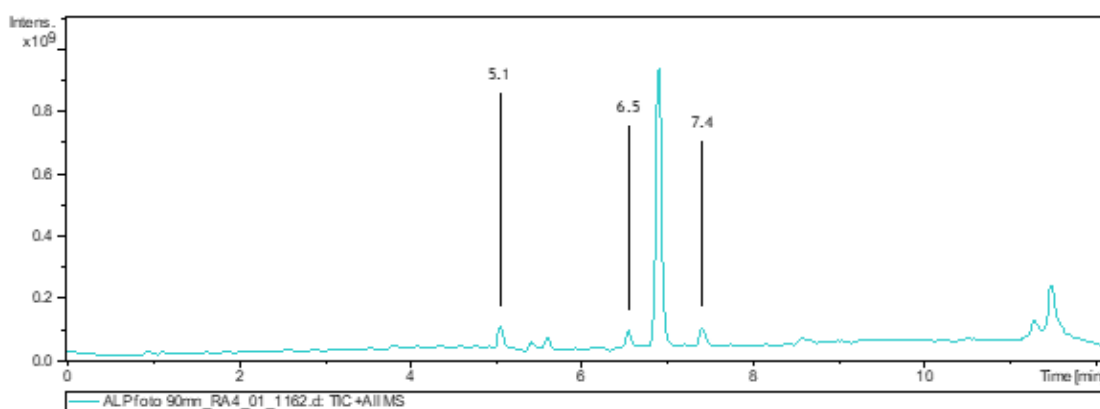


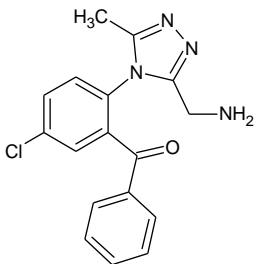
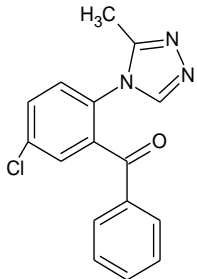
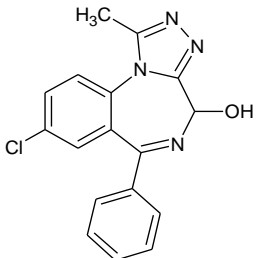
Figura 5.34 TIC da amostra de alprazolam $1,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ após 90 min de fototransformação.

Os espectros de massa foram realizados para os tempos de retenção 5,0 min, 6,54 min e 7,4 min. A análise dos espectros correspondentes às amostras irradiadas durante 15 min e 90 min, mostra a existência de um pico a m/z 327 ([2- [3- (aminometil) -5-metil-4H-1,2,4 -triazol-4-il] -5-clorofenil](fenil) metanona), m/z 298 (5-cloro (5-metil-4H-1,2,4-triazol-4-il) benzofenona) e m/z 325 (α -hidroxialprazolam) após 15 min, Tabela 5.5. Dos produtos obtidos por HPLC-MS, apenas o α -hidroxialprazolam ainda não foi reportado, já o [2- [3- (aminometil) -5-metil-4H-1,2,4-triazol-4-il]-5-

clorofenil](fenil)metanona, também conhecida como triazolbenzofenona, foi identificado por vários autores [290-293]. O fotoproduto (5-cloro (5-metil-4H-1,2,4-triazol-4-il) benzofenona) também já foi reportado por diversos autores como tendo sido identificado nos seus estudos [280-283, 290]. Não foi identificado por LC-MS a triazoloaminoquinoleína (m/z=308) o que sugere que existe em baixa concentração.

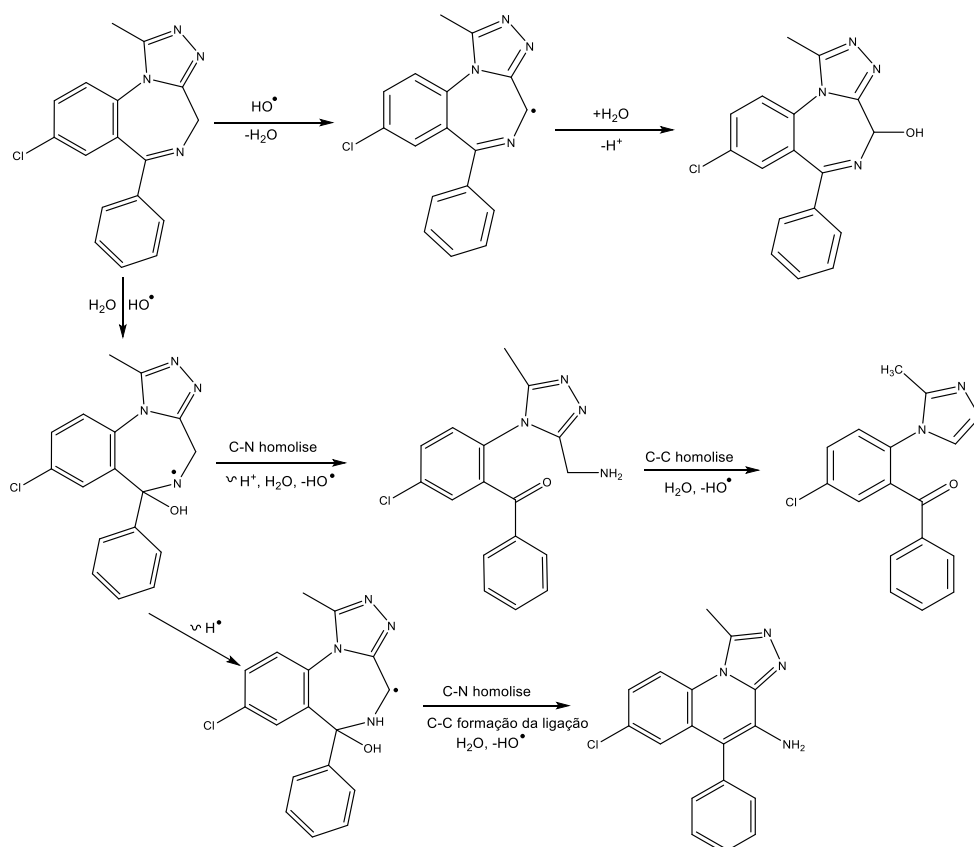
No cromatograma de *full scan* obtido após 90 min de irradiação, o pico a m/z 327 não é detetado, embora os outros compostos estejam presentes.

Tabela 5.5 Iões detetados por ESI(+) MS após a fotodegradação da solução aquosa de ALP 1.5×10^{-5} mol.dm⁻³ na presença de 0.5 g.L⁻¹ TiO₂ B500.

Nome	Estrutura (M)	ESI(+)MS [M+H] ⁺ (m/z)	t _r (min)
([2- [3- (aminometil) -5-metil-4H-1,2,4 -triazol-4-il] -5-clorofenil] (fenil) metanona)		327	4,98
(5-cloro (5-metil-4H-1,2,4-triazol-4-il) benzofenona)		298	6,54
(8-cloro-1-metil-6-fenil-4H-[1,2,4]triazol [4,3a][1,4] benzodiazepina-4-ol)		325	7,40

5.2.6 Considerações mecanísticas

Embora não tenha sido feita nenhuma tentativa para realizar um estudo mecanístico detalhado, com base nos fotoprodutos observados na seção 5.2.5, propomos um mecanismo para a fototransformação inicial do alprazolam na presença de TiO₂ que é apresentado no esquema 5.1. Os processos mostrados serão posteriormente seguidos por novas reações que conduzem à parcial mineralização, de acordo com os resultados de TOC.



Esquema 5.1 Mecanismo proposto para a fototransformação do alprazolam catalisado por nanopartículas de TiO₂.

5.3 Conclusões

Neste trabalho foi estudada a atividade fotocatalítica, do alprazolam, com catalisadores de TiO₂.

Realizou-se o estudo da influência da concentração de catalisador bem como da concentração do alprazolam na percentagem de degradação deste concluindo-se que para concentrações de TiO₂ superiores a 0,5 g.L⁻¹ começa a verificar-se o efeito de filtro interno e de dispersão de radiação provocada pela existência de uma quantidade excessiva de catalisador. A concentração de fármaco também teve influência na percentagem de degradação, demonstrando-se que para concentrações superiores a 1,5x10⁻⁵ mol.dm⁻³ a percentagem de degradação diminui, devido possivelmente ao número de sítios ativos disponíveis, limitando assim o processo de degradação. Para concentrações inferiores as percentagens de degradação também são menores.

Os desempenhos obtidos empregando os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel na degradação do alprazolam foram efetivos, na medida em que se verificou uma percentagem de degradação entre 86% a 99% ao fim de 90 min de irradiação. O alprazolam degrada de um modo direto com radiação de comprimento de onda igual a 254 nm, mas não degrada com luz a comprimento de onda igual a 365 nm, apenas se obteve 9% para tempo de fotólise de 180 min.

Foi possível observar que o TiO₂ B500 é mais eficiente que o catalisador TiO₂ B400 na fotodegradação de alprazolam, o que leva a crer que a cristalinidade e as fases têm influência na fotodegradação, uma vez que o dióxido de titânio a 500°C tem maior cristalinidade embora menor área de superfície. Os catalisadores B400 e B500 possuem mistura de anatase e rutilo tendo, no entanto, o B500 maior quantidade de anatase que o B400, o que também justifica maior eficiência na fotodegradação pois a fase anatase tem maior atividade fotocatalítica.

Dos catalisadores sintetizados o que apresenta maior percentagem de degradação é o TiO₂ M500, este catalisador é quase tão bom como o TiO₂ P25.

A fotodegradação de alprazolam catalisada segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, obtendo-se constantes de velocidade para o TiO₂ B 400 de 1,8x10⁻² min⁻¹ e TiO₂ B 500 de 4,5x10⁻² min⁻¹, 9,0x10⁻² min⁻¹ para o TiO₂ M500 e 5,4x10⁻¹ min⁻¹ para o TiO₂ P25.

As análises de TOC demonstram que o alprazolam foi quase completamente mineralizado com o TiO₂ M e o TiO₂ P25 ao fim de 90 min de irradiação, o que está de acordo com os dados obtidos por HPLC-DAD para as percentagens de degradação e para o facto de não se ter detetado nenhum fotoproduto ao fim de 90 min. Com o TiO₂ B500 observou-se uma percentagem de mineralização menor e daí a deteção de fotoprodutos por LC-MS e fluorescência.

Por espectroscopia de fluorescência foram identificados dois fotoprodutos luminescentes (triazoloaminoquinoleína e 8H-alprazolam), na presença de TiO₂ B500 e com TiO₂ M500 apenas foi detetada a triazoloaminoquinoleína.

Através da técnica LC-MS foi possível identificar três produtos resultante da fotólise do fármaco com TiO₂ B 500 que correspondem aos valores de m/z 327, 325 e 297.

**Capítulo 6 Degradação Fotocatalisada do Ibuprofeno e
Naproxeno em Água por Nanopartículas de TiO₂**

6.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados do estudo da fotodegradação do ibuprofeno (IBP) e do naproxeno (NPX) que são anti-inflamatórios não esteroides (NSAIDs) amplamente disponíveis a nível mundial.

O ibuprofeno ((*RS*)-2-(4-(2-metilpropil) fenil) ácido propanoico), Figura 6.1, é um fármaco do grupo dos anti-inflamatórios não esteroides, que têm em comum a capacidade de combater a inflamação, a dor e a febre. Tem propriedades anticoagulantes, diminuindo a formação de coágulos sanguíneos. O ibuprofeno conjuntamente com outros princípios ativos, como o ácido acetilsalicílico, o paracetamol entre outros, fazem parte da lista de fármacos essenciais da Organização Mundial de Saúde [294].

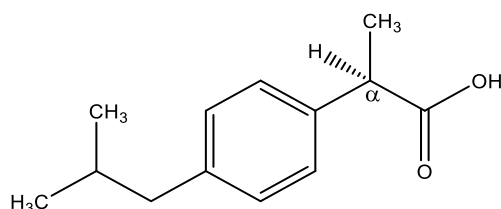


Figura 6.1 Representação da estrutura molecular do ibuprofeno, (*RS*)-2-(4-(2-metilpropil) fenil) ácido propanoico).

O ibuprofeno tem um centro quiral na posição α , existindo dois possíveis enantiômeros, Figura 6.2. O enantiômero (*S*)-ibuprofeno é aquele que apresenta atividade anti-inflamatória, analgésica e antipirética, sendo o enantiômero (*R*)-ibuprofeno inativo [295].

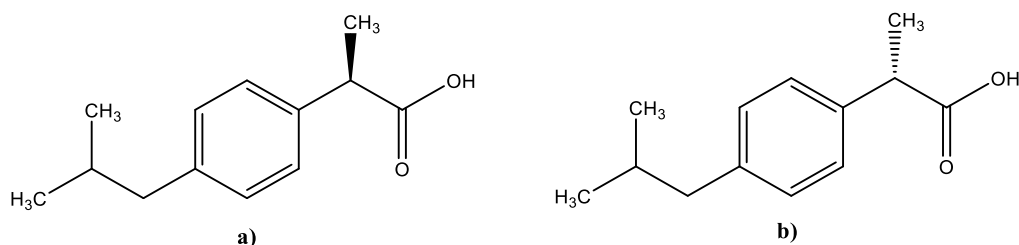


Figura 6.2 Representação dos enantiômeros do ibuprofeno; **a)** *R* (-) ibuprofeno; **b)** *S* (+) ibuprofeno [296].

O ibuprofeno é comercializado como mistura racêmica há cerca de 30 anos porque, por um lado, o custo de produção de um único enantiômero é elevado, e por outro, devido à presença no organismo humano de uma enzima do tipo isomerase que converte uma fração substancial de R (-) ibuprofeno (50% a 60%) no enantiômero S (+) ibuprofeno [297, 298].

O naproxeno [(+) - (S) -2- (6-metoxinaftaleno-2-il) ácido propanoico], Figura 6.3, é um fármaco do grupo dos anti-inflamatórios não esteroides amplamente utilizados para o alívio da dor suave a moderada e tratamento de osteoartrite e artrite reumatoide [299].

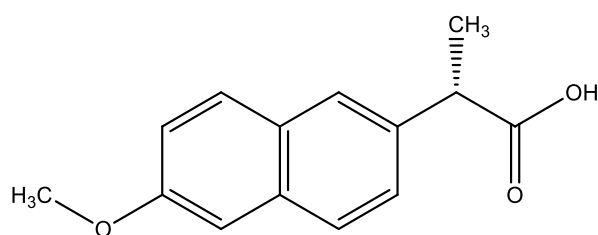


Figura 6.3 Representação da estrutura molecular do naproxeno, [(+) - (S) -2- (6-metoxinaftaleno-2-il) ácido propanoico].

O ibuprofeno e o naproxeno são os fármacos mais utilizados em todo o mundo [300]. Devido ao seu alto consumo, a sua presença ambiental e potencial impacto ecológico no ambiente aquático são um motivo de preocupação. Vários autores têm encontrado ibuprofeno em águas subterrâneas, de superfície, sedimentos e mesmo em água de consumo humano [19, 241, 301-304].

O ibuprofeno e o naproxeno não-metabolizado são excretados pela urina ou fezes e chegam ao esgoto doméstico. Estudos mostram que mais de 70% do ibuprofeno pode ser removido por tratamento biológico [305]. Apesar da elevada remoção biológica o restante ibuprofeno pode causar problemas ambientais [306], portanto, tratamentos alternativos e mais eficazes precisam ser utilizados para remover ibuprofeno [59, 307-309].

Estudos de degradação ibuprofeno utilizando TiO₂/UV são descritos na literatura, no entanto a maioria deles utiliza concentrações elevadas do composto farmacêutico [19, 41, 310-312].

O naproxeno, devido à grande utilização deste medicamento sem prescrição, tem sido detetado em águas de superfície, água subterrâneas, e águas potáveis em concentrações da ordem de 25 ng.L⁻¹ a 1,5 mg.L⁻¹, e a sua remoção através de biodegradações foi estimada em cerca de 71% [19, 313-317].

A sua remoção em ETAR's pode variar consideravelmente dependendo do tipo de processo utilizado e das condições de operação. Em ETAR's de lamas ativadas a remoção do naproxeno pode apresentar

percentagens de remoção inferiores a 47% ou ser quase de 100%. Em alguns estudos é sugerido que são necessários tempos de retenção superiores a 12 horas para uma maior eficiência de eliminação do naproxeno.

A ecotoxicidade do naproxeno e seus fotoprodutos foi testada em alguns organismos aquáticos, tais como bactérias, microcrustáceos e algas [318, 319]. A sua presença já mostrou consequências nefastas toxicológicas [310] e impacto ecológico negativo sobre a microbiota dos ecossistemas aquáticos [320]. A degradação do naproxeno tem sido estudada por cloração, tratamento com biofilme [321], fotólise com radiação UV [318, 322, 323], fotocatalise com TiO₂ Degussa [324, 325] e fotocatalise com TiO₂ Degussa combinado com a separação por nanofiltração [326]. Alguns resultados com os tratamentos acima mencionados mostraram maior toxicidade do efluente devido aos subprodutos. Os resultados apresentados indicaram que alguns fotoprodutos são mais ecotóxicos que o naproxeno, no entanto os efeitos genotóxicos e mutagénicos não foram encontrados. Os subprodutos do naproxeno produzidos através da cloração e de fotólise mostraram baixa biodegradabilidade e alta ecotoxicidade em algas, rotíferos e organismos microcrustáceos [327].

Na literatura, não foram encontradas indicações sobre os produtos formados durante a fotólise direta/oxidação do naproxeno a 254 nm, no entanto foram propostos esquemas de reação para a sua fotólise/foto-oxidação em solução aquosa sob condições de irradiação UV solares [328-333].

Como indicado anteriormente, os AOP's mostram resultados promissores na remoção de poluentes de sistemas aquosos [112, 310, 312]. No entanto, apenas dois estudos com identificação de fotoprodutos, foram publicados sobre a fotocatalise com TiO₂ de ibuprofeno e naproxeno [325, 334]. As reações químicas geram espécies altamente reativas, como HO[•], que se acredita iniciarem o processo de oxidação de moléculas poluentes [335-338]. Em fotocatalise heterogénea usando TiO₂ / UV, a irradiação abaixo de 380 nm gera pares de eletrão/lacuna (e⁻ / h⁺) na superfície de TiO₂, que podem reagir com água adsorvida ou O₂ e gerar HO[•] e outras espécies. Embora os AOP's possam, em alguns casos, mineralizar totalmente os compostos orgânicos em CO₂, H₂O e iões inorgânicos, nem sempre é alcançado e, em alguns casos, são produzidos subprodutos mais tóxicos [339-341].

O nosso objetivo é utilizar os materiais catalíticos que sintetizámos e verificar se estes são eficientes na degradação/mineralização do ibuprofeno e do naproxeno e comparar os resultados com o TiO₂ P25. A identificação dos fotoprodutos, que é a chave para o entendimento mecanístico da fotodegradação, também é um dos nossos focus.

6.2 Resultados e Discussão

6.2.1 Determinação do coeficiente de absorção molar do ibuprofeno e do naproxeno

O comportamento do ibuprofeno e do naproxeno em solução aquosa foi estudado por espectroscopia de absorção UV-vis.

O espectro de absorção do ibuprofeno, Figura 6.4, mostra uma banda de absorção a um comprimento de onda de 220 nm e bandas estruturadas, de menor intensidade, a 264 nm e 271 nm com ausência de absorção a partir de 300 nm.

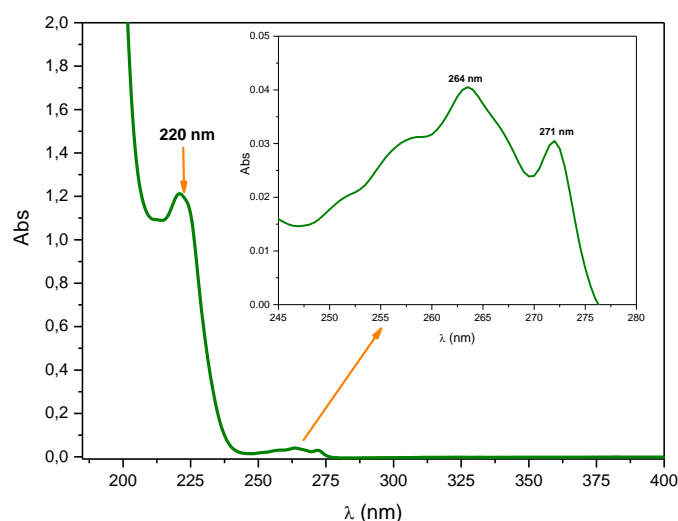


Figura 6.4 Espectro de absorção UV-vis da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³.

Para a determinação do coeficiente de absorção molar foram preparadas rigorosamente, soluções aquosas de diferentes concentrações (pH 4,6), a partir da solução mãe $1,5 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³. As absorvâncias foram registradas ao comprimento de onda de 220 nm para cada concentração (Tabela 0.3, anexo III), e foi traçado o gráfico correspondente, representado na Figura 6.5.

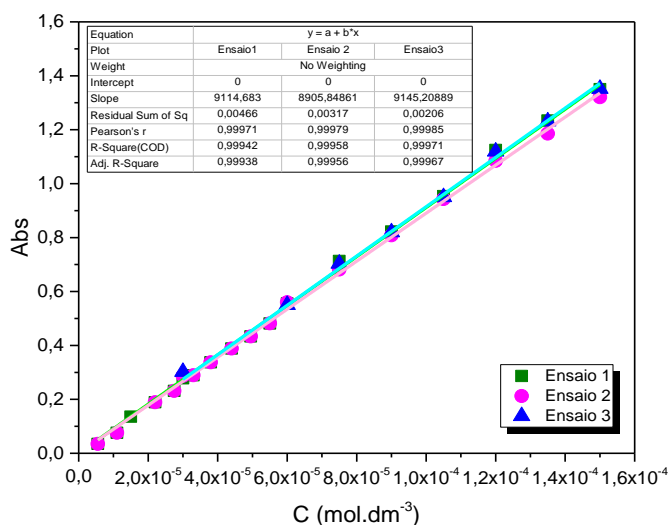


Figura 6.5 Representação gráfica da absorvância em função da concentração do ibuprofeno, $\lambda=220$ nm.

Analisando o gráfico representado na Figura 6.5, pode-se verificar que existe uma boa linearidade entre a absorvância e a concentração do ibuprofeno. Dos resultados obtidos através do traçado do gráfico retirou-se o valor do ϵ pela média do declive das retas. Assim o ibuprofeno ao comprimento de onda de 220 nm tem um coeficiente de absorção molar de $9055 \pm 100 \text{ dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

O espectro do naproxeno em solução aquosa representado na Figura 6.6 apresenta uma banda máxima de comprimento de onda de 230 nm e bandas estruturadas de menor intensidade a 262 nm, 271 nm, 315 nm e 329 nm e ausência de absorção a partir de 350 nm.

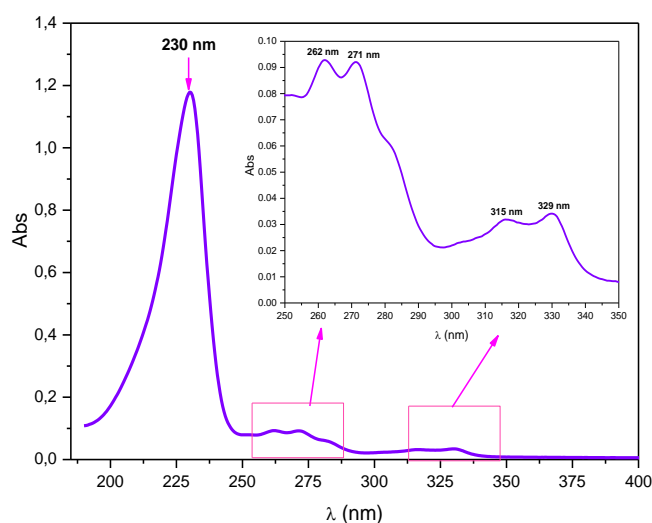


Figura 6.6 Espectro de absorção UV-vis da solução aquosa do naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

O coeficiente de absorção molar foi obtido do mesmo modo já descrito para o ibuprofeno, a partir da solução mãe $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ com pH de 5,6. As absorvâncias foram registradas ao comprimento de onda máximo do naproxeno ($\lambda=230 \text{ nm}$) em função da concentração (Tabela 0.4, anexo III) e foi traçado o gráfico correspondente, representado na Figura 6.7.

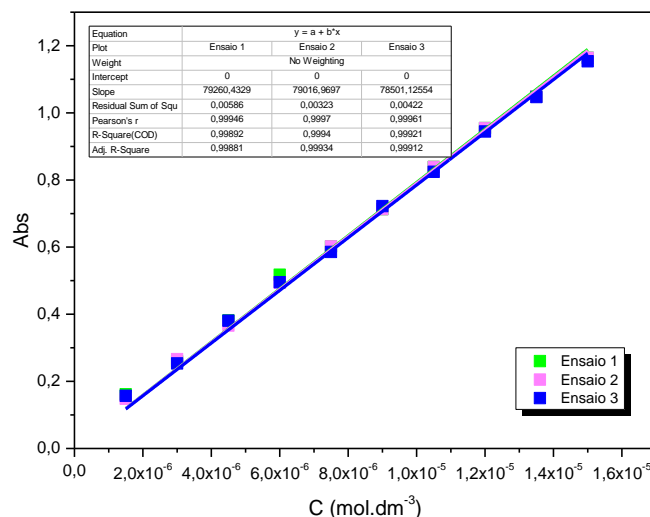


Figura 6.7 Representação gráfica da absorvância em função da concentração do naproxeno, $\lambda=230 \text{ nm}$.

Analisando o gráfico representado na Figura 6.7, pode-se verificar que existe uma boa linearidade entre a absorção e a concentração do naproxeno obtendo-se para o coeficiente de absorção molar o valor de $78930 \pm 283 \text{ dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6.2.2 Fotodegradação direta do ibuprofeno e do naproxeno a $\lambda_{\text{máx}}=254 \text{ nm}$

Para este estudo um volume de 300 mL de uma solução de ibuprofeno de concentração $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($0,309 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) foi sujeita a radiação de comprimento de onda de 254 nm durante 360 min.

A degradação do fármaco é confirmada pela observação dos espectros de absorção UV-vis obtidos para vários tempos de irradiação, os quais se encontram ilustrados na Figura 6.8. Analisando os espectros de absorção verifica-se o desaparecimento da banda do ibuprofeno a 220 nm. A partir dos 5 min de irradiação uma banda centrada a 258 nm começa a crescer até aos 60 min, a partir do qual se verifica o seu desaparecimento.

Após 360 min de irradiação a percentagem de degradação do ibuprofeno determinada por UV-vis foi de 79%.

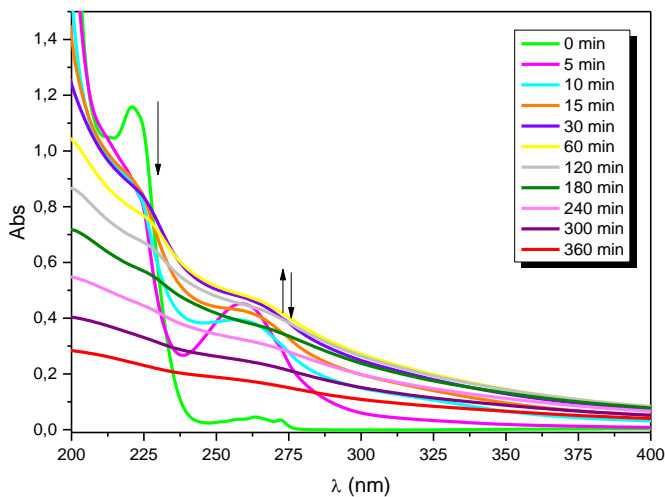


Figura 6.8 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada a 254 nm durante diferentes períodos de tempo.

Na figura 6.9, encontram-se as alterações espectrais com a perda de absorção a 220 nm para ibuprofeno acompanhada pelo aparecimento de um intermédio que absorve a 258 nm. Esta absorção desaparece subsequentemente para deixar uma ampla absorção residual.

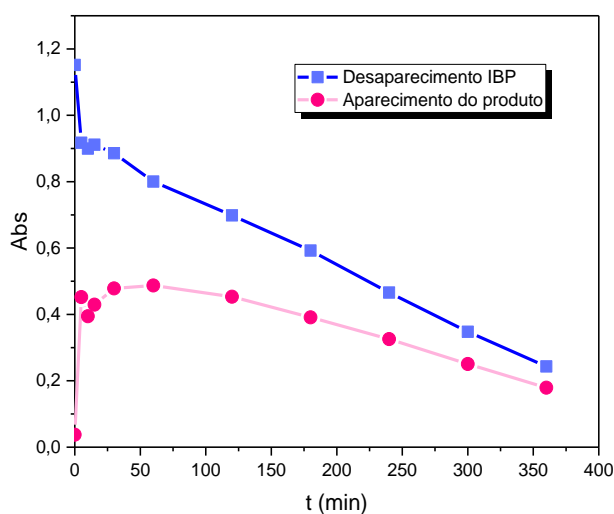


Figura 6.9 Gráfico da absorção do ibuprofeno e do produto em função do tempo.

A cinética de degradação do ibuprofeno é de ordem zero, obtendo-se uma constante de velocidade de aproximadamente $1,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, Figura 6.10.

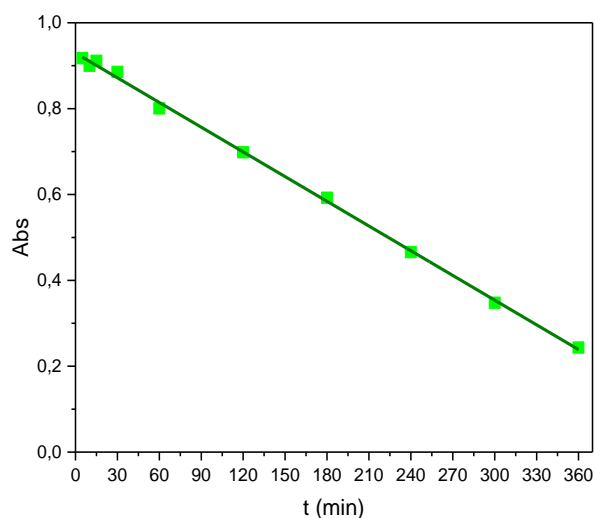


Figura 6.10 Cinética da degradação da solução aquosa do ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada a 254 nm, $\lambda=220 \text{ nm}$, $\text{pH}=4,6$.

Uma solução de naproxeno de concentração $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ foi sujeita a radiação de comprimento de onda de 254 nm durante 30 min.

Analisando os espectros de absorção obtidos para vários tempos de irradiação, Figura 6.11, verifica-se o desaparecimento das bandas características do naproxeno (230 nm, 262 nm, 271 nm e 329 nm), com o desaparecimento praticamente total das bandas de absorção ao fim de 30 min. Após 30 min de irradiação a percentagem de degradação do naproxeno determinada por UV-vis foi de 98%.

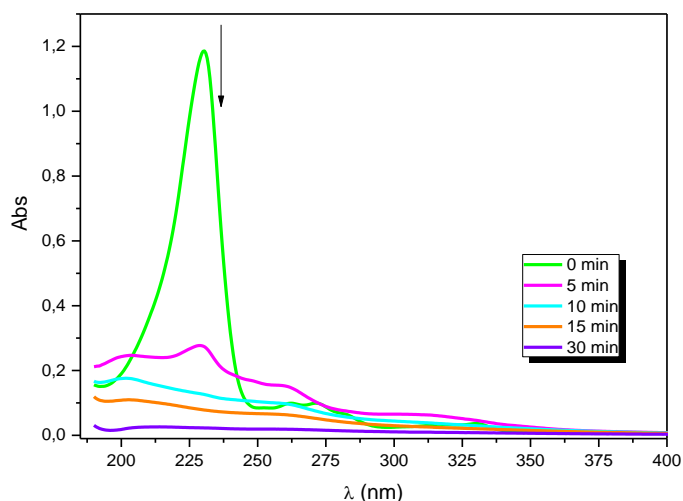


Figura 6.11 Espectros de absorção da solução aquosa de naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada a 254 nm, pH=5,6.

Na figura 6.12 podemos observar os gráficos de absorção do naproxeno e do produto em função do tempo onde se denota que a banda de absorção inicial a 230 nm quase desaparece e uma banda muito mais fraca é observada em 271 nm, banda essa que cresce nos primeiros 5 min e vai decrescendo posteriormente.

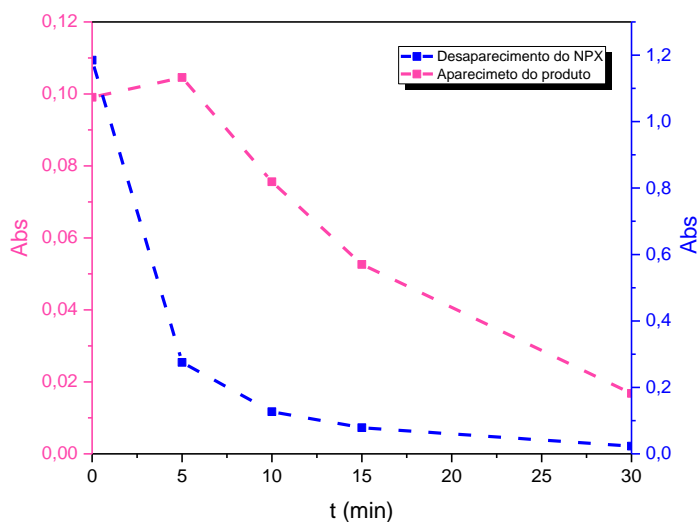


Figura 6.12 Gráfico da absorção do naproxeno e do produto em função do tempo

A cinética de degradação do naproxeno é de pseudo-primeira ordem obtendo-se uma constante de velocidade de aproximadamente $3,1 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, Figura 6.13.

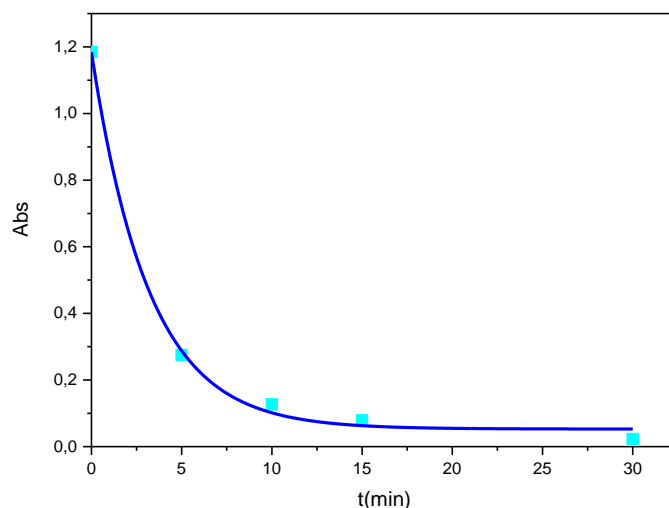


Figura 6.13 Cinética da degradação da solução aquosa do naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada a 254 nm.

Comparando a fotólise do ibuprofeno e do naproxeno a 254 nm, verifica-se que estes têm o mesmo comportamento em relação ao decréscimo da sua banda principal, no entanto o ibuprofeno demora muito mais tempo para se obter a mesma percentagem de degradação do naproxeno.

6.2.3 Estudo da fotodegradação direta do ibuprofeno e do naproxeno a $\lambda_{\text{máx}}=365 \text{ nm}$

O estudo da degradação de uma solução de ibuprofeno de concentração $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ com radiação UV a $\lambda_{\text{máx}}=365 \text{ nm}$ na ausência de catalisador foi realizado.

Como se pode verificar pelos espectros apresentados na Figura 6.14 ao fim de 360 min de irradiação observa-se uma pequena alteração na intensidade da banda máxima do ibuprofeno e o aumento da banda a 258 nm. Este resultado poderá dever-se ao facto de com esta lâmpada não termos apenas a radiação a 365 nm mas termos radiação a um comprimento de onda menor e o ibuprofeno absorver, uma vez que a lâmpada não tem apenas este comprimento de onda mas tem vários como se pode

verificar no espectro representado na Figura 2.11 do Capítulo 2. O facto de colocarmos a manga de vidro para podermos cortar a radiação UV, temos sempre a passar radiação a partir dos 320 nm. Valores da banda a 220 nm mostram que este composto é apenas degradado 18% com luz nestas condições. É de salientar que aparece uma banda a 258 nm que cresce sempre até ao final do tempo de fotólise.

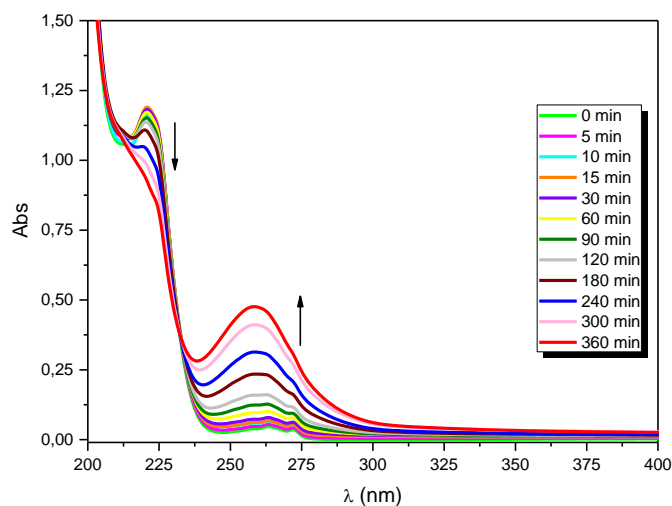


Figura 6.14 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ fotolisada a 365 nm.

Analisando os gráficos da Figura 6.15, podemos verificar que uma pequena mudança foi observada na banda máxima característica do ibuprofeno após irradiação com 365 nm na ausência de fotocatalisador, como era de esperar uma vez que há falta de absorbância neste comprimento de onda, por conseguinte observa-se um crescimento na banda correspondente a um fotoproducto.

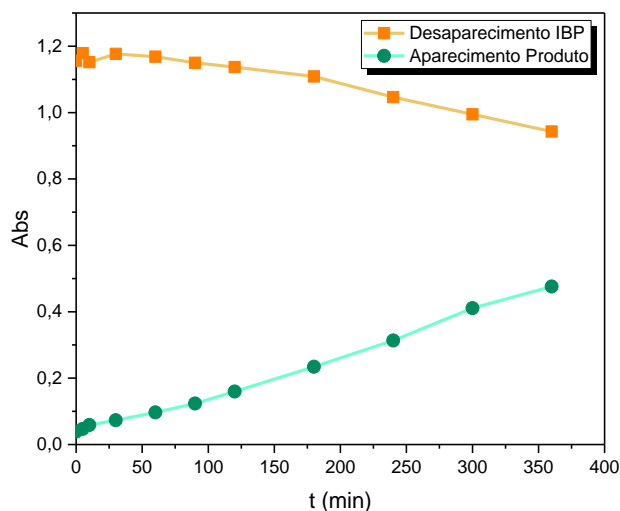


Figura 6.15 Gráfico da absorção do ibuprofeno e do produto em função do tempo.

Na Figura 6.16 encontram-se os espectros do naproxeno durante 360 min de irradiação com $\lambda_{m\acute{a}x}=365$ nm. Analisando os espectros observa-se alteração na intensidade das bandas características do naproxeno. A banda centrada a ~ 262 nm aumenta até aos 60 min e posteriormente começa a diminuir. Verifica-se o aparecimento de duas novas bandas, uma a 310 nm que cresce até aos 90 min e posteriormente começa a decrescer e outra a 197 nm que aparece a partir dos 60 min, aumentando ligeiramente até aos 300 min e começando a diminuir posteriormente. Provavelmente estas diminuições devem-se ao facto de os possíveis novos produtos também começarem a ser degradados. Determinou-se a percentagem de degradação por UV-vis do naproxeno a 230 nm após 360 min de fotólise, tendo-se obtido 85%.

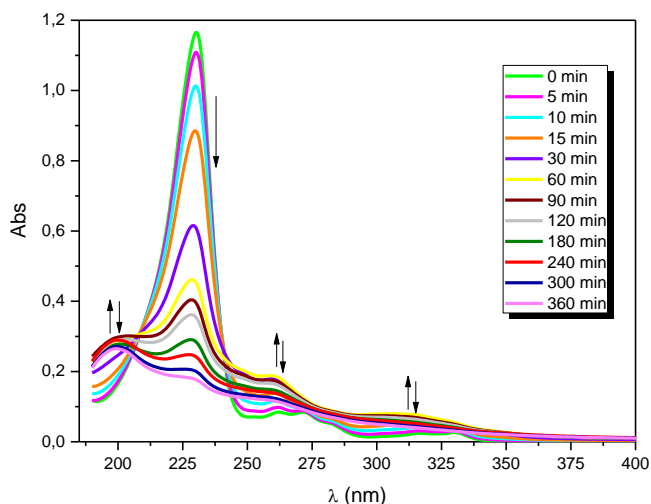


Figura 6.16 Espectros de absorção da solução aquosa de naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada a 365 nm.

A Figura 6.17 mostra-nos que a absorvância do naproxeno estende-se para a região UVA (315-400 nm) sobrepondo-se com a fonte de irradiação (365 nm), de modo que as alterações observadas no decréscimo da absorção da banda característica surgem da fotólise direta. Podemos também observar a existência de três possíveis produtos, cuja absorção vai crescendo a 197 nm até aos 90 min e posteriormente decresce ligeiramente. Já os outros dois possíveis produtos crescem até aos 60 min decrescendo ligeiramente após este tempo.

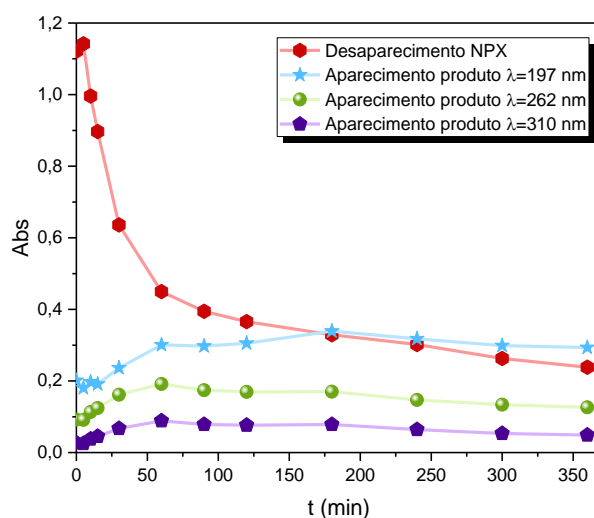


Figura 6.17 Gráfico da absorção do naproxeno e dos produtos em função do tempo.

A cinética de degradação do naproxeno é de pseudo-primeira ordem com uma constante de velocidade de aproximadamente $2,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ encontrando-se o gráfico representado na Figura 6.18.

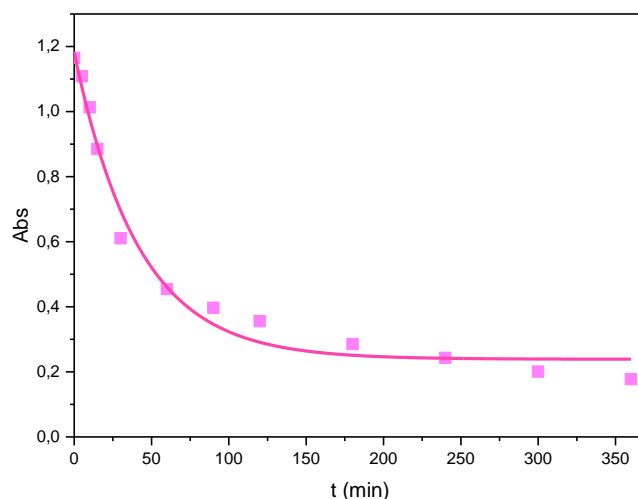


Figura 6.18 Cinética da degradação da solução aquosa do naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada a 365 nm, $\lambda=230 \text{ nm}$.

6.2.4 Degradação fotocatalítica do ibuprofeno e do naproxeno na presença de catalisadores de TiO₂

A capacidade de degradação da radiação a 365 nm pode ser aumentada através da sua utilização em processos de oxidação catalítica mediada por materiais semicondutores, nomeadamente o dióxido de titânio.

As etapas iniciais do processo de degradação fotocatalítica heterogênea de compostos orgânicos consiste na adsorção seguida da reação química envolvendo as espécies adsorvidas no catalisador. Assim, para todas as experiências de fotocatalise realizadas, a pré-adsorção do catalisador TiO₂ na ausência de luz UV foi seguida por UV-vis durante 90 min, o tempo necessário para se atingir o equilíbrio.

Neste trabalho foi avaliado o efeito da quantidade de TiO₂ na fotodegradação dos fármacos.

6.2.4.1 Efeitos da quantidade de TiO₂ na fotocatalise

Foi realizado um estudo sobre o efeito da quantidade de catalisador na eficiência de degradação, variando a quantidade de catalisador numa faixa de 0,2 g.L⁻¹ a 1,2 g.L⁻¹, a fim de determinar qual a quantidade ótima de catalisador a utilizar.

A concentração inicial de ibuprofeno e naproxeno foi mantida constante durante estes ensaios, $1,5 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ e $1,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³, respetivamente.

A figura 6.19 mostra a influência da quantidade de TiO₂ sobre a percentagem de degradação do ibuprofeno e do naproxeno, determinado ao comprimento de onda máximo, $\lambda=220$ nm e $\lambda=230$ nm, respetivamente.

Analisando a figura pode-se verificar que no caso do ibuprofeno à medida que se aumenta a quantidade de catalisador há um aumento da percentagem de degradação, tendo-se atingido o máximo para 1,0 g.L⁻¹ uma vez que com maior quantidade de catalisador a percentagem de degradação começa a diminuir o que pode ser explicado por um efeito de filtro interno e de dispersão da radiação provocado pela existência de uma quantidade excessiva de catalisador. Em relação ao naproxeno tem-se um máximo de degradação quando se utiliza 0,5 g.L⁻¹. Deste modo, a quantidade ótima de TiO₂ para a degradação do ibuprofeno foi considerada de 1,0 g.L⁻¹ e para o naproxeno 0,5 g.L⁻¹.

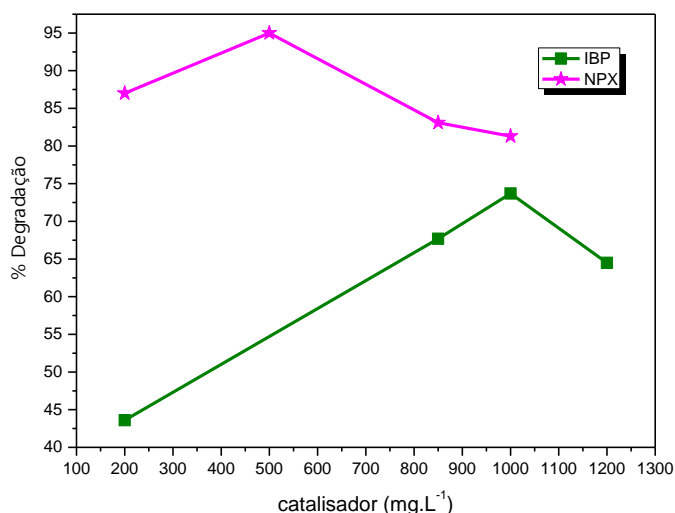


Figura 6.19 Percentagens de degradação do ibuprofeno e do naproxeno com diferentes quantidades de TiO₂ determinados para $\lambda_{\text{máx}}=220$ nm e $\lambda_{\text{máx}}=230$ nm, respetivamente.

6.2.4.2 Fotodegradação do ibuprofeno e do naproxeno com TiO_2 P25

O dióxido de titânio comercial P25 foi utilizado como catalisador na fotocatalise do ibuprofeno e do naproxeno para comparação com os outros catalisadores sintetizados. A fotodegradação dos fármacos com este material foi realizada nas condições ótimas descrita anteriormente.

A Figura 6.20 mostra os espectros de ibuprofeno de concentração $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ na presença de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 P25 fotolisado ao longo do tempo com $\lambda_{\text{máx}}=365 \text{ nm}$. Do gráfico inserido, correspondente à pré-adsorção, verifica-se que há um decréscimo da banda de absorção, o que indica que o composto ficou adsorvido na superfície do catalisador. Calculou-se a percentagem de adsorção que foi 7,2%, em relação à concentração inicial.

Dos espectros, após fotólise pode-se verificar que logo após 5 min de irradiação há um aumento significativo da banda de absorção ao comprimento de onda 258 nm, banda esta que vai crescendo até se atingir 60 min de fotólise e posteriormente começa a decrescer. Ao fim de 120 min obteve-se uma percentagem de degradação de 63,9% e ao fim de 240 min de fotólise praticamente não existe ibuprofeno uma vez que 74% foi degradado sendo este valor determinada por UV-vis. Quando se faz esta determinação por HPLC-DAD obtém-se aproximadamente 97% de degradação ao fim de 120 min, o que indica que praticamente não existe ibuprofeno. Análises de TOC indicam que apenas 47% do composto mineralizou o que indica que existem produtos de degradação deste composto que não mineralizam.

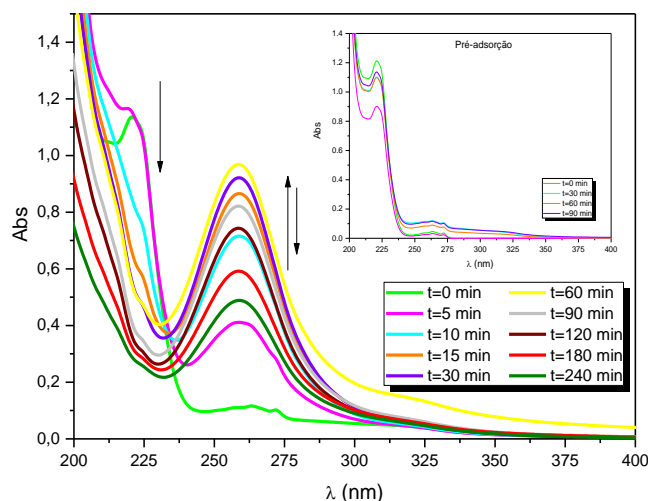


Figura 6.20 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com TiO₂ P25, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, pH=4,6.

A Figura 6.21 mostra os espectros de naproxeno de concentração $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ na presença de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO₂ P25 ao longo do tempo de fotólise.

No período de pré-adsorção verifica-se que há uma descida inicial da banda de absorção, mas que ao longo do tempo ela tende a aproximar-se da banda inicial. A percentagem de adsorção obtida foi de 5,8%.

Analisando os espetros pode verificar-se que logo após 10 min de irradiação há uma diminuição significativa das bandas de absorção características tendo-se calculado a percentagem de desaparecimento no comprimento de onda 230 nm, obtendo-se 75%. Ao fim de 60 min praticamente todo o composto já desapareceu não se observando a formação de qualquer banda nova. O composto tem uma percentagem de degradação de 79,6%, após 60 min sendo este valor determinado por UV-vis. Quando se faz esta determinação por HPLC-DAD obtém-se 90,4% de degradação. Análises de TOC efetuadas indicam que 79% do composto foi mineralizado após 60 min de fotólise, logo existem produtos de degradação que persistem sem degradar.

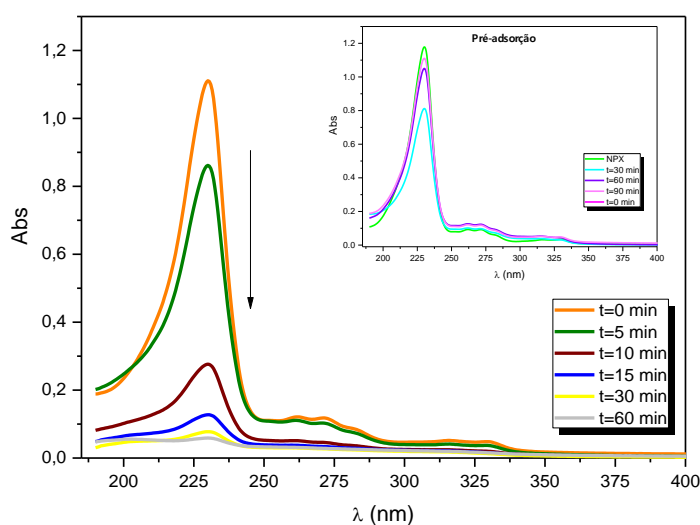


Figura 6.21 Espectros de absorção da solução aquosa de naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 P25.

Neste trabalho a cinética da degradação do ibuprofeno e naproxeno foi seguida por espectroscopia UV-vis e HPLC-DAD, procurando-se avaliar a eficiência do processo fotocatalítico.

Analisando os dados obtidos, Figura 6.22 para o estudo da cinética do ibuprofeno e naproxeno fotodegradado com TiO_2 P25, pode-se verificar que as curvas de fotodegradação obtidas ajustam-se bem a uma curva monoexponencial, o que sugere que o processo de tratamento aplicado conduz a reações de degradação que seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem, tendo-se obtido uma constante cinética de $11,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para o ibuprofeno e $10,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para o naproxeno.

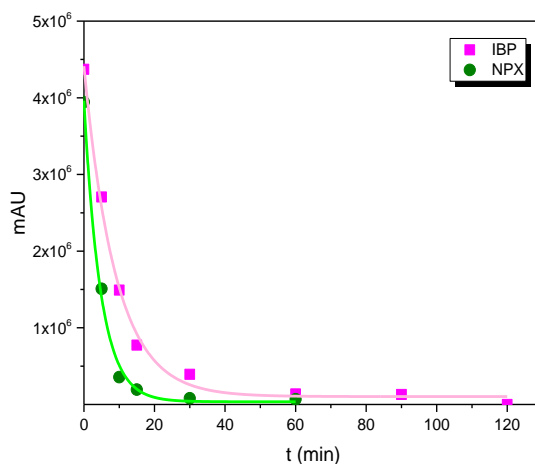


Figura 6.22 Evolução do sinal do ibuprofeno e do naproxeno ao longo do tempo na presença do TiO₂ P25, determinado por HPLC-DAD.

6.2.4.3 Fotodegradação do ibuprofeno e do naproxeno com TiO₂ B500

Para testar a eficiência fotocatalítica, o catalisador de dióxido de titânio sintetizado pelo método sol-gel acidificado, calcinado à temperatura 500°C, foi aplicado na degradação de ibuprofeno e do naproxeno.

A Figura 6.23 representa os espectros de absorção de ibuprofeno ao longo do tempo de irradiação na presença de TiO₂ B500 e pré-adsorção. Determinou-se a percentagem de adsorção do composto no catalisador obtendo-se 7,6%.

Ao analisar a figura, verifica-se que o ibuprofeno é degradado ao longo do tempo por fotocatalise, com TiO₂ B500, obtendo-se 56,6% de degradação após 120 min e 78% após 240 min, determinados por UV-vis. Pode-se verificar que logo após 5 min de irradiação há um aumento significativo da banda de absorção a 258 nm, banda esta que vai crescendo até se atingir 30 min de fotólise e posteriormente começa a decrescer. Quando se faz o estudo da degradação por HPLC-DAD o valor obtido é de 96,9% ao fim de 120 min. Tendo em conta que por HPLC-DAD a determinação é mais correta porque corresponde a cada composto individualmente sem sobreposição como acontece com o UV-vis, a diferença entre os dois métodos deve-se à sobreposição de bandas de absorção dos fotoprodutos na mesma zona do ibuprofeno. Os resultados de TOC indicam que apenas 42% do composto foi mineralizado.

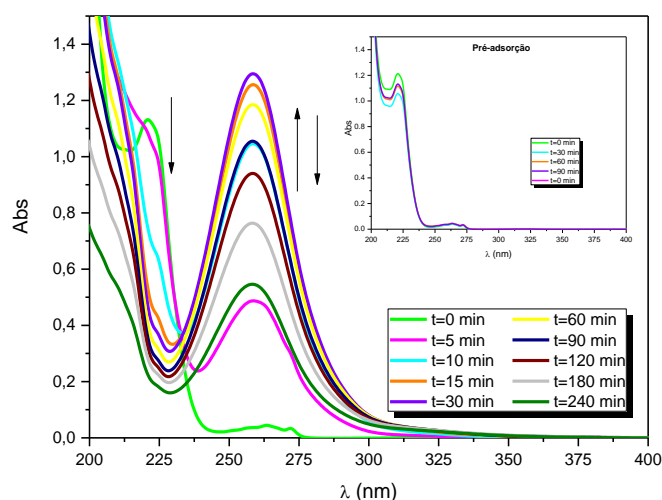


Figura 6.23 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com TiO₂ B500 $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

A Figura 6.24 representa os espectros de absorção do naproxeno ao longo do tempo de irradiação na presença de TiO₂ B500 e a absorção no escuro cujo valor obtido foi de 6,9%. Analisando a figura pode verificar-se que a banda de absorção ao comprimento de onda 230 nm vai sempre diminuindo ao longo do tempo de irradiação tendo-se observado ao fim de 60 min de irradiação um desaparecimento de 81,1% do composto, não se observando a formação de nenhuma banda nova. Quando se faz esta determinação por HPLC-DAD obtém-se 92% de degradação. Os resultados de TOC indicam que apenas 13% do composto foi mineralizado.

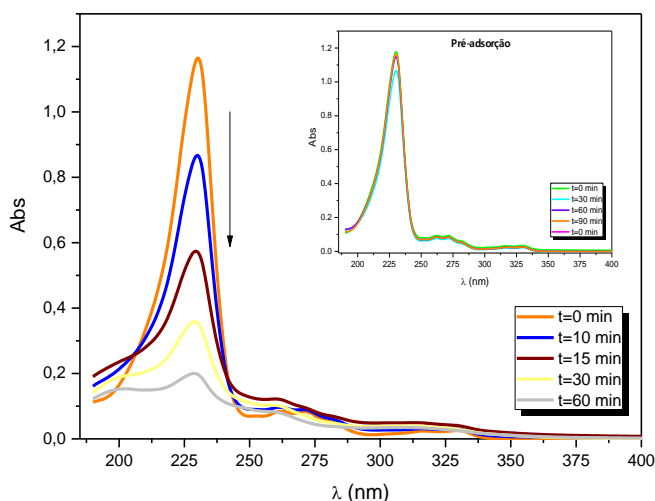


Figura 6.24 Espectros de absorção da solução aquosa de naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO₂ B500.

Os estudos cinéticos efetuados, Figura 6.25, mostram que as curvas de degradação fotoquímica obtidas ajustam-se bem a uma curva monoexponencial, o que sugere que o processo de tratamento aplicado conduz a reações de degradação que seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem, tendo-se obtido uma constante cinética de $8,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para o ibuprofeno e $9,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para o naproxeno.

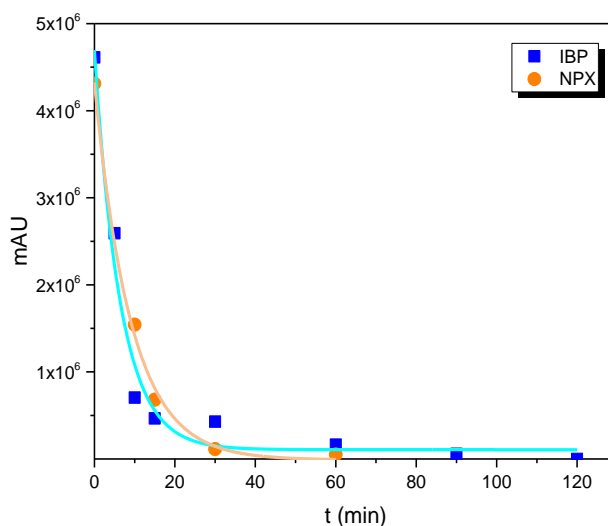


Figura 6.25 Evolução do sinal do ibuprofeno e do naproxeno ao longo do tempo na presença do TiO₂ B500, determinado por HPLC-DAD.

6.2.4.4 Fotodegradação do ibuprofeno e do naproxeno com TiO₂ M500

O catalisador TiO₂ sintetizado pelo método sol-gel não acidificado calcinado a 500°C (TiO₂ M) também foi testado na degradação de ibuprofeno e do naproxeno.

Os espectros de pré-adsorção encontram-se na figura inserida na Figura 6.26. Através dos dados dos espectros determinou-se por UV-vis a percentagem de adsorção tendo-se obtido 8,5%.

Analisando os espectros de absorção ao longo do tempo de fotólise, Figura 6.26, pode verifica-se que após 5 min de fotólise a intensidade das bandas de absorção a 258 nm começam a aumentar até se atingirem os 30 min de fotólise tendo posteriormente começado a diminuir e as outras bandas características diminuem sempre ao longo da fotólise.

Ao fim de 120 min de fotólise tem-se 63,2% de degradação do composto e ao fim de 240 min de fotólise, verifica-se o desaparecimento do ibuprofeno com uma percentagem de degradação de 80% determinada por UV-vis. Quando determinado por HPLC-DAD obtém-se uma percentagem de degradação de 97,3% ao fim de 120 min. Os resultados de TOC indicam que 50% do composto mineralizou.

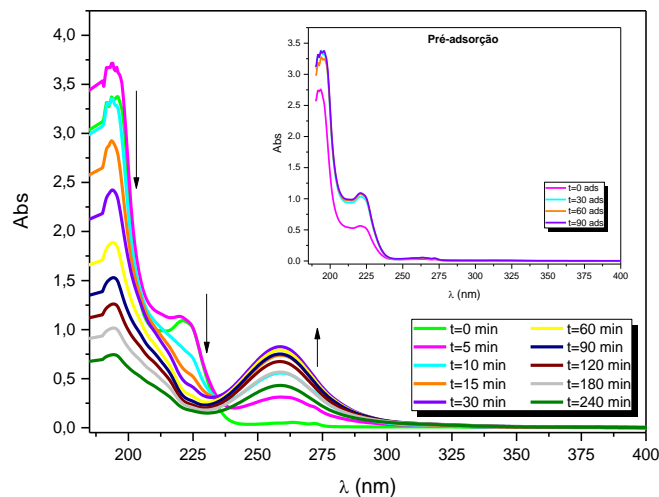


Figura 6.26 Espectros de absorção da solução de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com TiO₂ M500 $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

A Figura 6.27 representa os espectros de absorção do naproxeno ao longo do tempo de irradiação na presença de TiO₂ M500. Determinou-se a percentagem de adsorção, tendo-se obtido um valor de 7,2%.

Comparando com os resultados das adsorções com os outros catalisadores, verifica-se que este é o que tem maior adsorção.

Analisando a figura pode verificar-se que a banda de absorção ao comprimento de onda 230 nm vai sempre diminuindo ao longo do tempo de irradiação tendo-se observado ao fim de 60 min de irradiação um desaparecimento de 81,3% do composto, não se observando a formação de nenhuma banda nova. Quando se faz esta determinação por HPLC-DAD obtém-se 92,8% de degradação. Os resultados de TOC indicam que 67% do composto foi mineralizado.

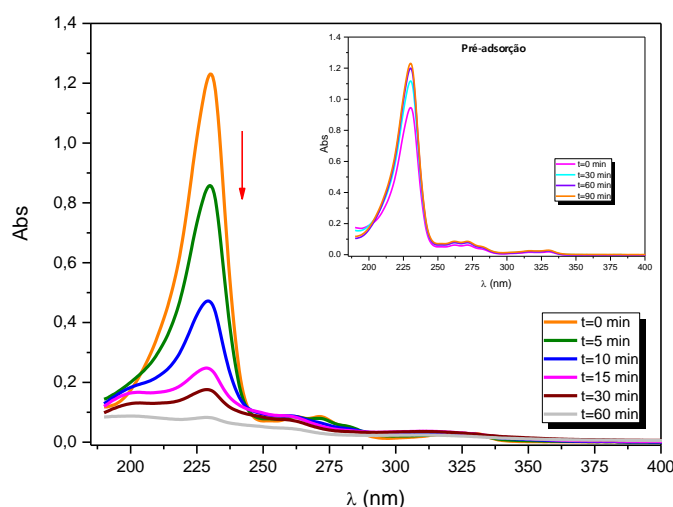


Figura 6.27 Espectros de absorção da solução aquosa de naproxeno $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com 0.5 g.L^{-1} de TiO₂ M500.

Os estudos cinéticos efetuados, Figura 6.28, demonstram que as curvas de degradação fotoquímica obtidas ajustam-se bem a uma curva monoexponencial, o que sugere que o processo de tratamento aplicado conduz a reações de degradação que seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem, tendo-se obtido uma constante cinética de $1,5 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ para o ibuprofeno e $2,8 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ para o naproxeno.

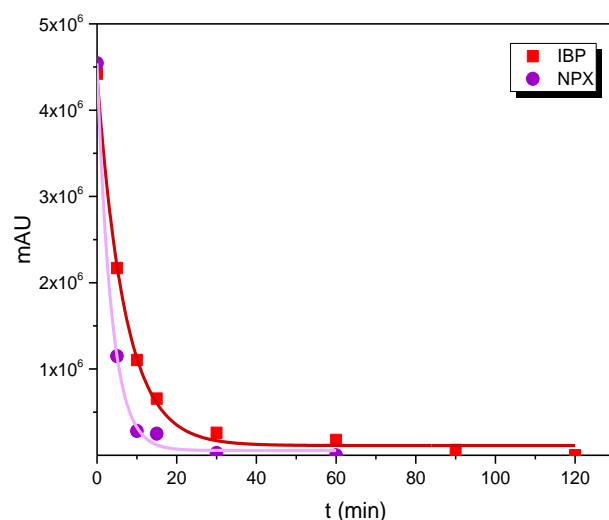


Figura 6.28 Evolução do sinal do ibuprofeno e do naproxeno ao longo do tempo na presença do TiO₂ M 500, determinado por HPLC-DAD.

Analisando as Tabelas 6.1 e 6.2, comparando os resultados obtidos, podemos inferir que com o ibuprofeno e com o naproxeno, o valor da adsorção é ligeiramente maior com o TiO₂ M, quando usamos a espectroscopia de absorção para esta determinação e maior com o TiO₂ P25 quando utilizamos o HPLC-DAD para a determinação.

Verifica-se que a extensão da transformação do ibuprofeno e a constante de velocidade de degradação são muito semelhantes para TiO₂ M e TiO₂ P25, enquanto que com o naproxeno são mais altas com o TiO₂ M.

Obteve-se 97% de degradação do ibuprofeno com o TiO₂ M após 120 min e com o naproxeno 93% após 60 min, mostrando a alta eficiência.

Tabela 6.1 Percentagem de degradação e constante cinética do ibuprofeno determinado por diferentes técnicas, após 120 min de fotólise.

Catalisador	UV-Vis			HPLC-DAD		
	% ads	% deg	k (min ⁻¹)	% ads	% deg	k (min ⁻¹)
TiO₂ P25	7,2	63,9	4,6x10 ⁻²	12,9	97,0	11,6x10 ⁻²
TiO₂ B	7,6	56,6	2,2x10 ⁻²	1,1	96,9	8,6x10 ⁻²
TiO₂ M	8,5	63,2	4,2x10 ⁻²	11,6	97,3	12,4x10 ⁻²

Tabela 6.2 Percentagem de degradação e constante cinética do naproxeno determinado por diferentes técnicas, após 60 min fotólise.

Catalisador	UV-Vis			HPLC-DAD		
	% ads	% deg	<i>k</i> (min ⁻¹)	% ads	% deg	<i>k</i> (min ⁻¹)
TiO₂ P25	5,8	79,6	2,0x10 ⁻²	23,1	90,4	10,2x10 ⁻²
TiO₂ B	6,9	81,1	2,7x10 ⁻²	5,0	92,0	9,8x10 ⁻²
TiO₂ M	7,2	81,3	1,6x10 ⁻²	9,7	92,8	13,7x10 ⁻²

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre a recombinação (e⁻, h⁺), das espécies reativas como (HO[•], h⁺) com o ibuprofeno e o naproxeno e ainda da fotoreação das espécies NSAID adsorvidas no catalisador.

Para obter alguma informação destes processos, traçou-se o gráfico da formação e desaparecimento dos produtos intermediários, com base nas variações de absorção a 258 nm (ibuprofeno) e 262 nm (naproxeno), Figura 6.29, que mostram diferenças entre a fotólise direta e a fotocatalise. Com o ibuprofeno, há uma absorção mais forte neste comprimento de onda com os fotocatalisadores. Além disso, com os catalisadores de TiO₂, a concentração intermediária máxima é observada em diferentes tempos de fotólise para os três catalisadores. Com irradiação de 254 nm, a concentração máxima do intermediário principal é observada após 5 min, enquanto que com irradiação a 365 nm é cerca de 60 min. Com catalisador e 365 nm de excitação, o máximo é observado após 15 min, confirmando a fotocatalise. Com o naproxeno a formação do fotoproduto com absorção a 262 nm só se obtém na fotólise direta.

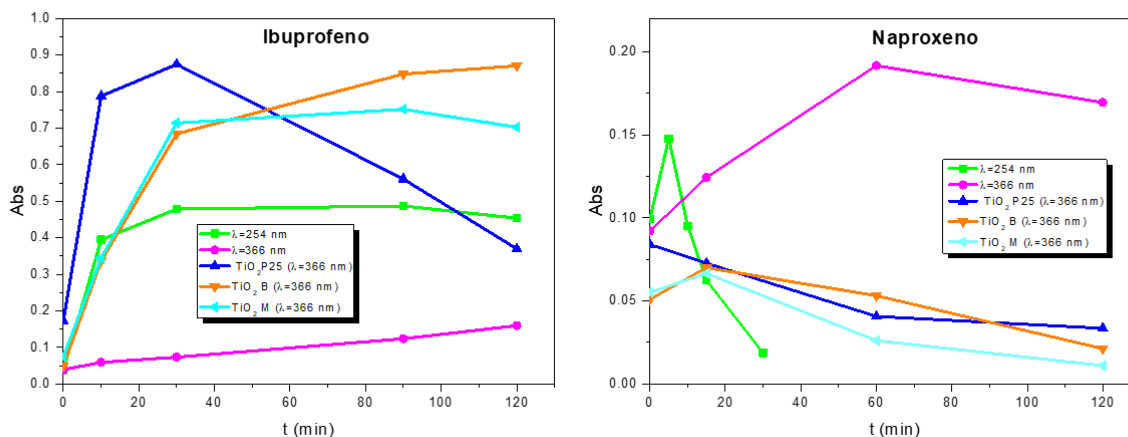


Figura 6.29 Comparação de formação e decaimento de intermediários em diferentes comprimentos de onda mediante a fotólise da solução aquosa do ibuprofeno ($\lambda = 258$ nm) e do naproxeno ($\lambda = 262$ nm) com irradiação com uma lâmpada de média pressão Hg, na ausência e presença de catalisador.

6.2.5 Medidas de carbono orgânico total

Os valores de TOC para amostras de ibuprofeno e naproxeno após 120 min de fotólise na presença de catalisador estão resumidos na Tabela 6.3. Da análise da tabela verifica-se que o TiO₂ M conduz a uma maior percentagem de mineralização do ibuprofeno, o que está em concordância com dados obtidos da constante de velocidade de degradação, mas em contraste com o observado com o alprazolam, em que a fotodegradação com o TiO₂ P25 conduz a uma maior percentagem de mineralização [342].

Os dados de TOC para naproxeno usando TiO₂ P25 e TiO₂ M fornecem as percentagens de mineralização de 79% e 67%, respetivamente, que são mais altas do que as observadas para o ibuprofeno (47% e 50%, respetivamente). O TiO₂ B dá a menor percentagem de mineralização (13% para o naproxeno e 42% para o ibuprofeno).

Tabela 6.3 Análises de TOC do ibuprofeno e do naproxeno após 120 min de fotocatalise heterogénea com TiO₂.

Catalisador	ibuprofeno		naproxeno	
	TOC (mgC.L ⁻¹)	% miner.	TOC (mgC.L ⁻¹)	% miner.
TiO₂ P25	10	47	0.5	79
TiO₂ B	11	42	2.1	13
TiO₂ M	9.4	50	0.8	67

Sabe-se que o pH da solução aquosa afeta a adsorção de poluentes na superfície do fotocatalisador, devido ao seu estado de protonação (pK_a (ibuprofeno) = 5,2, pK_a (naproxeno) = 4,2) [343]. Em solução neutra, tanto o ibuprofeno quanto o naproxeno são principalmente desprotonados; o ponto de carga zero de TiO₂ é cerca de 6 [344]. Enquanto o TiO₂ é carregado positivamente em meio ácido (pH <PZC), em pH >PZC, a superfície semicondutora é carregada negativamente, resultando em repulsão eletrostática entre o poluente e o semicondutor. No pH utilizado, existe ibuprofeno (pH = 4,6) e naproxeno (pH = 5,6) tanto na sua forma ácida como na base conjugada, esperando-se que a base conjugada se ligue à superfície do catalisador e provavelmente em maior quantidade da base no caso do naproxeno.

6.2.6 Caracterização dos produtos gerados na fotocatalise

Os principais produtos de fotodegradação do ibuprofeno com TiO₂ têm sido previamente reportados [325, 345] como resultado do ataque hidroxilo e da descarboxilação sem indicação de como ocorre a descarboxilação ou da sequência de reação em que a descarboxilação segue um ataque inicial de radicais hidroxilo.

Primeiro procuramos por esses produtos por LC-MS. A Figura 6.30 apresenta sinais de iões correspondentes a amostras irradiada e não irradiada de ibuprofeno. Este composto contém um grupo ácido e é, portanto, facilmente ionizado sob polaridade negativa, dando um sinal com m/z 205 ([IBP-H]⁻).

Os sinais obtidos a m/z 205 antes e depois da irradiação durante 30 min na presença de TiO₂ M, i) e ii), respetivamente, mostram que o ibuprofeno sofre cerca de 90% de degradação. Derivados hidroxilados de ibuprofeno, formados, são vistos a m/z 221 sob polaridade negativa ([IBP+O-H]⁻). A

Figura 6.30 iii) mostra o cromatograma do ião extraído a m/z 221. Um único sinal próximo de 9 min sugere a formação de ibuprofeno hidroxilado.

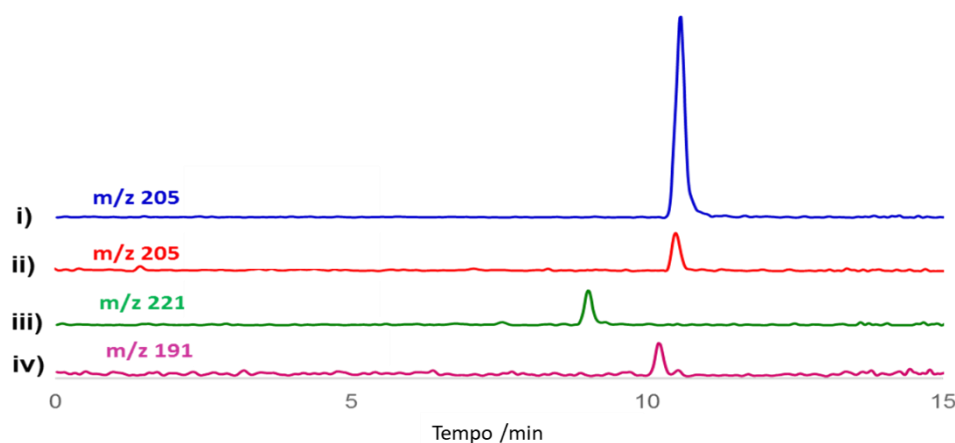


Figura 6.30 Traços de *single ion* do ibuprofeno em suspensão aquosa com TiO₂ M, determinados por LC-MS sob polaridade negativa, antes e depois da irradiação. i) ibuprofeno antes da irradiação, m/z 205, [IBP-H]; ii) ibuprofeno após irradiação, m/z 205, [IBP-H]; iii) produto de fotodegradação, m/z 221 [IBP + O-H]; iv) produto de fotodegradação, m/z 191.

Estudos adicionais sobre a estrutura deste sinal foram realizados pelo ESI-MS². O espectro ii) da Figura 6.31 mostra a fragmentação do sinal observado a m/z 221. A principal via de fragmentação envolve a libertação de 44 Da que corresponde a CO₂ que também é observada para o ibuprofeno (espectro i), Figura 6.31. Tem sido reportado que o ibuprofeno sofre ataque pelo radical hidroxilo no grupo metilpropil na fotocatalise por TiO₂ dando origem a metil propanol [310, 325, 345].

Pensamos que o processo não é este uma vez que é reportado que os álcoois alifáticos perdem 18 Da (H₂O) após ESI-MS/MS [[346]. Nenhuma perda de 18 Da foi observada para o sinal m/z detetado, Figura 6.31 i), sugerindo que, nas nossas condições de reação, a reação do ibuprofeno com o radical hidroxilo, a hidroxilação, ocorre em outra parte da molécula, nomeadamente no anel aromático. A reação de radicais hidroxilo com compostos aromáticos alquilados é conhecida envolver vias competitivas de adição ao anel aromático para dar radicais hidroxíciclohexadienilo e abstração de átomos de hidrogénio da cadeia lateral alquilo, para produzir radicais benzilo [347, 348].

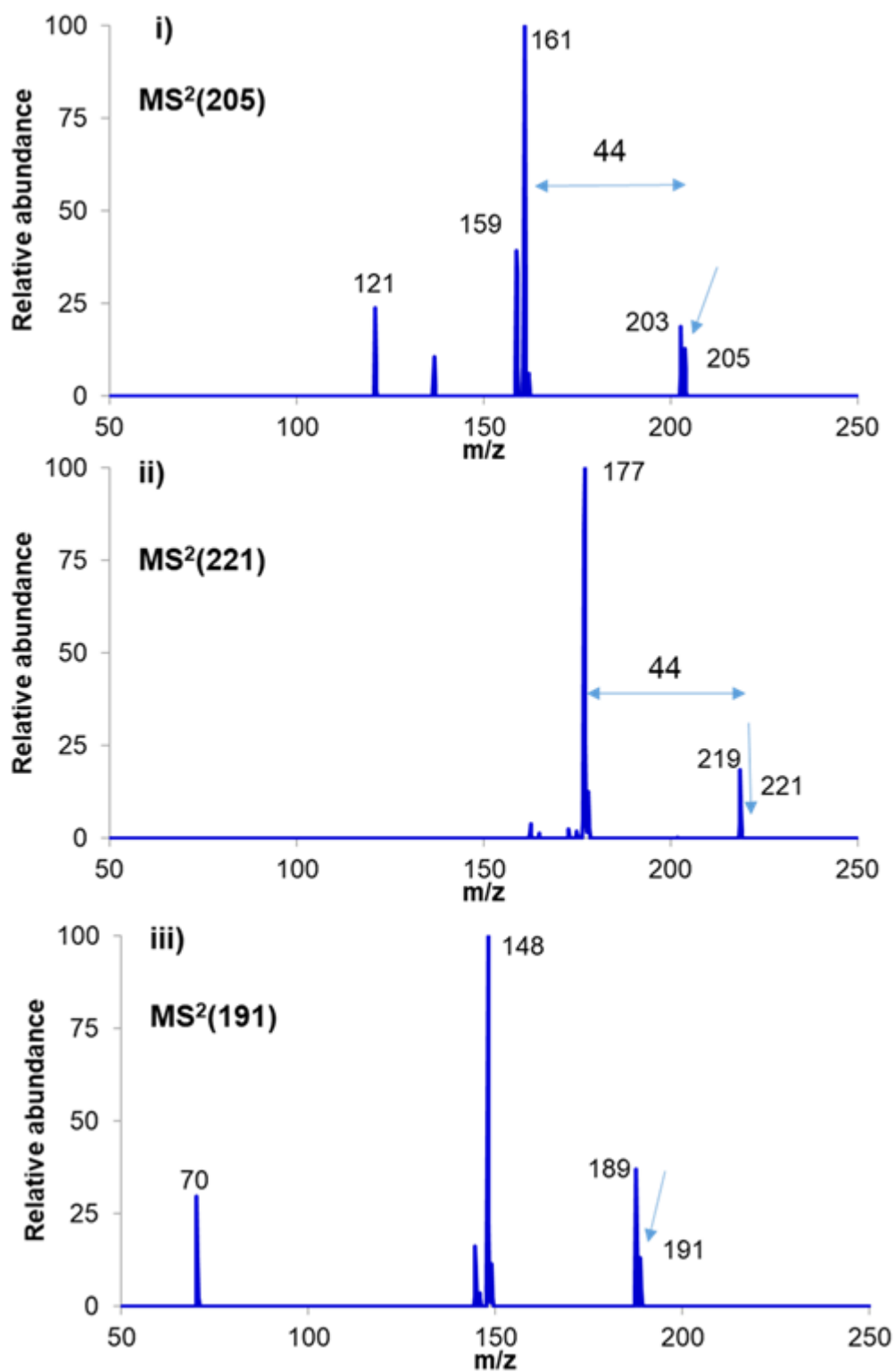


Figura 6.31 Espectros de fragmentação do ibuprofeno e dos fotoprodutos do ibuprofeno. **i)** MS² (205); **ii)** MS² (221); **iii)** MS² (191). As setas indicam os picos fragmentados.

Em fase gasosa [349] e em solução, a adição do radical hidroxilo [347] ao anel é experimentalmente a reação dominante. A formação de produtos fenólicos resultantes da reação ibuprofeno foi observada após o ataque com HO[•] durante pulso radiólise de soluções aquosas [348] o que é provável resultar da dissociação dos radicais hidroxiciclohexadienilo, como também é sugerido para a fotólise de ibuprofeno com TiO₂ P25 [350]. Um estudo da teoria do funcional da densidade (DFT) da reação dos radicais hidroxilo com ibuprofeno sugere que a abstração do átomo de hidrogénio é mais importante que a adição HO[•] ao anel aromático [351]. No entanto, isso não está de acordo com os resultados da observação direta da reação do radical hidroxilo por pulso radiólise [348] e por outro lado as velocidades observadas da adição do radical hidroxilo a aromáticos (tipicamente $7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [347, 352] são cerca de duas ordens de grandeza mais rápidas do que as calculadas por DFT. Isso pode refletir a necessidade de incluir a formação de um aduto intermediário π do radical HO[•] ao anel aromático [349] no estudo teórico para o processo de adição de radical.

Os produtos de fotocatalise referidos para o ibuprofeno são relativamente não polares [325, 345] e não ionizam eficientemente sob ESI-MS. Portanto, decidiu-se estudar os fotoprodutos de ibuprofeno por GC-MS após extração com diclorometano. A Figura 6.32, GC-MS de amostras não irradiadas e irradiadas de ibuprofeno em TiO₂ M, revela a formação de dois produtos principais identificados como 1-(4-isobutilfenil) etanona (m/z 176) e 1-(4-isobutilfenil) etanol (m/z 178) usando a biblioteca espectral de massa NIST05 (similaridade > 90 %).

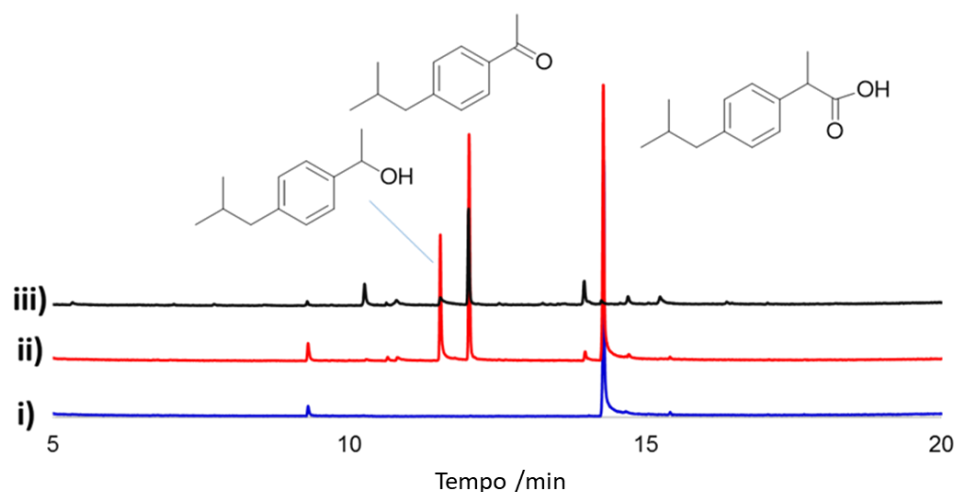


Figura 6.32 Traços GC-MS de amostras de ibuprofeno extraídas com diclorometano (1:20, diclorometano: água) antes da irradiação, i), após irradiação durante 10 min, ii) após irradiação durante 120 min iii) com TiO₂ M. As estruturas inseridas mostram os compostos identificados.

Os espectros de ionização por impacto eletrônico desses produtos são dados na Figura 6.33. Como a hidroxilação é o passo principal da reação, pesquisou-se a formação de derivados hidroxilados dos produtos mencionados acima identificados por GC-MS. Detetamos a formação de sinais com m/z 192 por CG-MS (formados por impacto eletrônico) que corresponde ao sinal com m/z 191 formado após a perda de um próton sob ESI negativo, Figura 6.30, iv) e 6.31 iii). Este produto pode resultar da hidroxilação da 1-(4-isobutilfenil) etanona ou da descarboxilação da ibuprofeno hidroxilado. Os compostos resultantes da hidroxilação do 1-(4-isobutilfenil) etanol não foram observados. O composto com m/z 176 foi previamente referido por Mandhavan *et al.* [353] após sonofotocatálise utilizando TiO₂ Degussa P25 e por Caviglioli *et al.* [354] após degradação oxidativa de ibuprofeno usando solução de permanganato. Illés *et al.* [348] estudaram a degradação do ibuprofeno induzida por HO•, por pulso radiólise, e também referiram a formação de produtos com $(m/z) = 178$ e $(m/z) = 176$. Szabó *et al.* [355] estudaram a fotodegradação do ibuprofeno com UV e UV/VUV e encontraram além de 1-(4-isobutilfenil) etanona ($(m/z) = 176$) e de 1-(4-isobutilfenil) etanol ($(m/z) = 178$), o composto 1-isobutil-4-vinilbenzeno ($(m/z) = 160$) e o 1-etil-4-isobutilbenzeno ($(m/z) = 162$). Os compostos com m/z 160, e m/z 162, também foram detetados nas nossas amostras por GC-MS e identificados usando a biblioteca NIST05 (similaridade > 90%).

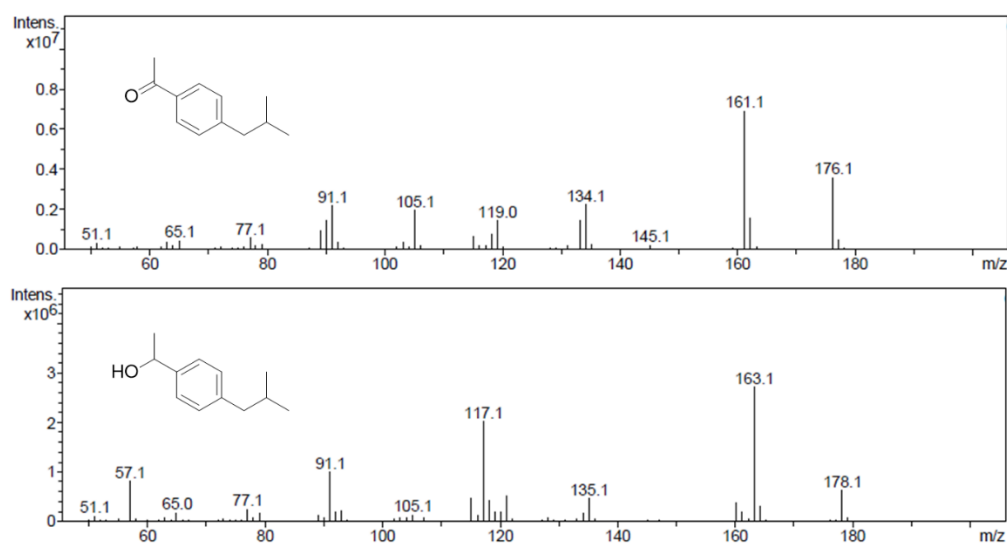


Figura 6.33 Espectros de ionização, por impacto eletrônico, dos principais produtos de fotocatalise do ibuprofeno.

Os mesmos produtos de degradação foram observados para o TiO₂ P25, TiO₂ B e TiO₂ M. Dados da literatura [41, 355] indicam que o fotoproducto 1-(4-isobutilfenil) etanona é tóxico e tem atividade lítica sobre os eritrócitos. O 1-(4-isobutilfenil) etanol também mostrou ter efeitos tóxicos na quantidade de

proteína celular e da atividade enzimática intracelular da LDH e da GOT em cultura de fibroblastos [346, 355, 356].

Os principais produtos das degradações fotocatalíticas do naproxeno com TiO₂ indicados previamente resultam da desmetilação, descarboxilação e dimerização [324]. Estudos por espectroscopia de absorção, neste trabalho, indicam que o naproxeno sofre quase completa degradação após 15 min de irradiação. A extração com diclorometano seguida por análise por GC-MS revelou a formação de 1-(2-metoxinaftaleno-6-il) etanona (m/z 220) e 1-(2-metoxinaftaleno-6-il) etanol (m/z 202), Figura 6.34 ii).

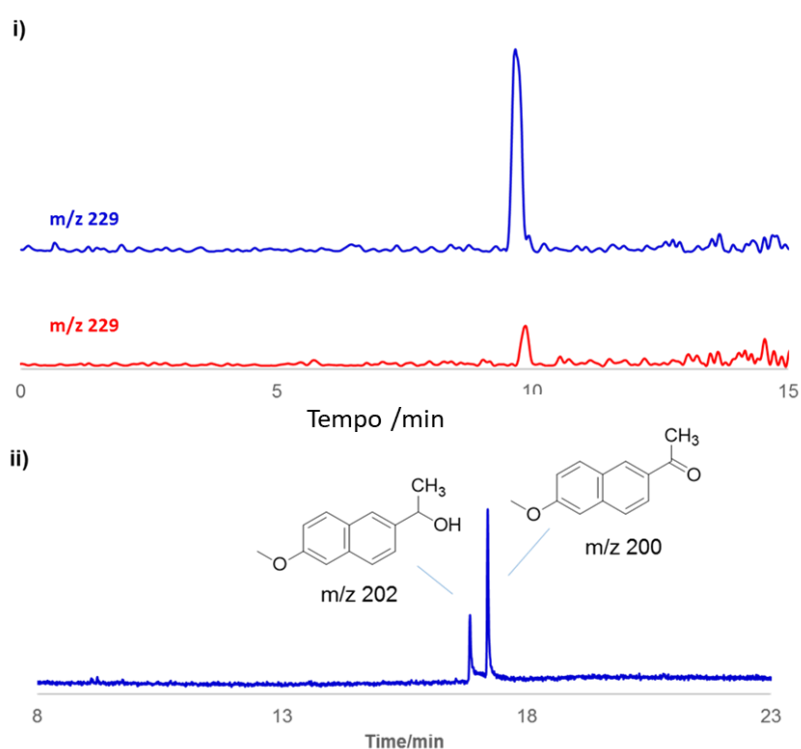


Figura 6.34 Traços de *single ion de LC-MS* de naproxeno em suspensão aquosa com TiO₂ M, antes e após irradiação, sob polaridade negativa, **i)**, GC-MS de naproxeno extraído com diclorometano (1:20, diclorometano: água) após irradiação durante 15 min (TiO₂ M), **ii)**. As estruturas inseridas mostram os compostos identificados.

Os espectros de impacto eletrônico destes produtos, são apresentados na Figura 6.35. Também foram detetados vestígios de 2-etinil-6-metoxinaftaleno, Figura 6.36. Todas as identificações foram realizadas utilizando a biblioteca espectral de massa NIST05 com similaridades > 90%. Como observado para o ibuprofeno, a descarboxilação é responsável pelos produtos principais. Os compostos

resultantes da hidroxilação do naproxeno não foram observados por LC-MS ou GC-MS. No entanto, não podemos excluir a sua formação, pois esses compostos também podem sofrer fotocatalise. Os produtos de dimerização e desmetilação descritos (Mendez-Arriaga *et al.* [41, 310]) não foram encontrados nas nossas amostras. O produto com m/z 200 também foi referido anteriormente por Arany *et al.* [332].

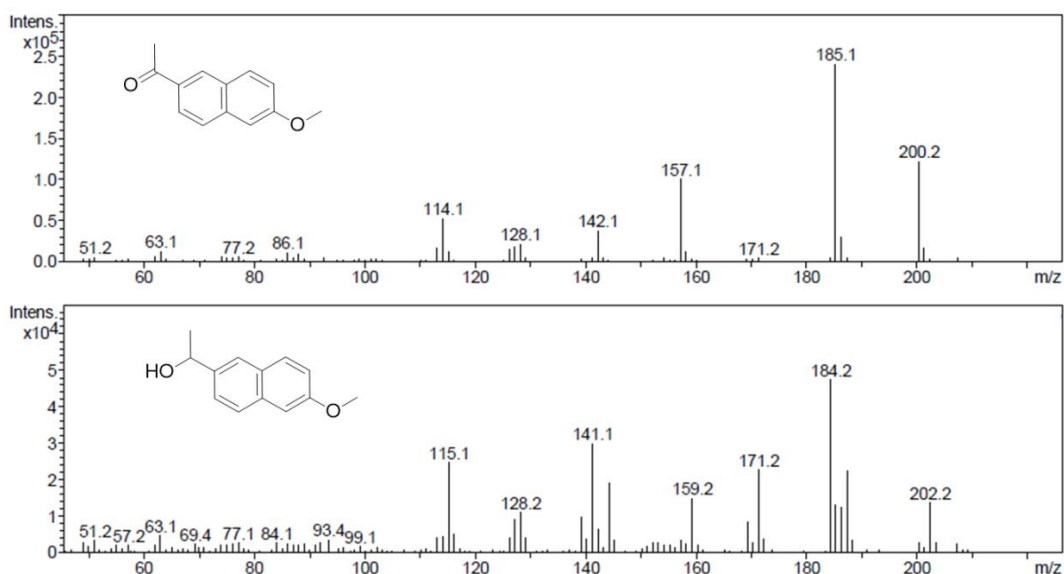


Figura 6.35 Espectros de ionização por impacto de eletrónico dos principais produtos de fotocatalise do naproxeno.

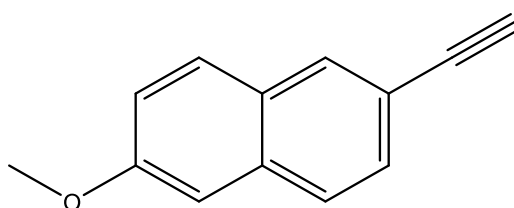


Figura 6.36 Estrutura química do 2-etinil-6-metoxinaftaleno.

Nas Tabelas 6.4 e 6.5 encontram-se sumarizados os fotoprodutos obtidos por LC-MS e GC-MS para o ibuprofeno e para o naproxeno, respetivamente.

Tabela 6.4 Fotoprodutos do ibuprofeno obtidos por LC-MS, ESI em modo negativo, e GC-MS (impacto eletrônico).

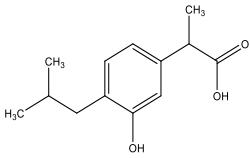
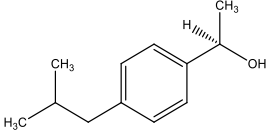
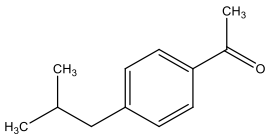
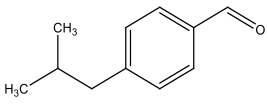
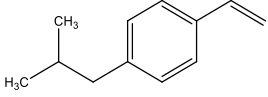
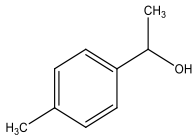
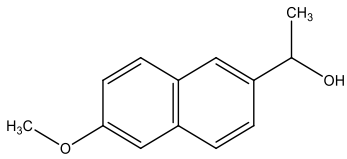
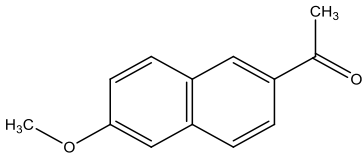
Nome	m/z	Modo de detecção	Estrutura
Ácido 2- (3-hidroxi-4-isobutilfenil) propanóico	221	LC-MS	
1-(4-isobutilfenil)etanol	178	GC-MS	
1-(4-isobutilfenil)etanona	176	GC-MS	
1-etil-4-isobutilbenzeno	162	GC-MS	
1-isobutil-4-vinilbenzeno	160	GC-MS	
1-(p-tolil)etanol	136	LC-MS	

Tabela 6.5 Fotoprodutos do naproxeno obtidos por GC-MS (impacto eletrônico).

Nome	m/z	Modo de detecção	Estrutura
1-(6-metoxinaftaleno-2-il)etanol	202	GC-MS	
1-(6-metoxinaftaleno-2-il)etanona	200	GC-MS	

6.2.7 Considerações mecanísticas

A transformação fotocatalítica do ibuprofeno foi previamente estudada por Méndez-Arriaga *et al.* [41, 310] utilizando foto-Fenton e TiO₂ Degussa e por Jallouli *et al.* [325] usando TiO₂. Méndez-Arriaga *et al.* [41, 310] sugeriram que os produtos de baixo peso molecular surgem principalmente da descarboxilação e hidroxilação, sendo a hidroxilação a etapa inicial da fotocatalise, seguida da desmetilação ou descarboxilação. A fototransformação do naproxeno na superfície do TiO₂ foi relatada como envolvendo descarboxilação e hidroxilação [357]. Os nossos estudos demonstram que a direta descarboxilação é a principal via fotocatalítica para o ibuprofeno e o naproxeno na superfície do TiO₂ e sugere que a interação do grupo ácido carboxílico (ou sua base conjugada) com a superfície fotocatalítica é um passo chave na reação.

Uma hipótese razoável é que tanto o ibuprofeno quanto o naproxeno estão ligados à superfície do TiO₂ e, na fotólise a descarboxilação oxidativa ocorre em paralelo com o ataque do radical hidroxilo. Embora a ideia destes processos ocorrem em paralelo esteja de acordo com sugestões recentemente reportadas por Jallouli *et al.* [325] na degradação fotocatalítica heterogênea de ibuprofeno em água usando Evonik P-25 TiO₂ e um LED UV para excitação a 382 nm, existem algumas diferenças mecanísticas. Os passos de reação dependem da localização do substrato e da natureza das espécies oxidantes. Algumas das informações mais claras sobre a ligação na superfícies de TiO₂ vêm da espectroscopia vibracional geração de soma de frequência, SFG, [358]. A ligação do ácido acético à anatase envolve exclusivamente quimissorção através do grupo ácido (ou sua base conjugada) na superfície do óxido. Na ausência de restrições estereas, é provável que este seja um modo de ligação importante para os ácidos carboxílicos orgânicos. Em contraste, com o metanol, são propostos dois modos de adsorção, a fisissorção e a quimissorção dissociativa. O metanol e substratos similares são livres de se mover na superfície do semicondutor e reagir com espécies móveis. Esses dois modos de ligação provavelmente levam a diferentes reações na fotocatalise heterogênea.

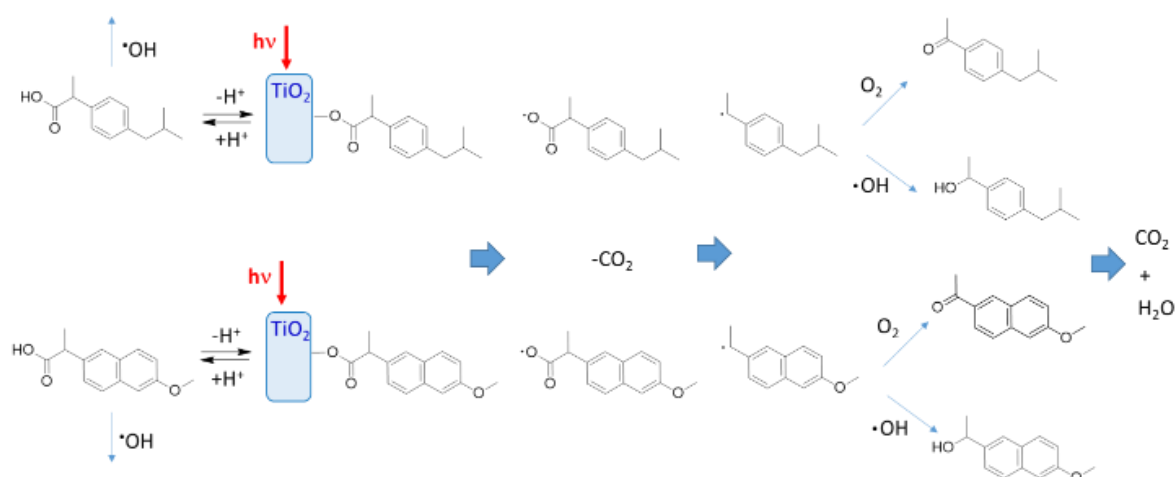
A natureza das espécies oxidantes no dióxido de titânio, após a absorção inicial de luz e geração de pares de elétron/lacuna, tem sido uma questão de discussão, [94, 97, 289, 299, 359, 360] havendo consenso de que lacunas, radicais hidroxilo, radical superóxido, oxigênio singlete e possivelmente outras espécies reativas de oxigênio, podem estar envolvidos no processo. As espécies oxidantes podem estar ligadas ou livres, o que afetará o tipo de reações possíveis. O principal processo de oxidação envolvendo as lacunas dos semicondutores será a transferência de elétron, enquanto, os radicais hidroxilo sofrem predominantemente reações bimoleculares de adição e átomo de hidrogênio, mas não é claro que possam induzir transferência de elétron num único passo como seria necessário se estivessem envolvidos na reação de descarboxilação. Em concordância com isto nos estudos de pulso radiólise de Illés *et al.* [348] não foi reportada a formação de produtos descarboxilados.

Perceção sobre o que pode estar a acontecer no presente caso com ibuprofeno e naproxeno vem da comparação do comportamento do ácido fórmico e metanol na oxidação em elétrodos policristalinos de anatase [361].

Com o ácido fórmico, a oxidação envolve a transferência direta da lacuna da banda de valência para o substrato, que é equivalente à transferência de um eletrão do ácido fórmico/formado para o semiconductor para dar HCO₂[•] radicais, que então originam dióxido de carbono e átomos de hidrogénio. Extrapolando o comportamento para outros ácidos carboxílicos sugere as reações:



O passo de descarboxilação (Eq. 6.2) ocorre na escala temporal de ps. [362, 363]. Em contraste, estudos com metanol na superfície do TiO₂ indicam que a oxidação ocorre indiretamente através de radicais hidroxilo ligados à superfície [361]. As diferenças no comportamento do ácido fórmico e do metanol correlacionam-se bem com os diferentes tipos de ligação identificados por espectroscopia SFG [358]. Embora a extrapolação desse comportamento para as duas vias concorrentes observadas com ibuprofeno e naproxeno, não seja sem risco, nós sugerimos envolver descarboxilação oxidativa do substrato quimissorvido e ataque de radical hidroxilo fisissorvido, mais móvel, pensamos que isso fornece uma explicação satisfatória do comportamento observado. A presença de mecanismos competitivos pode também explicar a falta de pontos isobéctico nos espectros de absorção com o tempo de fotólise. Estas sugestões mecanicistas para os dois compostos são ilustradas esquematicamente no Esquema 6.1.



Esquema 6.1 Propostas de vias concorrentes para a degradação fotocatalisada de ibuprofeno e naproxeno por TiO₂.

De acordo com este esquema, as rotas de degradação também são provavelmente afetadas pela estrutura do catalisador e pelo pH da solução. Jallouli *et al.* [325] demonstraram claramente um pH ótimo (5,0-5,3) para a degradação fotocatalisada de ibuprofeno com TiO₂ Degussa P25, que é devido ao balanço entre o ponto de carga zero do catalisador e o pK_a do substrato. Também há fortes evidências, que a atividade fotocatalítica com TiO₂ depende fortemente das fases presentes provavelmente influenciado pelo método de síntese, grau de calcinação e morfologia [216].

6.3 Fotodegradação do ibuprofeno e do naproxeno com outros materiais catalíticos

A fim de diminuir a *band gap* e aumentar a eficiência da degradação na zona do espectro solar, nesta parte do trabalho serão apresentados resultados da degradação do ibuprofeno e do naproxeno com outros catalisadores sintetizados.

6.3.1 TiO₂/Carvão Ativado calcinado a 500°C

Na Figura 6.37 encontram-se representados os espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno 1,5x10⁻⁴ mol.dm⁻³ fotolisada ao longo do tempo com TiO₂/carvão ativado Darco. Analisando a figura, verifica-se que após 5 min de fotólise a intensidade da banda de absorção a 258 nm começa a aumentar até se atingir os 120 min de fotólise, tendo posteriormente começado a diminuir muito lentamente.

Ao fim de 120 min de fotólise obtém-se 60% de degradação e após 240 min de fotólise, verifica-se o desaparecimento do ibuprofeno com uma percentagem de degradação de 68% determinada por UV-vis.

Analisando os espectros verifica-se que existe um ponto isobéstico, o que indica que o ibuprofeno se está a converter num produto de degradação. Na Figura 6.38 encontra-se representados a absorção do ibuprofeno e do fotoproduto. Verifica-se que a velocidade de desaparecimento do ibuprofeno 2,0x10⁻² min⁻¹ é menor que a velocidade de aparecimento do fotoproduto 1,1x10⁻¹ min⁻¹.

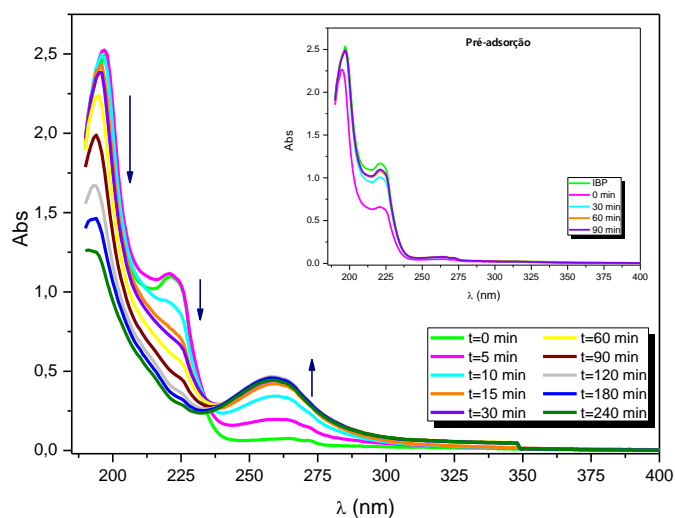


Figura 6.37 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $\text{TiO}_2/\text{CA Darco500 } 1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

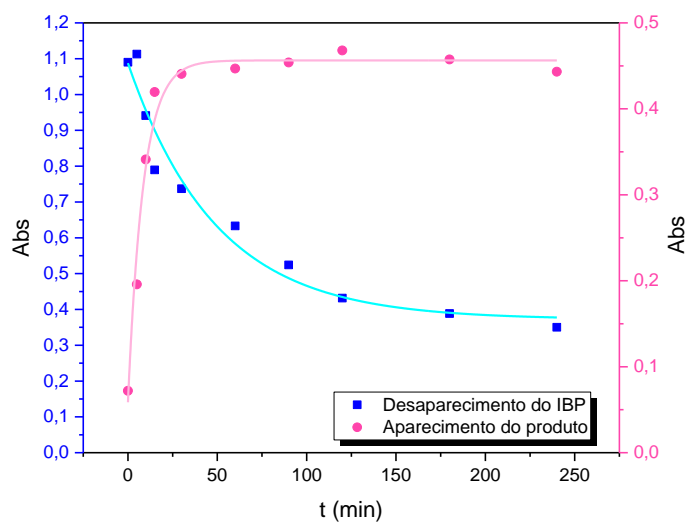


Figura 6.38 Gráfico da absorção do ibuprofeno e do produto em função do tempo.

O mesmo estudo foi realizado utilizando o naproxeno. Na Figura 6.39 encontram-se representados os espectros de absorção da solução de naproxeno fotolisada ao longo do tempo com $\text{TiO}_2/\text{carvão ativado Darco}$.

Da análise da Figura 6.39, verifica-se que até aos 30 min de fotólise a intensidade da banda de absorção a 230 nm decresce significativamente e após os 180 min, esta permanece praticamente constante.

Ao fim de 120 min de fotólise obtemos 80% de degradação e após 360 min de fotólise, verifica-se o desaparecimento do naproxeno com uma percentagem de degradação de 85% determinada por UV-vis.

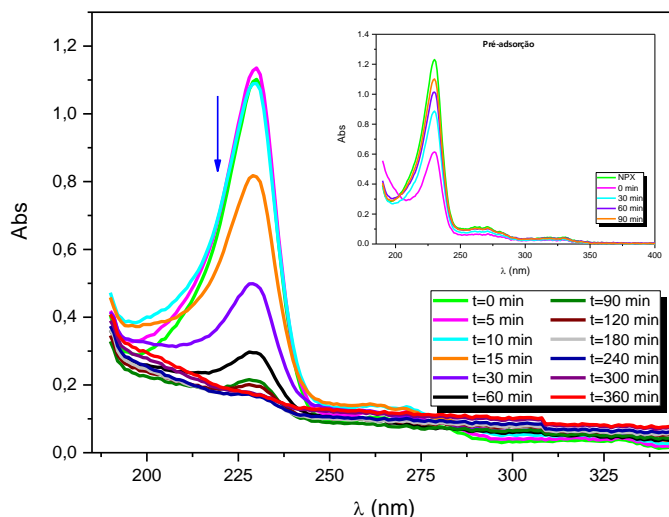


Figura 6.39 Espectros de absorção da solução aquosa de naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO₂/CA Darco 500.

Os estudos cinéticos efetuados para a fotodegradação do ibuprofeno e naproxeno com o catalisador com carvão ativado, Figura 6.40, demonstram que as curvas de degradação fotoquímica obtidas ajustam-se bem a uma curva monoexponencial, o que sugere que o processo de tratamento aplicado conduz a reações de degradação que seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem, tendo-se obtido uma constante cinética de $2,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para o ibuprofeno e $3,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para o naproxeno.

Comparando os resultados obtidos com o TiO₂ M, uma vez que se seguiu a mesma rota de síntese, verifica-se que se obtiveram melhores percentagens de degradação do ibuprofeno quando se utiliza o catalisador com carvão ativado, o que indica que o carvão ativado tem um efeito sinérgico, já no caso do naproxeno necessitamos de mais tempo para obter as mesmas percentagens de degradação usando o catalisador com carvão ativado.

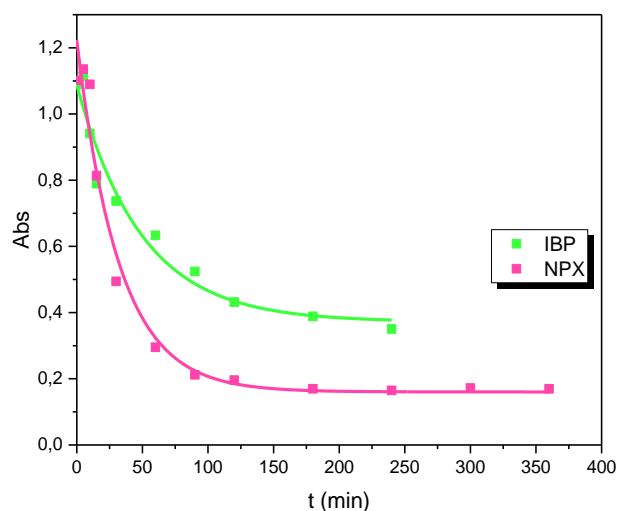


Figura 6.40 Evolução da concentração do ibuprofeno e do naproxeno ao longo do tempo na presença do catalisador com carvão ativado, determinado por UV-vis.

6.3.2 TiO_2/WO_3

Na Figura 6.41 encontram-se representados os espectros de absorção referentes à degradação do ibuprofeno com o catalisador TiO_2/WO_3 . Da análise da figura pode-se verificar que a banda de absorção a 220 nm diminui ao longo do tempo, tendo-se obtido ao fim de 120 min 61% de degradação e após 240 min de fotólise uma percentagem de degradação de 78% determinada por espectroscopia de absorção UV-vis. Verifica-se também que a banda a 258 nm tem um aumento ao longo do tempo de irradiação até um máximo de 90 min, havendo um decréscimo da mesma após este período.

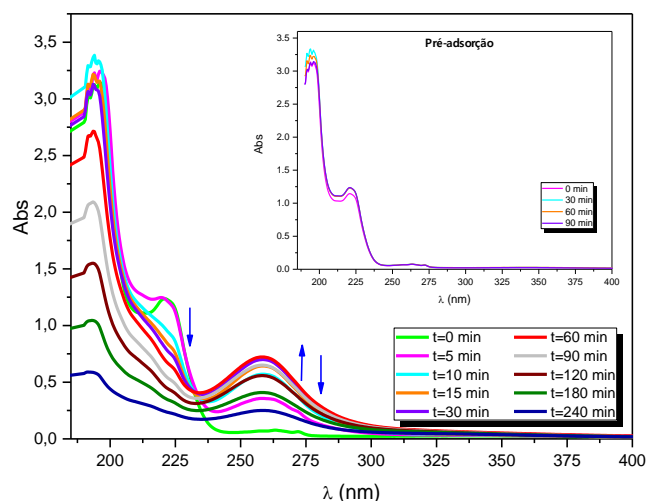


Figura 6.41 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com TiO_2/WO_3 $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Na Figura 6.42 encontram-se representados os espectros de absorção referentes à degradação do naproxeno com o catalisador TiO_2/WO_3 . Da análise da figura pode-se verificar que a banda de absorção a 230 nm diminui rapidamente ao longo do tempo, tendo-se obtido ao fim de 30 min de fotólise uma percentagem de degradação de 92% determinada por UV-vis.

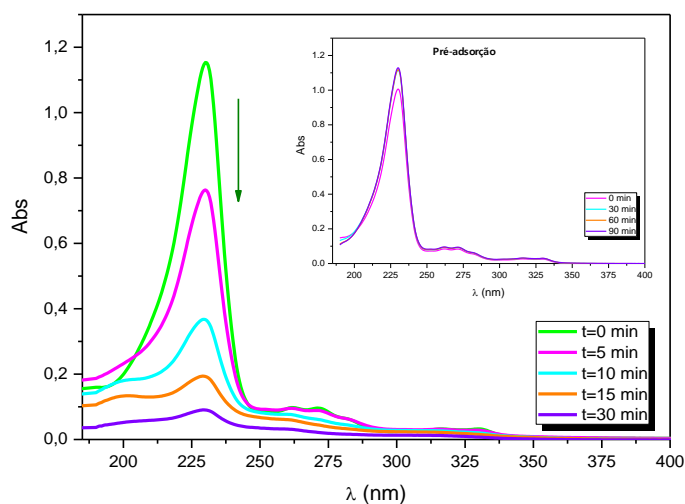


Figura 6.42 Espectros de absorção da solução aquosa de naproxeno $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO_2/WO_3 500.

Foram realizados estudos cinéticos às fotólises do ibuprofeno e do naproxeno com o catalisador TiO_2/WO_3 500, Figura 6.43. Os estudos demonstram que as curvas de degradação fotoquímica obtidas ajustam-se bem a uma curva monoexponencial, o que sugere que o processo de tratamento aplicado conduz a reações de degradação que seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem, tendo-se obtido uma constante cinética de $1,1 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ para o ibuprofeno e $6,6 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ para o naproxeno.

Tendo em conta os resultados obtidos para a degradação do ibuprofeno com TiO_2 M e TiO_2 P25, verifica-se que ao utilizar o catalisador com tungsténio, ao fim do mesmo tempo tem-se aproximadamente mais 30% de degradação do que com os catalisadores sem o WO_3 .

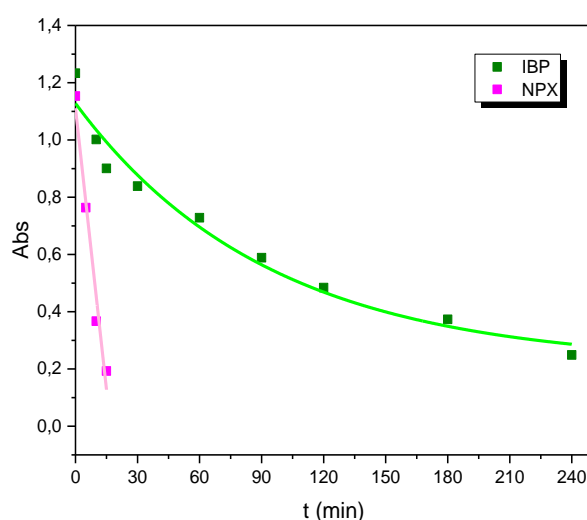


Figura 6.43 Evolução da concentração do ibuprofeno e do naproxeno ao longo do tempo na presença dos catalisadores de WO_3/TiO_2 500, determinado por UV-vis.

6.3.3 TiO_2/Co

Na Figura 6.44 encontram-se representados os espectros de absorção referentes à degradação do ibuprofeno com o catalisador TiO_2/Co . Da análise da figura pode-se verificar que a banda de absorção a 220 nm começa a aumentar muito lentamente e posteriormente decresce, tendo-se obtido ao fim de 240 min de fotólise uma percentagem de degradação de 29% determinada por UV-vis. Já para a banda a 258 nm observa-se um aumento da mesma ao longo do tempo de irradiação, ou seja, esta banda está sempre a crescer.

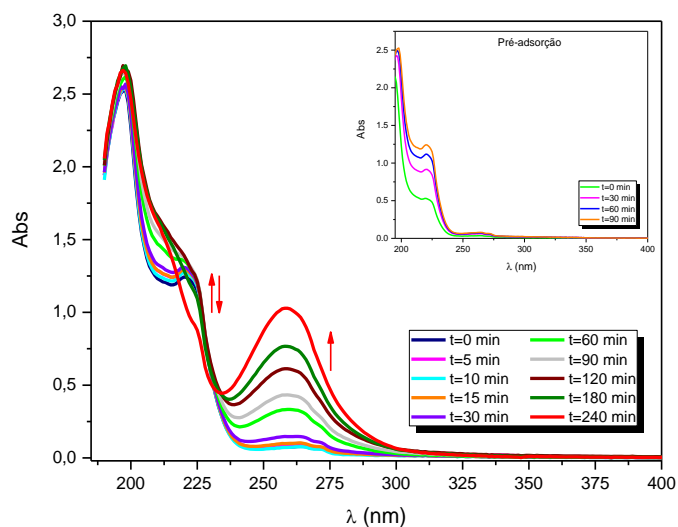


Figura 6.44 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ fotolisada ao longo do tempo com TiO₂/Co 500 1,0 g.L⁻¹.

Na Figura 6.45 encontram-se representados os espectros de absorção referentes à degradação do naproxeno com o catalisador TiO₂/Co onde se pode verificar que a banda de absorção a 230 nm começa a subir até aos 30 min e posteriormente diminui ao longo do tempo, tendo-se obtido ao fim de 120 min de degradação 31% e após 360 min de fotólise uma percentagem de degradação de 66% determinada por espectroscopia de absorção UV-vis.

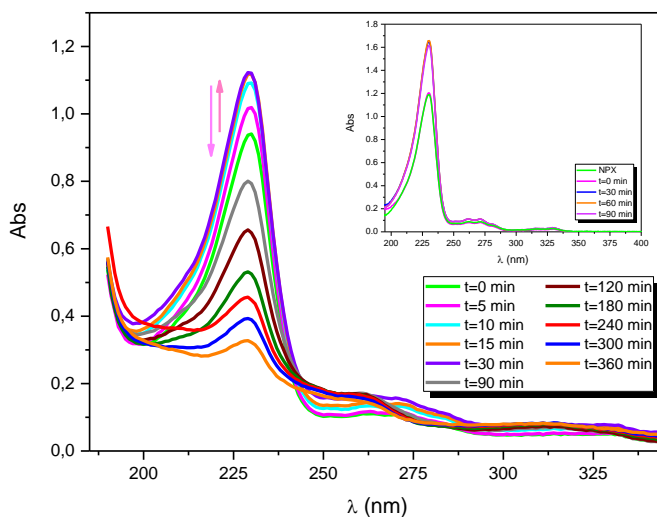


Figura 6.45 Espectros de absorção da solução aquosa de naproxeno $1,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ fotolisada ao longo do tempo com 0,5 g.L⁻¹ de TiO₂/Co 500.

O catalisador dopado com cobalto, apresenta degradações mais baixas, comparativamente aos catalisadores não dopados. Verifica-se que a reação de degradação é muito lenta, este facto pode dever-se à existência de estados localizados no cobalto que devido à transferência de grande parte da energia, eficiente relaxação não radiativa e recombinação e^-/h^+ , fazem com que a eficiência fotocatalítica seja menor.

6.3.4 TiO_2/Fe impregnado

O catalisador de titânio com ferro obtido conforme descrito no Capítulo 2, foi feito por impregnação. Este catalisador apresenta um tamanho de cristalito de 13.7 \AA , uma área de superfície de $75,4 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e um diâmetro de poro $0,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Na Figura 6.46 encontram-se os espectros de absorção referentes à degradação do ibuprofeno com TiO_2/Fe . Analisando os espectros na pré-adsorção verifica-se que o composto é bastante adsorvido na superfície deste catalisador, tendo-se obtido uma percentagem de adsorção de 45%.

Analisando os espectros de absorção referentes à fotólise, pode-se verificar que a banda a 220 nm permanece praticamente constante, ou seja, parece que o ibuprofeno não se está a degradar ao longo do tempo, por sua vez a banda a 258 nm tem um aumento após 5 min de irradiação até aos 15 min de irradiação, após este período decresce lentamente.

A percentagem de degradação do ibuprofeno obtida ao fim de 240 min de fotólise foi de 20%, determinada por espectroscopia de absorção UV-vis, um valor muito baixo comparando com as degradações obtidas até agora com os catalisadores referidos nas secções anteriores.

O resultado obtido com o TiO_2/Fe impregnado na degradação do ibuprofeno é muito baixo comparativamente aos restantes catalisadores, isto pode dever-se ao facto de o ferro ter estados eletrónicos inferiores o que faz com que haja uma diminuição da eficiência da fotodegradação. O facto de termos ferro impregnado e este apenas se encontrar fundamentalmente na superfície do catalisador também faz com que a eficiência seja menor.

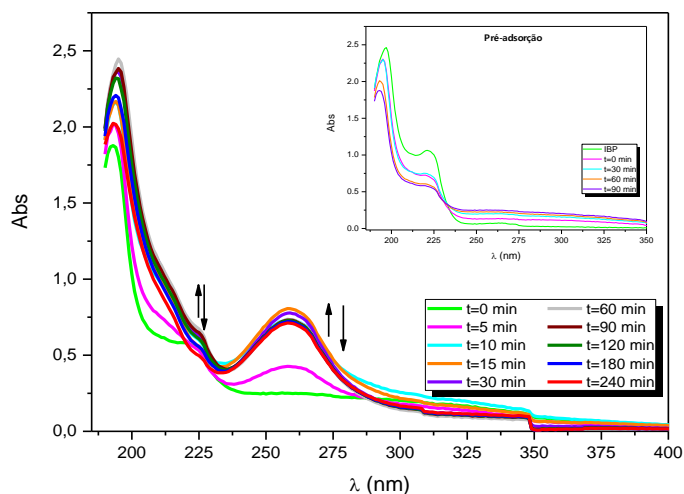


Figura 6.46 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $\text{TiO}_2/\text{Fe} 500 1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

Na Tabela 6.6 encontram-se sumarizados os dados obtidos para os diferentes catalisadores sintetizados ao fim de 120 min de fotólise. Da análise dos resultados podemos inferir que no caso do ibuprofeno tanto o TiO_2/CA como o TiO_2/WO_3 apresentam os mesmos valores de degradação. No caso do naproxeno o TiO_2/WO_3 apresenta melhores resultados uma vez que ao fim de 30 min praticamente não temos composto.

Tabela 6.6 Percentagem de degradação e constante cinética do ibuprofeno e naproxeno determinadas por UV-vis, após 120 min fotólise. * valor determinado ao fim de 30 min de fotólise.

Catalisador	ibuprofeno		naproxeno	
	% deg	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	% deg	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$
TiO₂/CA	60	$2,0 \times 10^{-2}$	80	$3,1 \times 10^{-2}$
TiO₂/WO₃	61	$1,1 \times 10^{-2}$	92 *	$6,6 \times 10^{-2}$
TiO₂/Co	29	-	31	-
TiO₂/Fe	20	-	-	-

6.4 Degradação Fotocatalítica do Ibuprofeno na presença de Filmes de TiO₂

A utilização de catalisadores em pó é um problema em fotocatalise para aplicações tecnológicas uma vez que a sua remoção implica custos e a sua reutilização é complexa, para tentar contornar este problema tentou-se imobilizar os catalisadores sintetizados e o comercial sob a forma de filmes e utilizar os mesmos na degradação do ibuprofeno.

Para tal prepararam-se filmes, conforme descrito no Capítulo 2 - Materiais Catalíticos, Métodos e Técnicas Experimentais, e utilizaram-se 4 filmes em cada uma das experiências.

Para saber qual a quantidade de catalisador que se utilizou, pesou-se as lamelas antes de colocar o filme e após a deposição e secagem, obtendo-se assim a massa de cada um.

6.4.1 Fotocatálise com filmes de TiO₂ P25

Colocaram-se os filmes de TiO₂ P25 em 300 mL de solução, com uma massa de 73,4 mg de catalisador e tendo em conta que a quantidade ótima de catalisador era de 1,0 g.L⁻¹, assim teremos aproximadamente 25% da massa ótima do catalisador.

Analisando a Figura 6.47, verifica-se que a banda a 220 nm encontra-se a decrescer, enquanto a banda a 258 nm encontra-se a crescer até 300 min de fotólise, começando posteriormente a decrescer. Ao fim dos 360 min de fotólise obteve-se uma percentagem de degradação de 52% determinada por espectroscopia de absorção UV-vis e uma percentagem de mineralização de 28.8%.

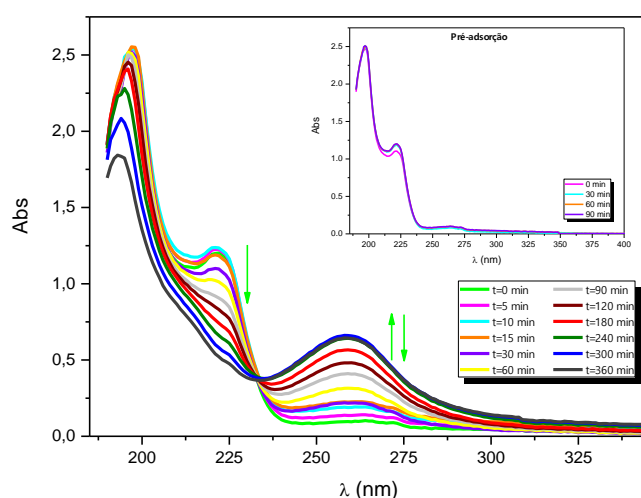


Figura 6.47 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ fotolisada ao longo do tempo com filmes de TiO₂ P25.

6.4.2 Fotocatálise com filmes de TiO₂ B500

Colocaram-se os filmes de TiO₂ B500, com uma massa de 40,73 mg de catalisador, num volume de solução de 300 mL o que equivale a 13,6% da quantidade ótima.

Analisando a Figura 6.48, verifica-se que a banda a 220 nm decresce, enquanto a banda a 258 nm cresce ao longo dos 360 min de fotólise. Ao fim dos 360 min de fotólise a banda a 220 nm tem uma percentagem de degradação de 27% determinada por espectroscopia de absorção UV-vis e uma percentagem de mineralização de 15,8%.

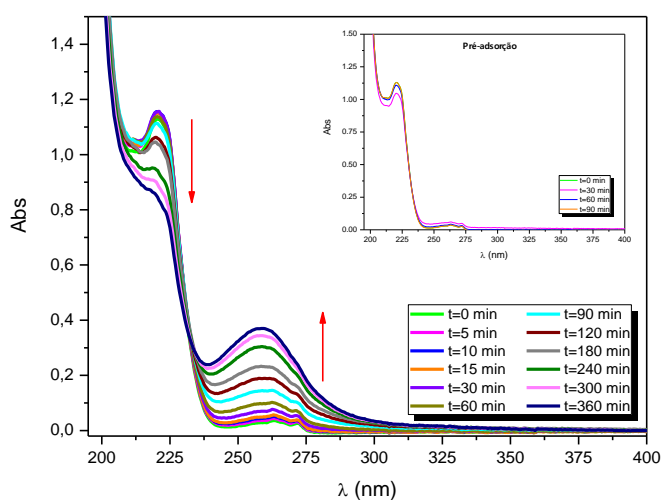


Figura 6.48 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com filmes de TiO₂ B500.

6.4.3 Fotocatálise com filmes de TiO₂ M500

Os filmes de TiO₂ M500, foram colocados numa solução com 300 mL, com uma massa de 87,7 mg de catalisador que corresponde a 29% da quantidade ótima.

Na Figura 6.49 encontram-se os espectros de absorção da solução de ibuprofeno fotolisada ao longo do tempo, destes espectros verifica-se que a banda a 220 nm decresce ao longo do tempo de irradiação, enquanto a banda a 258 nm cresce até se atingir os 240 min de fotólise, passando posteriormente a decrescer. Ao fim dos 360 min de fotólise obteve-se uma percentagem de degradação de aproximadamente 60% determinada por espectroscopia de absorção UV-vis e uma percentagem de mineralização de 32,8%.

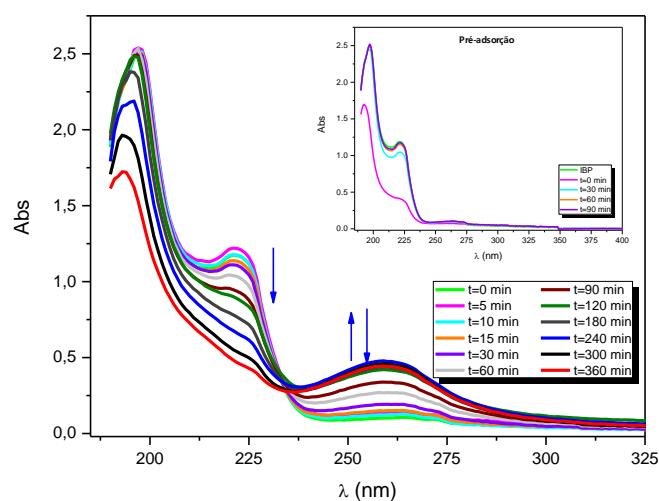


Figura 6.49 Espectros de absorção da solução aquosa de ibuprofeno $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com filmes de TiO₂ M500.

Da análise dos resultados anteriores pode-se inferir que o fármaco tem o mesmo comportamento, obtido com os catalisadores em pó, quando fotolisado com estes catalisadores em filme, uma vez que a banda a 220 nm decresce, enquanto a banda a 258 nm cresce durante todo o tempo de fotólise.

Comparando estes catalisadores imobilizados com os catalisadores em pó verifica-se que estes apresentam melhor desempenho, ou seja, maior eficiência pois é necessária menor quantidade de catalisador para obter resultados semelhantes.

Foram realizados estudos cinéticos às fotólises do ibuprofeno com os diferentes catalisadores em filme Figura 6.50. Os estudos demonstram que as curvas de degradação fotoquímica obtidas ajustam-se a uma reta, o que sugere que o processo de tratamento aplicado conduz a reações de degradação que seguem uma cinética de ordem zero, tendo-se obtido uma constante cinética de $1,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para o TiO₂ P25, $8,5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ para o TiO₂ B500 e $2,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para TiO₂ M500.

Comparando o TiO₂ P25 e o TiO₂ M verifica-se que têm constantes cinéticas idênticas e percentagens de degradação também semelhantes atendendo às massas de catalisador.

Os resultados de mineralização indicam que o TiO₂ M é melhor com 32,8% e o TiO₂ B é o pior com 15,8%, o que era espectável uma vez que a velocidade de reação do TiO₂ B é muito menor.

As experiências de reutilização dos catalisadores suportados demonstram que estes não perdem eficiência durante os 3 ciclos efetuados.

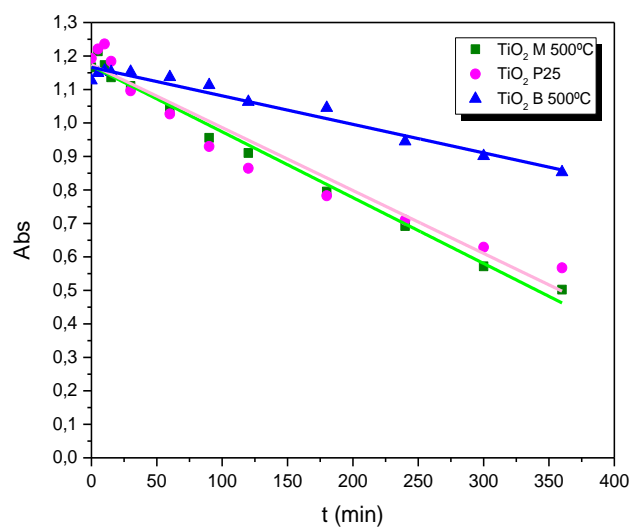


Figura 6.50 Evolução da absorvância do ibuprofeno ao longo do tempo na presença dos diferentes filmes dos catalisadores.

6.5 Conclusões

Neste trabalho foi estudada a atividade fotocatalítica dos catalisadores de TiO₂ sintetizados na degradação do ibuprofeno e do naproxeno.

O ibuprofeno degrada de um modo direto com radiação de comprimento de onda igual a 254 nm, mas praticamente não degrada com luz a comprimento de onda igual a 365 nm, onde não absorve significativamente.

O naproxeno degrada muito rapidamente, de um modo direto com radiação de comprimento de onda igual a 254 nm e também degrada com luz a comprimento de onda igual a 365 nm, uma vez que o sistema utilizado permite a passagem de radiação a partir de 320 nm e o fármaco absorve luz nesta região do espectro, no entanto a degradação é lenta.

As quantidades ótimas de TiO₂ para a degradação do ibuprofeno e naproxeno são 1,0 g.L⁻¹ e 0,5 g.L⁻¹, respetivamente. Com quantidades superiores começa a verificar-se o efeito de filtro interno e de dispersão de radiação provocada pela existência de uma quantidade excessiva de catalisador.

Os desempenhos obtidos empregando os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel na degradação do ibuprofeno e naproxeno foram extremamente interessantes uma vez que se obtiveram percentagens de degradação da entre os 29 a 100% para o ibuprofeno e 55 a 99% para o naproxeno.

Relativamente ao ibuprofeno, tem-se percentagens de degradação de 100% quando se utilizam os catalisadores (TiO₂ P25, TiO₂ B e TiO₂ M) percentagens de mineralização de 42 a 50%, ou seja, apesar de todo o ibuprofeno ter sido degradado, apenas uma parte mineralizou sendo que o restante transformou-se em produtos, tal como confirmado por LC-MS e GC-MS.

Quando se realizou o estudo com os catalisadores dopados verificou-se que o que apresenta piores resultados é o Co/TiO₂ onde se obteve uma percentagem de degradação de 29%. Com estes catalisadores o que foi mais eficiente em termos de mineralização foi o CA Darco /TiO₂ onde se obteve 56%.

De todos os catalisadores utilizados o que apresentou melhor eficiência foi o TiO₂/WO₃.

A utilização de catalisadores sob a forma de filme é uma boa solução para a fotocatalise para aplicações tecnológicas uma vez que a remoção do catalisador no final da fotólise é facilitada e diminui os custos da aplicação deste método na remediação das águas. Neste trabalho verificou-se que ao utilizar os filmes se obtiveram bons resultados uma vez que a quantidade de catalisador utilizado era muito

inferior à utilizada em pós e obteve-se percentagens de degradação de cerca de 57% para o ibuprofeno e percentagens de mineralização entre os 15 e os 33%.

Relativamente ao naproxeno, tem-se percentagens de degradação entre os 98% e os 100%, quando se utilizam os catalisadores (TiO₂ P25, TiO₂ B e TiO₂ M), ou seja, praticamente todo o naproxeno foi degradado, mas apenas uma percentagem foi mineralizada, ou seja, obteve-se percentagens de mineralização entre os 30 a 47%. Quando se realizou o estudo com os catalisadores dopados verificou-se que os resultados de degradação variam entre os 55% e os 94%.

Dos resultados obtidos podemos inferir que os materiais constituídos por nanopartículas de TiO₂ sintetizadas pelos dois métodos de sol-gel (TiO₂ B e TiO₂ M) são bons fotocatalisadores do ibuprofeno e do naproxeno, sendo a sua eficácia, pelo menos, tão boa como a do TiO₂ P25.

As cinéticas do ibuprofeno e naproxeno fotolisados com TiO₂ P25, TiO₂ B e TiO₂ M foram seguidas por HPLC-DAD, e verificou-se seguir uma cinética de pseudo-primeira ordem.

As restantes cinéticas foram seguidas por espectroscopia de absorção UV-vis em que as curvas de degradação fotoquímica obtidas ajustam-se a uma curva monoexponencial, o que sugere que o processo de tratamento aplicado conduz a reações de degradação que seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem, exceto no caso dos filmes em que as curvas de degradação fotoquímica obtidas ajustam-se bem a uma reta o que sugere que o processo de tratamento aplicado conduz a reações de degradação que seguem uma cinética de ordem zero.

Foram identificados, na fotodegradação do ibuprofeno, dois fotoprodutos principal com m/z 178, 1-(4-isobutilfenil)etanol, o m/z 176, 1-(4-isobutilfenil)etanona e três outros em menores quantidades, 4-isobutilbenzaldeído com m/z 162, 1-isobutil-4-vinilbenzeno com m/z 160 e 1-(p-tolil)etanol com m/z 136.

Na fotodegradação de naproxeno foram identificados dois produtos 1-(6-metoxinaftaleno-2-il)etanol com m/z 202 e 1-(6-metoxinaftaleno-2-il)etanona com m/z 200.

Os nossos estudos demonstram que a descarboxilação oxidativa direta pela lacuna é a principal via fotocatalítica para o ibuprofeno e o naproxeno na superfície do TiO₂ e sugere que a interação do grupo ácido carboxílico (ou sua base conjugada) com a superfície fotocatalítica é um passo chave na reação.

Capítulo 7 **Estudo da Fotodegradação da Ciprofloxacina**

7.1 Introdução

A grande discussão sobre a importância da remoção dos antibióticos em sistemas de tratamento de efluentes deve-se ao facto de eles promoverem a resistência bacteriana. Vários trabalhos têm sido realizados nos Estados Unidos e na Europa, para investigar a ocorrência e o destino de bactericidas em estações de tratamento de resíduos e águas superficiais, incluindo bactericidas da classe das fluoroquinolonas, à qual pertence a ciprofloxacina, Figura 7.1.

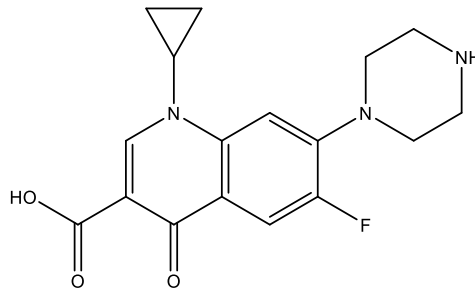


Figura 7.1 Estrutura química da molécula de ciprofloxacina.

As fluoroquinolonas, Figura 7.2, são uma classe de compostos que pertencem a um vasto grupo de agentes antimicrobianos sintéticos. Atualmente as fluoroquinolonas representam a classe de agentes antimicrobianos com o maior potencial terapêutico, o que se deve essencialmente ao facto de serem compostos sintéticos com atividade antimicrobiana que facilmente podem ser manipulados, no sentido de melhorar a relação estrutura/atividade, aumentando o poder global do antibiótico. Da mesma forma, os efeitos secundários podem ser reduzidos ou mesmo eliminados. Por estas razões as fluoroquinolonas constituem uma classe de agentes antimicrobianos ideais uma vez que são necessárias doses orais baixas, têm um amplo espectro de ação que abrange microrganismos gram-negativos, gram-positivos, aeróbios e anaeróbios, têm boa distribuição ao nível dos tecidos e plasma, têm estabilidade química e biológica e baixa incidência de efeitos secundários [364].

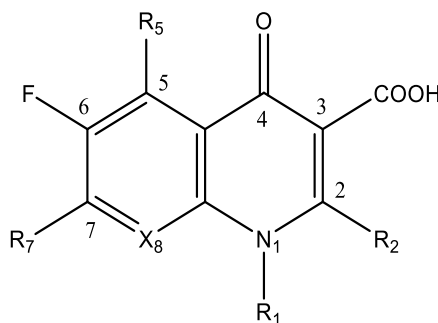


Figura 7.2 Estrutura genérica de uma fluoroquinolonas.

As estruturas das quinolonas evoluíram por dois caminhos distintos originando:

- as naftiridonas, as quais mantêm o anel de naftiridina, do ácido nalidíxico, com átomos de azoto na posição 1 e na posição 8, Figura 7.3.

- as fluoroquinolonas, com apenas um átomo de azoto na posição 1, tal como a ciprofloxacina, Figura 7.1, [365].

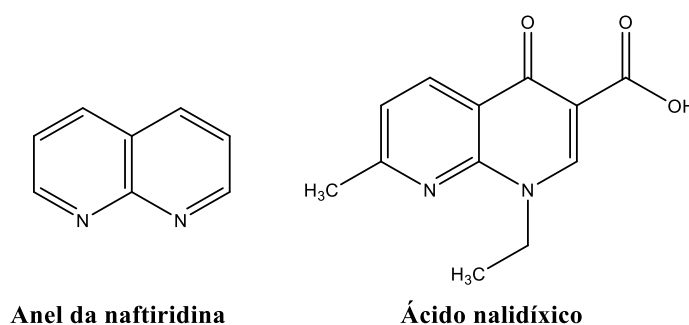


Figura 7.3 Estrutura química do anel da naftiridina e do ácido nalidíxico.

Todas as fluoroquinolonas têm em comum um grupo cetona na posição 4, um grupo carboxílico na posição 3 e um átomo de flúor na posição 6 [364, 366, 367].

Os grupos cetona e carboxílico são responsáveis pela ligação entre a molécula e o DNA da célula bacteriana; por outro lado, o flúor na posição 6 é essencial na penetração destas moléculas no interior das células e, portanto, está diretamente relacionado com o aumento da eficácia antibacteriana destes compostos.

Na posição 1, o grupo substituinte R₁ que se liga ao átomo de azoto influencia também a função do composto. Nos primeiros compostos estudados (ácido nalidíxico, Figura 7.3), ácido pipemídico e norfloxacina, Figura 7.4, R₁ é um grupo etílo, mas verificou-se que grupos mais volumosos aumentavam significativamente a atividade contra microrganismos gram-negativos e gram-positivos [366]. Um dos grupos mais comuns nesta posição é o ciclo propilo, o qual está presente em muitos dos compostos desenvolvidos e comercializados, como por exemplo a ciprofloxacina, Figura 7.1, a esparfloxacina, a moxifloxacina e a gemifloxacina, Figura 7.5. Esta posição pode também ser ocupada por um anel 2,4-difluorofenilo como por exemplo na trovafloxacina, Figura 7.5, apresentando também um aumento considerável da atividade contra microrganismos gram-positivos [364, 366].

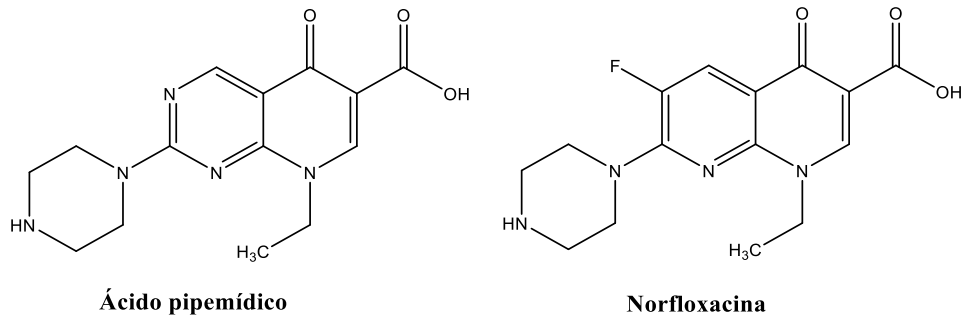


Figura 7.4 Estrutura química do ácido pipemídico e da norfloxacina.

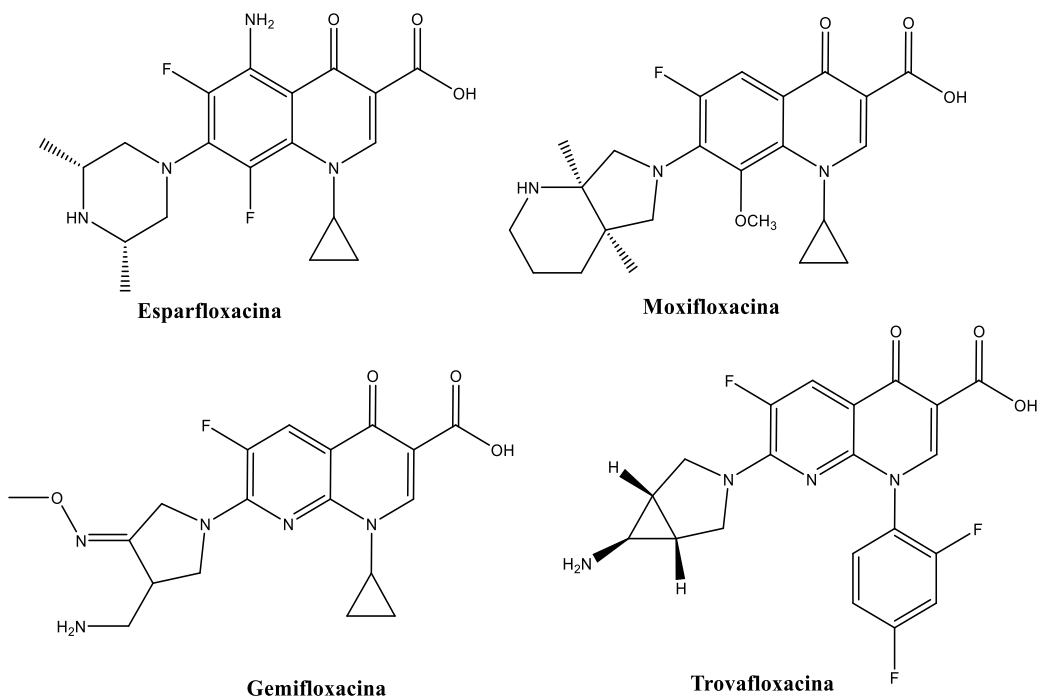


Figura 7.5 Estrutura química da esparfloxacina, moxifloxacina, gemifloxacina e trovafloxacina.

Na posição 5, o grupo substituinte R_5 está essencialmente relacionado com a atividade contra microrganismos gram-positivos, embora, como já foi referido, esta atividade depende também de grupos substituintes em outras posições, nomeadamente R_1 . Verificou-se que grupos volumosos na posição 5 diminuíam a atividade do fármaco, sendo R_5 normalmente um átomo de hidrogénio, um grupo metilo ou ainda um grupo amina [364, 366].

O substituinte R_7 na posição 7 tem um enorme efeito na atividade, no espectro de ação e ainda nas propriedades farmacocinéticas das quinolonas. É normal encontrar-se nesta posição anéis heterocíclicos de azoto, de cinco e seis membros. O azoto presente nestes anéis é essencial para que se

obtenha uma boa eficácia oral dos compostos. Os grupos mais comuns são os piperazinil, presentes desde as primeiras quinolonas como por exemplo o ácido pipemídico e a norfloxacina, Figura 7.4, e a ciprofloxacina, Figura 7.1, as quais apresentam atividade contra microrganismos gram-negativos. Os grupos amino-pirrolidinil e os piperazinil substituídos, apresentam uma maior eficiência contra microrganismos gram-positivos, sendo exemplos de fluoroquinolonas com estes grupos a tosufloxacina, a grepafloxacina, a ofloxacina, Figura 7.6, e a esparfloxacina, Figura 7.5, [364, 366]. Um outro tipo de substituinte R_7 é um anel bicíclico, que se pode encontrar na moxifloxacina, que tem um anel diazabicyclononilo, e na trovafloxacina, que tem um azabicyclononilo, Figura 7.5, ambas apresentando boa atividade contra microrganismos gram-positivos [366].

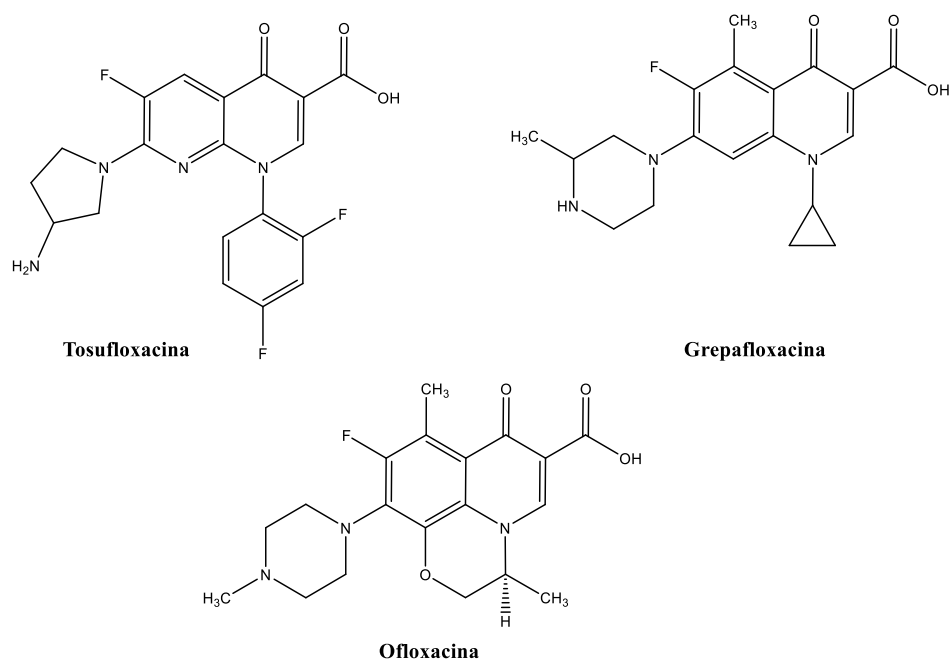


Figura 7.6 Estruturas química da tosufloxacina, grepafloxacina e ofloxacina.

Os substituintes de X_8 influenciam a eficácia do composto e a atividade antibacteriana, principalmente, contra microrganismos anaeróbios. Nas naftiridonas X é um átomo de azoto enquanto nas fluoroquinolonas X é um átomo de carbono. Uma boa alternativa é utilizar um átomo de carbono ligado a um grupo metoxilo, aumentando a atividade contra microrganismos anaeróbios sem aumentar o risco de fototoxicidade, sendo disso exemplos a moxifloxacina, Figura 7.5, e a gatifloxacina, Figura 7.7, [364, 366, 367].

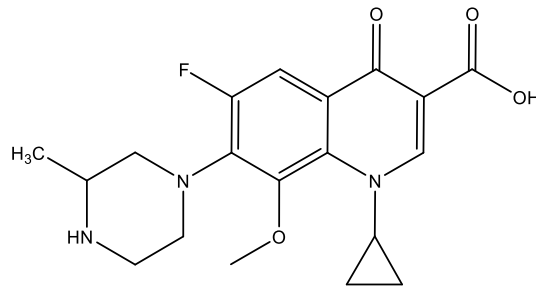


Figura 7.7 Estrutura química da gatifloxacina.

Apenas no início dos anos sessenta, durante a síntese da cloroquina como agente antimalárico, foi isolado pela primeira vez um subproduto que apresentava atividade antibacteriana [368]. Este subproduto depois de modificado deu origem ao primeiro composto da classe das quinolonas, o ácido nalidíxico, Figura 7.3. Este composto apresentava atividades contra microrganismos gram-negativos e começou a ser comercializado nos Estados Unidos da América em 1963, no tratamento de infecções do sistema urinário [369], no entanto, a sua aplicação clínica foi muito limitada pois verificou-se que um elevado número de microrganismos desenvolvia, facilmente, resistência ao antibiótico [366, 369].

Nos anos setenta, outras quinolonas foram desenvolvidas, como o ácido oxolínico e a cinoxacina, Figura 7.8, mas tais compostos não apresentaram uma vantagem significativa em relação ao ácido nalidíxico, Figura 7.3, em termos de espectro de atividade, propriedades farmacocinéticas e respetiva aplicação clínica [366, 370].

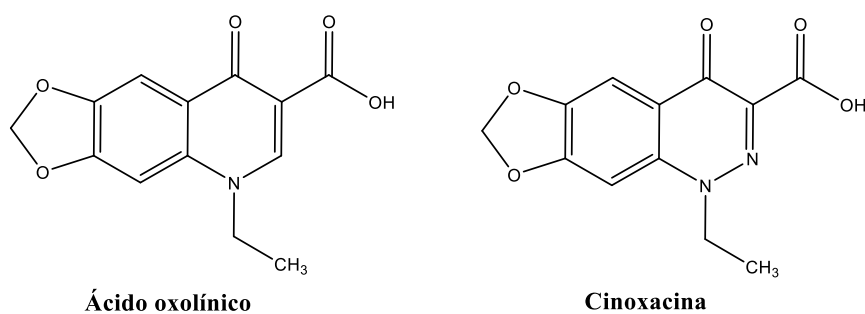


Figura 7.8 Estrutura química do ácido oxolínico e da cinoxacina.

Nesse mesmo período a síntese do ácido pipemídico, Figura 7.4, com a inclusão de um grupo piperazinil melhorou substancialmente a atividade das quinolonas contra microrganismos gram-negativos apresentando algumas atividades contra microrganismos gram-positivos representando, assim um importante avanço nesta área [366]. Nos anos 80, através de alterações na estrutura molecular

do ácido pipemídico, Figura 7.4, com a introdução de um átomo de flúor, foi possível sintetizar a norfloxacina, Figura 7.4, tendo este sido o primeiro composto comercial do grupo das fluoroquinolonas [366, 371]. As fluoroquinolonas apresentaram um espectro de ação mais amplo que as primeiras quinolonas, devido à introdução do átomo de flúor permitindo uma melhor penetração destes compostos nas células bacterianas [371, 372].

O desenvolvimento e estudo de novos agentes antibacterianos é uma área de investigação onde as grandes descobertas e evoluções foram rapidamente superadas por pequenas modificações estruturais que deram origem a novos compostos mais eficientes. Este foi o caso da norfloxacina, Figura 7.4, que veio iniciar uma nova geração de fluoroquinolonas. Nesta 2ª geração procurava-se aperfeiçoar a relação estrutura/atividade dos compostos desenvolvidos, de maneira a aumentar o espectro de ação e otimizar as suas propriedades farmacocinéticas, enquanto simultaneamente se tentava reduzir os seus efeitos secundários [373]. Assim, os compostos desta geração apresentam maior atividade contra microrganismos gram-negativos como *enterobacteriaceae* e *pseudomonas aeruginosa* e ainda alguma atividade contra microrganismos gram-positivos *coccus*. As alterações estruturais associadas a esta geração de fluoroquinolonas promoveram a absorção oral e o aumento da distribuição sistémica no organismo.

Entre os compostos da 2ª geração destacam-se a ciprofloxacina, Figura 7.1 e a ofloxacina, Figura 7.6, como sendo duas das fluoroquinolonas com maior eficiência global e logo com maior aplicação terapêutica. No entanto, e tal como já tinha acontecido com os compostos da 1ª geração, algumas espécies de microrganismos como por exemplo *staphylococcus aureus* e *pseudomonas aeruginosa* desenvolveram resistência a alguns destes compostos [366, 370, 373].

Na 3ª geração de fluoroquinolonas, as características favoráveis da 2ª geração foram mantidas, e a atividade contra microrganismos gram-positivos, como *pneumococci sp.*, contra microrganismos anaeróbios e ainda contra estirpes resistentes às fluoroquinolonas anteriores, foi aumentada significativamente. Esta geração apresenta excelente absorção oral, tal como acontecia com a geração anterior. A vantagem está relacionada com os tempos de meia-vida suficientemente longos, permitindo apenas uma a duas doses diárias. Nesta geração destacam-se a esparfloxacina, Figura 7.5, e a levofloxacina, Figura 7.9, como sendo os compostos com maior aplicação terapêutica [365, 366, 370, 372, 373].

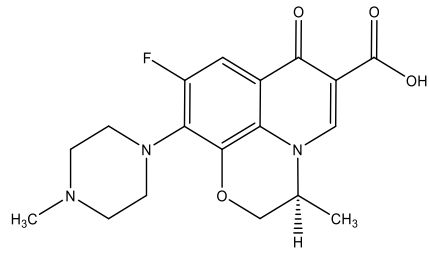


Figura 7.9 Estruturas químicas da levofloxacin.

A 4ª geração de fluoroquinolonas é a que apresenta compostos com vantagens mais significativas uma vez que são utilizadas para infecções sistêmicas graves em que as gerações anteriores não conseguiam combater. Temos como exemplo a moxifloxacina, a gemifloxacina e a trovafloxacina, Figura 7.5, a gatifloxacina, Figura 7.7, a sitafloxacina e a sarafloxacina, Figura 7.10.

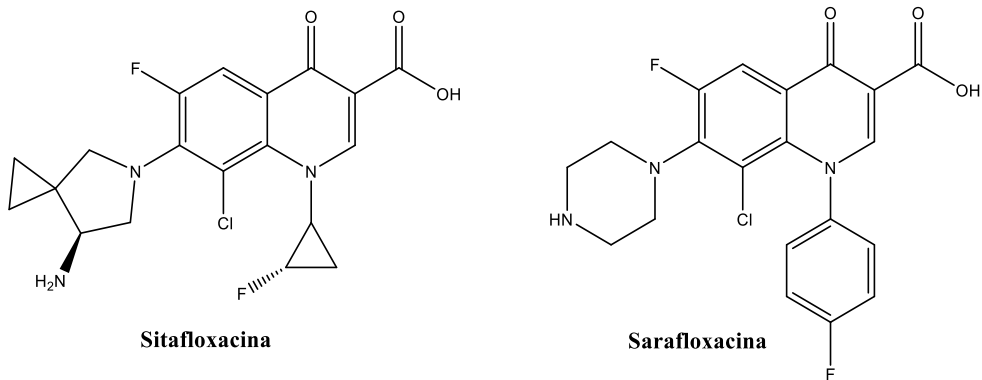


Figura 7.10 Estruturas químicas da **a)** sitafloxacina e **b)** sarafloxacina.

Na tabela 7.1, encontra-se resumido as gerações, as fluoroquinolonas e as principais características das diferentes gerações.

Tabela 7.1 Características das diferentes gerações das fluoroquinolonas [365].

Geração	Fluoroquinolonas	Características
1 ^a	Ácido nalidíxico Ácido oxolínico Cinoxacina Ácido pipemídico	Moderada atividade contra espécies gram-negativas; Aplicação predominante no aparelho urinário.
2 ^a	Norfloxacina Ciprofloxacina Ofloxacina Enrofloxacina Enoxacina	Excelente atividade contra espécies gram-negativas; Atividade contra espécies gram-positivas muito limitada; Aplicações nos aparelhos urinário, respiratório, gastrointestinal, sexual e em infecções da pele e ossos.
3 ^a	Orbifloxacina Levofloxacina Esfarfloxacina Grepafloxacina	Atividade contra espécies gram-negativas igual à 2 ^a geração, exceto contra <i>P. aeruginosa</i> que é inferior; Boa atividade contra espécies gram-positivas e espécies anaeróbias; Atividade contra estirpes resistentes à 2 ^a geração; Aplicações idênticas às da 2 ^a geração, com maior destaque nas infecções do aparelho respiratório.
4 ^a	Trovafloxacina Gatifloxacina Moxifloxacina Gemifloxacina Sitafloxacina Sarafloxacina	Atividade contra espécies gram-negativas igual à 2 ^a geração; Excelente atividade contra espécies gram-positivas, espécies anaeróbias e estirpes resistentes; Aplicações idênticas às da 2 ^a geração, com excelentes resultados nas infecções do aparelho respiratório.

Com mais de 800 milhões de doentes tratados em todo o mundo, as quinolonas são atualmente uma das principais classes de agentes antimicrobianos. As suas indicações terapêuticas evoluíram bastante, desde os anos sessenta até aos nossos dias, desde infeções urinárias até um elevado número de infeções nas mais diversas partes do corpo humano [373]. Esta evolução só se tornou possível tendo por base um sólido conhecimento da relação estrutura/atividade para esta classe de moléculas, e a sua relação com as propriedades farmacocinéticas [374].

7.2 Características físico-químicas da Ciprofloxacina

A ciprofloxacina (CPF) (ácido 1- ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-piperazinil-1-quinolina-3-carboxílico) pertence à família das fluoroquinolonas. É um agente antibacteriano com atividade contra bactérias gram-negativas e gram-positivas [375]. A estrutura da ciprofloxacina, Figura 7.1, consiste num esqueleto de anel aromático bicíclico, com um grupo carboxílico ácido ($pK_a = 6,09$) e um grupo

piperazinil básico ($pK_a = 8,74$) [376]. Na Tabela 7.2 encontram-se resumidas algumas das propriedades físico-químicas da ciprofloxacina.

Tabela 7.2 Propriedades físico-químicas da ciprofloxacina [377].

Propriedades Físico-químicas	
Nome IUPAC	Ácido 1- ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-piperazinil-1-quinolina-3-carboxílico
Fórmula Química	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$
Massa Molecular	331,33 g.mol ⁻¹
Estado Físico	Sólido
Densidade	1,327 g.cm ⁻³
Ponto de Fusão	318-320°C
Ponto de Ebulição	496,64°C a 760 mm Hg
Solubilidade em água	1,35 g.L ⁻¹ a 25°C (4,2x10 ⁻⁴ mol.dm ⁻³)
Log Kow	0,28
pK_a	6,09 grupo carboxílico 8,74 azoto no anel piperazinil
λ_{máx}	272 nm

O surgimento de bactérias resistentes a diversos antimicrobianos caracteriza-se como um obstáculo no tratamento de infecções. Lopes *et al.* [378] indicaram que há um aumento gradual na resistência à ciprofloxacina entre bactérias frequentemente isoladas em uroculturas, provenientes de pacientes de ambulatório e hospitalizados. Segundo este autor, a quantidade de bactérias resistentes à ciprofloxacina foi 2,2 vezes maior no período de 1990-1994, quando comparado ao período de 1985-1989. Outros trabalhos mais recentes têm descrito a ocorrência de bactérias resistentes às quinolonas e/ou mecanismos pelo qual a resistência é adquirida [379-383]. Tais estudos apontam a necessidade de se realizar pesquisas sobre métodos de tratamento de efluentes que sejam capazes de degradar completamente esses compostos.

7.3 Ciprofloxacina no meio ambiente e estudos de degradação

Muitos estudos têm sido desenvolvidos em busca de uma técnica eficiente de remoção de antibióticos do ambiente, uma vez que os métodos convencionais são ineficientes e em alguns casos, promovem apenas a transferência de fase. O comportamento recalcitrante, normalmente observado para esses compostos, faz com que os AOP's sejam uma alternativa bastante promissora. Atualmente a ozonização e a oxidação pelo método Fenton são as metodologias mais estudadas, principalmente quando esta é associada à radiação UV. Do ponto de vista prático, a combinação de processos pode ser bastante interessante para o tratamento de efluentes contendo antibióticos, pois pode promover a redução drástica destes através de um pré-tratamento (AOP) o que possibilita a utilização do tratamento biológico seguidamente [48, 384-386].

Para o tratamento destes fármacos os métodos mais estudados foram a oxidação eletroquímica, ozonização e Fenton/foto-Fenton [384], fotólise direta e fotocatalise (Fe, ZnO e TiO₂).

Em 2012, Liu *et al.* [387] e Sui *et al.* [388], estudaram a degradação da ciprofloxacina em água através da ozonólise.

Liu *et al.* [387] estudaram a formação de produtos de degradação da ciprofloxacina, norfloxacina e lomefloxacina formadas durante a ozonólise de águas residuais de efluentes secundários contendo estes antibióticos, durante 30 min. As vias de oxidação prevalentes foram sugeridas com base nas estruturas dos produtos identificados, formados na presença e na ausência do depurador do radical hidroxilo, o t-butanol. Os autores verificaram que o anel quinolona permaneceu intacto na presença de t-butanol, indicando assim que o grupo funcional só podia ser oxidado por radicais HO• enquanto o anel de piperazina era prontamente oxidado pelo ozono molecular. A clivagem da quinolona ocorreu através do ataque de radicais hidroxilo na ligação dupla carbono-carbono adjacente ao grupo ácido carboxílico. A formação dos produtos de degradação foi determinada por LC-MS, tendo sido identificados 20 produtos para a ciprofloxacina, encontrando-se na Figura 0.1, anexo IV.

Sui *et al.* [388] estudaram a degradação da ciprofloxacina em água por ozonólise catalítica com óxidos de manganês suportados em nanotubos de carbono (MnOx/MWCNT) e apenas ozonólise, a pH 7. Neste estudo foi avaliada a atividade catalítica do MnOx/MWCNT na ozonólise da ciprofloxacina comparativamente à ozonólise, verificando que a ozonólise catalítica é mais eficiente uma vez que ao fim de 15 min se observou 87,5% de degradação contra 26,7% da não catalítica. Usando a ozonólise catalítica, ao fim dos 15 min obtiveram 38,3% de mineralização. Ensaios microbiológicos com uma estirpe de *Escherichia coli* indicaram que a ozonização catalítica resulta numa inibição mais eficaz da atividade antibacteriana da ciprofloxacina do que na ozonização isolada. Os bons resultados foram atribuídos à elevada produção de radicais hidroxilo na superfície do catalisador, o que foi comprovado por análise de ressonância de spin eletrônico (RSE).

Vários são os autores que estudaram a degradação da ciprofloxacina com recurso à fotólise direta [389-394]. Ao contrário de todos os outros autores, Batt *et al.* [389] referem que a utilização da radiação UV não é suficiente para degradar a ciprofloxacina. Vasconcelos *et al.* [390], Babic *et al.* [392] e Guo *et al.* [393] identificaram vários fotoprodutos da degradação da ciprofloxacina. Analisando os produtos referidos verifica-se que existem produtos que foram encontrados que são comuns. Tanto Vasconcelos *et al.* [390] como Guo *et al.* [393] identificaram os produtos com m/z 306 e 330, já Guo *et al.* [393], identificaram o produto com m/z 348, Figura 7.11.

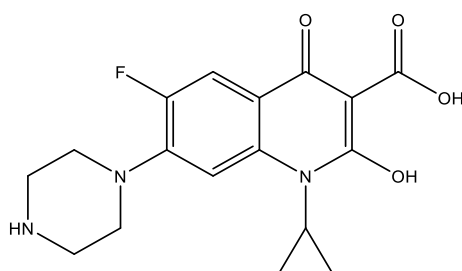


Figura 7.11 Estrutura química do ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-2-hidroxi-4-oxo-7-(piperazin-1-il)-1,4-dihidroquinolina-3-carboxílico, m/z 348.

Batt *et al.* [389] monitorizaram a concentração de ciprofloxacina em quatro grandes estações de tratamento de esgotos que diferem nas condições de projeto e operação. As ETAR's escolhidas utilizaram uma variedade de processos secundários de remoção, tais como: um processo em dois estágios em lodo ativado com um tanque de nitrificação, arejamento prolongado, contentores biológicos rotativos, e lodo ativado com oxigénio puro. Algumas das ETAR's também utilizaram um processo de tratamento avançado, como a cloração e desinfeção por radiação UV. A concentração de ciprofloxacina encontrada variou entre $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $1,4 \mu\text{g.L}^{-1}$. Enquanto desinfeção pela radiação UV não parece reduzir as concentrações dos antibióticos, a degradação química via desinfeção com cloro pode contribuir para a remoção de vários antibióticos. Deste estudo os autores concluíram que a combinação de tratamento biológico seguido do físico-químico e a otimização das condições de operação pode conduzir a um eficaz aumento da remoção de micropoluentes persistentes em águas residuais.

Vasconcelos *et al.* [390] verificaram que em alguns países, os efluentes dos hospitais são diretamente lançados em cursos de água, sem qualquer tratamento adicional ou com pouquíssima diluição. Os autores estudaram a foto-oxidação da ciprofloxacina a pH 9, uma vez que o pH dos resíduos hospitalares é 9, com uma lâmpada de mercúrio de media pressão, $150 \text{ W } \lambda=384 \text{ nm}$, num reator *batch*. A eliminação da ciprofloxacina foi seguida e as estruturas de fotoprodutos foram avaliadas por LC-

MS/MS. Cinco compostos foram identificados como prováveis produtos de foto-desfluoretação, foto-descarboxilação e perda da porção piperazina, Figura 7.12. Estes fotoprodutos não são biodegradáveis, mas não afetam a *Vibrio fisheri* em concentrações de 0.1 mg.L⁻¹.

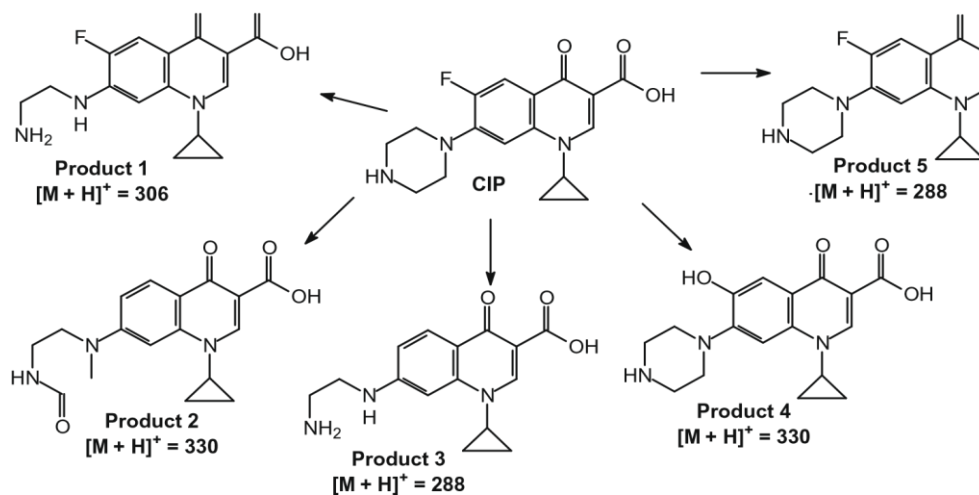


Figura 7.12 Fotoprodutos de fotólise direta da ciprofloxacina identificados por LC-MS [390].

De La Cruz *et al.* [391] estudaram a degradação de 32 micropoluentes (farmacêuticos dos quais a ciprofloxacina, inibidores de corrosão e pesticidas) encontrados em um efluente proveniente de uma estação de tratamento de águas residuais com UV a 254 nm, UV/ H₂O₂, Fenton e foto-Fenton com UV a 254 nm e luz solar simulada. O estudo foi feito com diferentes concentrações de ferro e H₂O₂ que também foram alteradas nas experiências de foto-Fenton para avaliar sua influência na degradação. Todas as experiências foram desenvolvidas ao pH natural, próximo de 7. Comparando os resultados obtidos para a degradação com UV e UV/H₂O₂ ao fim de 10 min verifica-se que o UV/H₂O₂ é mais eficiente uma vez que a percentagem de degradação dos micropoluentes é de 46% e 81%, respetivamente. Ao compararem a degradação dos micropoluentes utilizando o processo Fenton e foto-Fenton ao fim de 30 min, verificaram que o processo foto-Fenton é mais eficiente, uma vez que as percentagens de degradação obtidas foram de 40% e 97%, respetivamente. Um estudo comparativo entre a utilização de UV/H₂O₂ e foto-Fenton ao fim de 30 min demonstra que ambos degradam igualmente os micropoluentes uma vez que se obtiveram as mesmas percentagens de degradação, o que indica que o ferro não traz nenhuma vantagem a este processo de degradação. Os resultados obtidos com luz solar simulada deram menos promissores uma vez que se obtiveram menores percentagens de remoção.

Babic *et al.* [392] estudaram a degradação fotolítica da norfloxacina, enrofloxacin e ciprofloxacina através de irradiação solar simulada, utilizando diferentes matrizes aquosas (água MilliQ, água do rio não filtrada e efluente sintético com composição similar à do efluente da industria farmacêutica). De acordo com os resultados obtidos, a irradiação solar contribui significativamente para a degradação das fluoroquinolonas estudadas, caracterizando-se como um importante processo que ocorre na natureza. Os resultados mostram que as fluoroquinolonas degradam com uma cinética de pseudo-primeira ordem. Foram identificados os fotoprodutos por LC-MS/MS, obtidos na fotólise da ciprofloxacina em água Milli-Q a pH 4 e pH 8, Figura 7.13, onde se mostra que a pH 4 há a clivagem do anel ciclopropano e a pH 8 ocorrem reações em cadeia. Desta análise conclui-se que a distribuição de fotoprodutos depende do pH

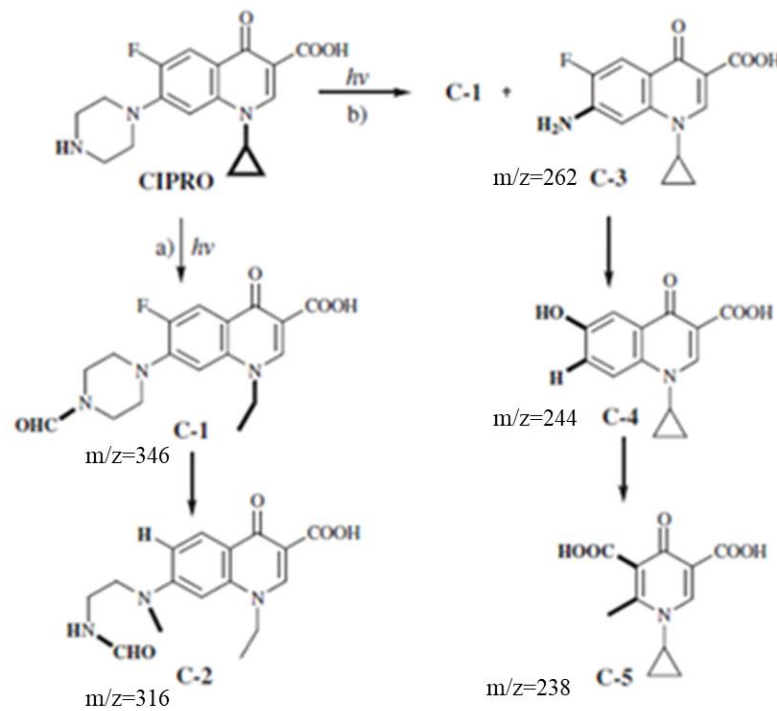


Figura 7.13 Produtos de fotólise direta da ciprofloxacina detetados **a)** pH 4 e **b)** pH 8 [392].

Guo *et al.* [393] estudaram a degradação fotoquímica da ciprofloxacina utilizando UV e UV/H₂O₂, verificando que o processo depende do pH, quantidade de H₂O₂, bem como da presença de outras espécies inorgânicas (SO₄²⁻, NO₃⁻ e CO₃²⁻). O valor ótimo do pH e da concentração de H₂O₂ é 7,0 e 5 mmol.dm⁻³, respectivamente. A existência de carbonato impede a degradação da ciprofloxacina uma vez que este ião é um inibidor de HO• e a de nitrato impede ligeiramente a degradação da ciprofloxacina uma vez que o nitrato parece ter atuado principalmente como um filtro de luz ultravioleta, já a existência de sulfato não influencia a degradação da ciprofloxacina. O processo

UV/H₂O₂ apresentou-se mais eficiente. Os resultados do teste de toxicidade com a bactéria *V. qinghaiensis* mostraram que o processo UV/H₂O₂ foi mais capaz de controlar a toxicidade dos intermediários na degradação da ciprofloxacina do que com a fotólise direta por UV. Os produtos de degradação foram identificados por HPLC-MS obtendo-se apenas 4 produtos de degradação por UV, enquanto que com UV/H₂O₂ foram identificados 16 produtos, dos quais quatro são os encontrados para UV. Foi proposto um mecanismo de degradação, Figura 0.2, anexo IV.

Keen *et al.* [394] demonstraram o efeito da radiação UV e UV/H₂O₂ na degradação de antibióticos (clindamicina, ciprofloxacina, penicilina-G, trimetoprima, eritromicina, doxiciclina) em água pura e em dois efluentes diferentes. A diminuição dos poluentes foi monitorizada com HPLC-MS e as alterações correspondentes à atividade antibacteriana foram medidas utilizando ensaios de inibição de *B. subtilis* e com *E. coli*. Os autores verificaram que os produtos de degradação da ciprofloxacina não apresentam atividade antibacteriana.

De La Cruz *et al.* [391] e Perini *et al.* [395] e realizaram estudos de foto-Fenton para a degradação da ciprofloxacina usando diferentes radiações, 254 nm e 365 nm, respectivamente.

Perini *et al.* [395] avaliaram a cinética de degradação por foto-Fenton com radiação a 365 nm, utilizando baixas (1,0 mg.L⁻¹) e altas (25 mg.L⁻¹) concentrações de ciprofloxacina, diferentes valores de pH (2,5, 4,5 e 6,5) e diferentes fontes de ferro (citrato, oxalato e nitrato). Para o caso da degradação com elevada concentração de ciprofloxacina, o processo foi muito influenciado pela fonte de ferro, resultando em uma menor eficiência quando foi utilizando o nitrato de ferro. Para um pH 4,5, a maior remoção do TOC (87%) foi obtida na presença de citrato de ferro. Para baixas concentrações de ciprofloxacina, também foi observada uma conversão muito maior na presença de citrato ou oxalato, em relação ao nitrato de ferro, com uma remoção do TOC de 96%, observada depois de 10 min, utilizando citrato de ferro a pH 4,5.

Rakshit *et al.* [396] verificaram uma forte adsorção da ciprofloxacina a nanopartículas de magnetite (Fe₃O₄), dependente significativamente do pH, aumentando de 45% para 80% em pH 3,44 – 5,97, diminuindo gradualmente para um valor de 25% em pH 8,39. Segundo os autores esse é um processo, que tem potencial para a efetiva remoção da ciprofloxacina de efluentes desde que seja controlado o pH.

Martin *et al.* [397] estudaram as interações de ciprofloxacina com dois conjuntos de partículas de hematite nanométricas, umas lisas (10–20 nm de diâmetro) e umas rugosas (80-90 nm de diâmetro). Este trabalho mostrou que com as partículas mais rugosas, se obtêm percentagens de degradação da ciprofloxacina menores, do que nas partículas mais lisas. Por LC-MS foram detetados três produtos, Figura 7.14, identificados após fotólise por Guo *et al.* [393] e o fotoproduto com m/z 306 também foi identificado por Vasconcelos *et al.* [390]. A existência de grupos NH₃⁺ durante o curso das

experiências, revelados por XPS criogénico, fornece a evidência adicional de que a oxidação de ciprofloxacina prossegue através de uma abertura do anel de piperazina via N-desalquilação.

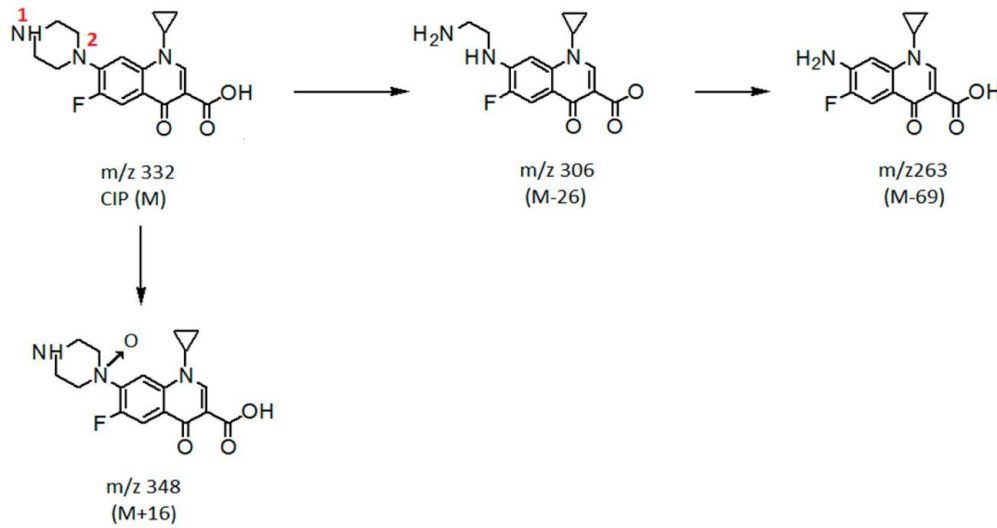


Figura 7.14 Produtos detetados durante a oxidação da ciprofloxacina [397].

Zhang *et al.* [398] estudaram a degradação da ciprofloxacina induzida pela luz visível usando o oxobrometo de bismuto (BiOBr) como fotocatalisador. As experiências e os resultados teóricos apontaram para um mecanismo de reação superficial e a oxidação da ciprofloxacina com BiOBr sob luz visível, ocorre através de uma oxidação direta através da lacuna e que a via de ataque de HO• não é eficaz no processo fotocatalítico. Observaram também que a mineralização da ciprofloxacina não é completa usando o BiOBr sob irradiação de luz visível. Com base nos fotoprodutos identificados por HPLC-MS os autores sugeriram um possível mecanismo de reação apresentado na Figura 7.15. Os produtos identificados pelos autores, já haviam sido indicados por Guo *et al.* [393], com exceção do fotoproduto com m/z 291. O produto com m/z 306 também já tinha sido identificado por Vasconcelos *et al.* [390].

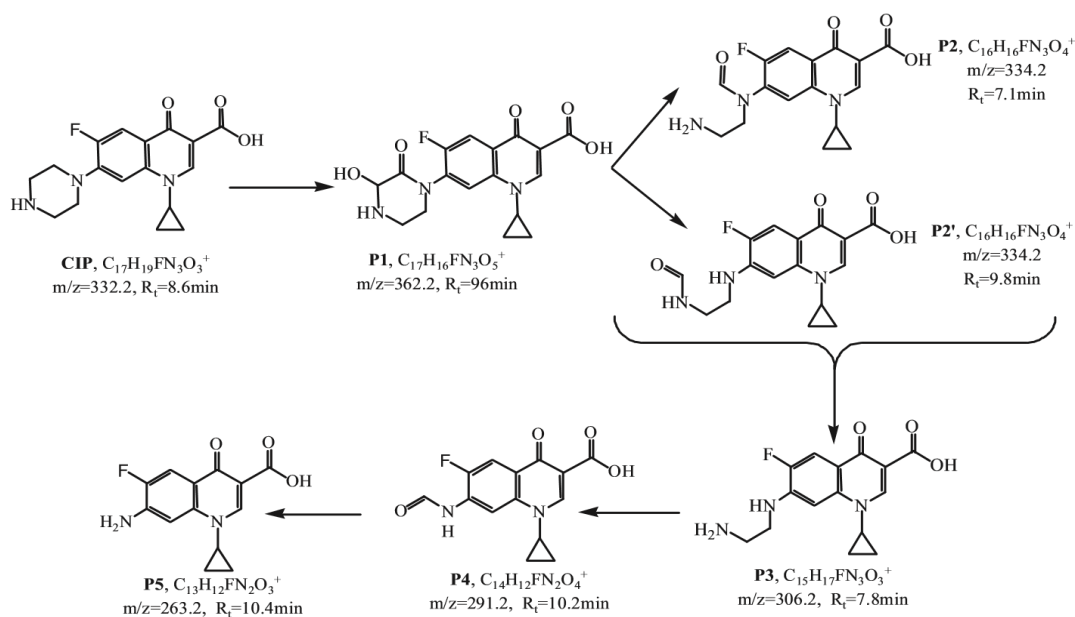


Figura 7.15 Mecanismo de reação sugerido por Zhang *et al.* [398].

El-Kemary *et al.* [399] sintetizaram o semiconductor ZnO nanoparticulado com ~ 2.1 nm de diâmetro usando um método de precipitação química e estudaram a atividade fotocatalítica das nanopartículas de ZnO na degradação do fármaco ciprofloxacina sob irradiação de luz UV em soluções aquosas de diferentes valores de pH. Os resultados mostraram que o processo de degradação fotocatalítica é eficaz a pH 7 e 10, mas é bastante lento a pH 4, o que contradiz com o estudo realizado por An *et al.* [400] que indica que a ciprofloxacina degrada rapidamente para pH muito ácido. A maior eficiência de degradação do fármaco (~ 50%) foi observada a pH 10 após 60 min. A fotodegradação do fármaco segue uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Gharaghani *et al.* [401] também estudaram a degradação fotocatalítica do antibiótico ciprofloxacina, em solução aquosa, com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) imobilizadas numa placa de vidro. Os parâmetros que influenciaram a remoção e que foram investigados foram pH, concentração de ZnO, concentração de ciprofloxacina e tempo de contacto. As condições ideais foram pH 11, tempo de reação de 90 min, concentração de ZnO na placa de $0,6\text{ g.L}^{-1}$ e concentração inicial de ciprofloxacina $3,0\text{ mg.L}^{-1}$ ($9 \times 10^{-6}\text{ mol.dm}^{-3}$). A remoção máxima alcançada foi de 98,36% e 90,25% para a solução preparada laboratorialmente e para águas residuais hospitalares, respetivamente. Os dados de equilíbrio foram analisados utilizando os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich, verificando-se um bom ajuste ao modelo de Freundlich. Estudos termodinâmicos mostraram que a adsorção é exotérmica. Os autores concluíram que a fotocatalise usando ZnO imobilizado em placas de vidro mostrou alta eficiência na remoção de ciprofloxacina e pode ser recomendada para tais fins.

Os vários estudos existentes utilizando como catalisador o TiO_2 encontram-se descritos abaixo.

An *et al.* [400] estudaram a fotodegradação da ciprofloxacina com TiO_2 , 1.5g.L^{-1} por pulso radiólise, tendo verificado que esta degrada rapidamente tendo como tempo de meia vida 1,9 min a 10,9 min consoante o valor de pH da solução, sendo maior para pH muito ácido ou muito básico. As elevadas constantes de velocidade e os tempos de meia-vida curtos a vários valores de pH sugerem que a ciprofloxacina pode sofrer rápida degradação fotocatalítica. O ponto isoelétrico do TiO_2 é aproximadamente 6,3. Assim, para valores de pH mais baixos, a superfície do catalisador é carregada positivamente, enquanto acima de pH 6,3 é carregado negativamente [402]. A segunda razão é devido à ciprofloxacina ziteriônica que principalmente dependem do valor do pH da solução. O valor de pK_1 da ciprofloxacina foi medido como sendo $(6,15 \pm 0,07)$ e o segundo (pK_2) foi $(8,66 \pm 0,07)$ [403]. Assim, a adsorção à superfície o TiO_2 depende do pH. Foram identificados sete produtos de degradação por LC-MS/MS (m/z 373, m/z 362, m/z 348, m/z 334, dois produtos, m/z 306 e m/z 263). Por pulso radiólise o mecanismo determinado tem duas vias, uma envolve o radical $\bullet\text{OH}$ e a outra através do e^-_{aq} confirmando-se que o mecanismo se dá pelas duas vias. Dos vários produtos identificados, o composto com m/z 306 já tinha sido identificado por Vasconcelos *et al.* [390] e formado por foto-oxidação da ciprofloxacina. Guo *et al.* [393] também já tinham identificado os fotoprodutos com m/z 263, 306, 334, 348 e 362 quando utilizaram UV e UV/ H_2O_2 , Martin *et al.* [397] também identificaram os fotoprodutos com m/z 263, 306 e 348 usando hematite nanométrica e Zhang *et al.* [398] também identificaram os fotoprodutos com m/z 263, 306, 334 e 362 usando oxobrometo de bismuto.

Hayder *et al.* [404] estudaram a eficiência na degradação de soluções de ciprofloxacina com nanopartículas de TiO_2 irradiadas com duas fontes de luz diferentes: uma lâmpada UV e uma lâmpada de luz visível. Foram realizadas irradiações às soluções na ausência de TiO_2 , verificando-se uma degradação muito baixa com a luz UV e ausência de degradação com a luz visível. Em contraste, uma proeminente degradação da ciprofloxacina foi detetada na presença de $0,01\text{ mg.mL}^{-1}$ de TiO_2 . Cerca de 90% e 70% da sua concentração inicial foi eliminada em 120 min quando a base de irradiação utilizada foi uma lâmpada UV e a lâmpada de visível, respetivamente.

Hassani *et al.* [405, 406] sintetizaram nanocompósitos de dióxido de titânio/montmorilonite (TiO_2/MMT) e utilizaram-nos na degradação da ciprofloxacina. Foram estudados os principais fatores que influenciam a fotocatalise: quantidade de TiO_2/MMT , concentração de ciprofloxacina, pH da solução, regiões de luz UV, reutilização do catalisador. O efeito da adição de *scavengers* de radicais (Cl^- , I^- , SO_4^{2-} e HCO_3^-) assim como compostos promotores da oxidação (H_2O_2 , KIO_3 e peroxidissulfato) foi estudado na eficiência da degradação concluindo-se que a adição dos promotores da oxidação melhorou a eficiência de degradação. Os radicais *scavengers* reduziram a eficiência de degradação, indicando que o mecanismo dominante de controle da degradação fotocatalítica da ciprofloxacina será radicalar. Os principais intermediários de degradação da ciprofloxacina, foram determinados por GC-MS, tendo sido identificados compostos com m/z muito baixos.

Silva *et al.* [407] estudaram a fotodegradação de uma solução de ciprofloxacina com nanopartículas dióxido de titânio (TiO₂ P25) e óxido de zinco (ZnO), 1,0 g.L⁻¹, com luz ultravioleta A (UVA, $\lambda=365$ nm). Estudos de degradação fotocatalítica demonstram que a ciprofloxacina diminuiu a sua concentração em ~63% e ~85% com o ZnO e TiO₂, respectivamente, ao fim do mesmo tempo, o que indica que o TiO₂ adsorve mais eficazmente ciprofloxacina. A toxicidade da ciprofloxacina e das soluções de ciprofloxacina tratadas, assim como a toxicidade das nanopartículas de TiO₂ e ZnO irradiadas foram avaliadas com a *Vibrio fischeri*. Em relação às nanopartículas irradiadas, o ZnO apresentou maior inibição da luminescência que o TiO₂, 97 e 49%, respectivamente. Devido à alta toxicidade do ZnO, foi apenas possível avaliar a solução de ciprofloxacina tratada por UVA/TiO₂. Inicialmente, a toxicidade diminuiu com o tempo do processo, mas após 15 min a toxicidade aumentou significativamente (55%) e após 45 min de tratamento, foi de 70%. Análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) demonstraram que a diminuição inicial da toxicidade foi causada pela adsorção de ciprofloxacina na superfície do catalisador, e que esta última aumentou devido à formação de subprodutos e contribuição de toxicidade das nanopartículas. Dez subprodutos foram identificados por LC-MS e o mecanismo de degradação fotocatalítica da ciprofloxacina foi proposto, Figura 7.16 e 0.3, anexo IV.

Dos fotoprodutos identificados, o de m/z 288 e 330 já tinham sido referidos por Vasconcelos *et al.* [390] e por Guo *et al.* [393] e o m/z 238 por Babic *et al.* [392]. A descarboxilação não parece um passo importante a avaliar pelos fotoprodutos.

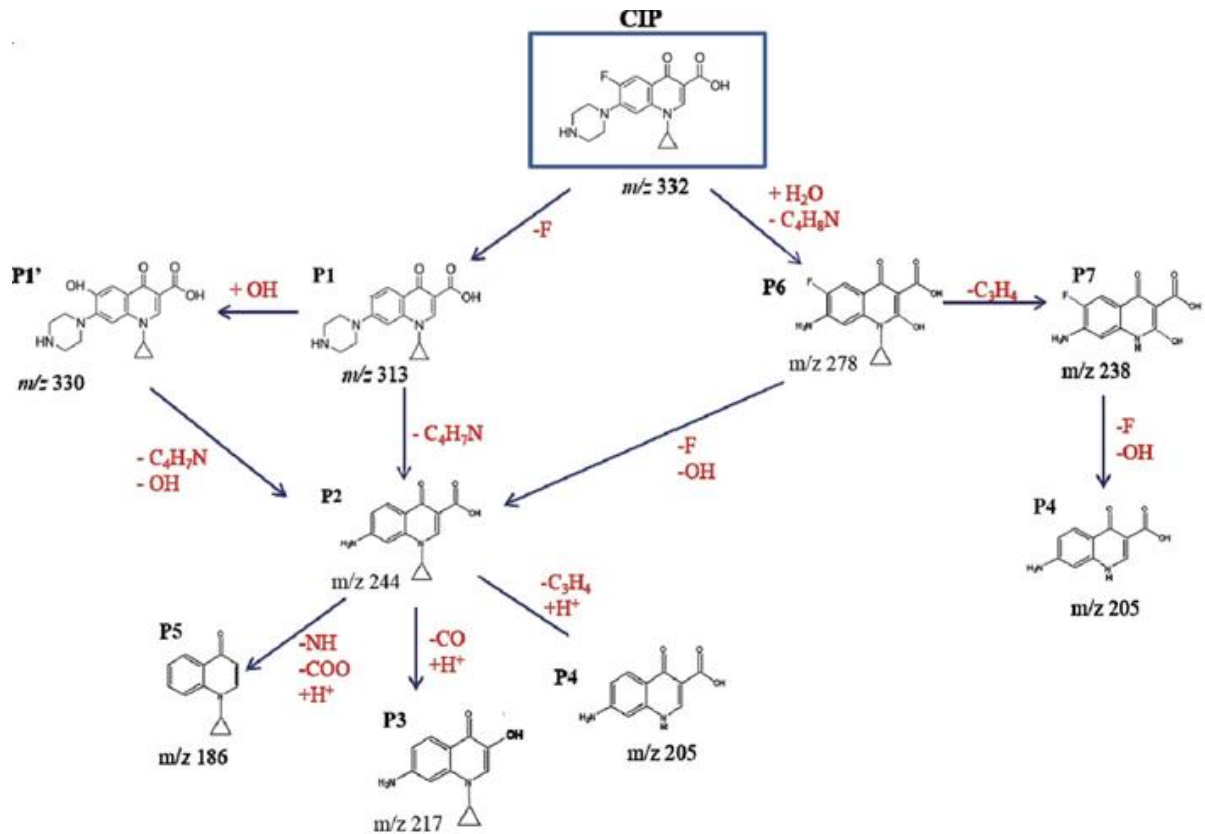


Figura 7.16 Mecanismo de degradação fotocatalítica da ciprofloxacina após 45 min com nanopartículas de TiO₂ [407].

Dos estudos realizados verifica-se que existem muitos produtos de degradação, Tabela 0.7 anexo IV, algum desses produtos identificados são comuns aos vários autores. Em termos de mineralização, há diferenças uma vez que em alguns autores referem ter quase mineralização completa e outros baixa mineralização.

7.4 Resultados e Discussão

7.4.1 Determinação do Coeficiente de Absorção Molar

Foi obtido por espectroscopia de absorção UV-vis, o espectro de absorção da ciprofloxacina, representado na Figura 7.17 que mostra absorção máxima a um comprimento de onda de 272 nm, quatro bandas de menor intensidade a $\approx 197,5$ nm, 224 nm, 322,5 nm e 333 nm e ausência de absorção a partir de 400 nm.

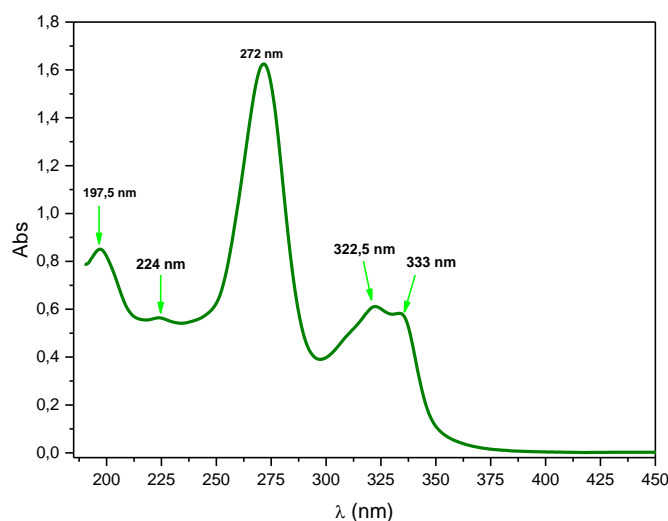


Figura 7.17 Espectro de absorção UV-vis da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³, pH=7,5.

Para a determinação do coeficiente de absorção molar foi preparada uma solução stock de concentração $4,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. A partir desta obteve-se por diluição seis soluções aquosas de concentrações diferentes. As absorvâncias foram registadas ao comprimento de onda máximo da ciprofloxacina ($\lambda=272$ nm) em função da concentração, (Tabela 0.5, anexo III) e foi traçado o gráfico correspondente, representado na Figura 7.18.

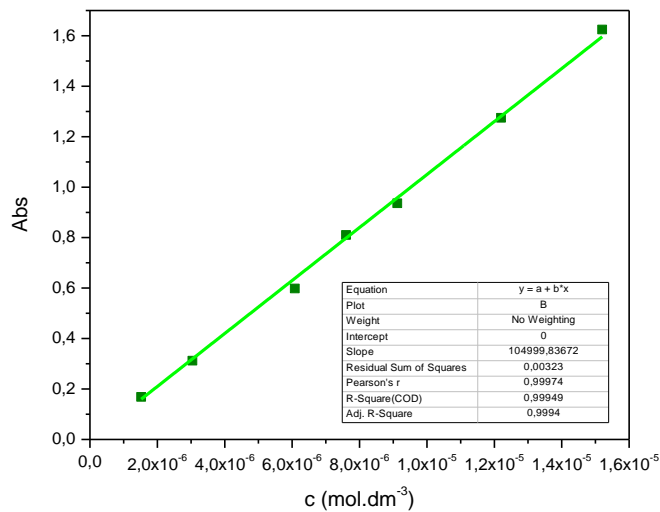


Figura 7.18 Representação gráfica da absorvância em função da concentração da ciprofloxacina, $\lambda=272$ nm.

Analisando o gráfico representado na Figura 7.18, pode-se verificar que existe uma boa linearidade entre a absorvância e a concentração da ciprofloxacina. Dos resultados obtidos ao comprimento de onda de 272 nm a ciprofloxacina tem um coeficiente de absorção molar de $\epsilon=105000 \pm 980 \text{ dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

7.4.2 Fotodegradação direta da ciprofloxacina

A degradação da ciprofloxacina em solução aquosa foi estudada por fotólise direta na presença de radiação ultravioleta a $\lambda_{\text{máx}}=254$ nm e radiação policromática a $\lambda_{\text{máx}}=365$ nm, de forma a ser possível obter informação sobre a sua degradação.

7.4.2.1 Fotólise a 254 nm

Um volume de 300 mL de uma solução de ciprofloxacina de concentração $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ foi sujeita a radiação de comprimento de onda de 254 nm durante 90 min.

A degradação do fármaco é confirmada pela observação dos espectros de absorção UV-vis obtidos para vários tempos de irradiação, os quais se encontram ilustrados na Figura 7.19. Analisando os espectros de absorção verifica-se o desaparecimento das bandas características da ciprofloxacina

(197,5 nm, 322,5 nm e 333 nm), e a diminuição e deslocamento da banda a 272 nm para valores maiores de comprimento de onda (279 nm). Verifica-se o aparecimento de uma nova banda a 217 nm ao fim de 5 min de fotólise.

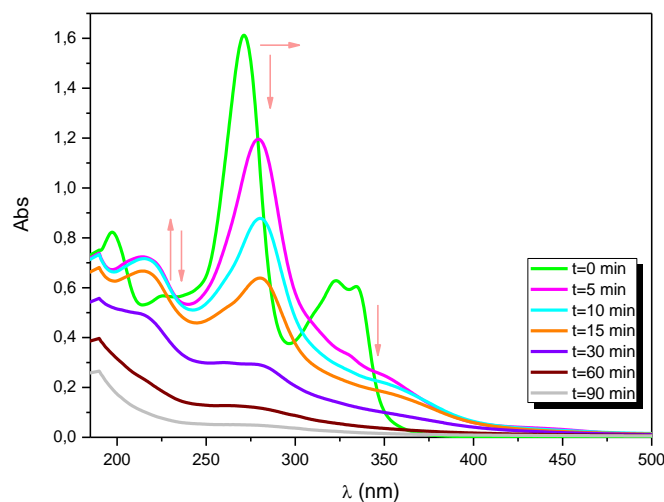


Figura 7.19 Espectros de absorção da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada a 254 nm, pH 7,5.

Após 90 min de irradiação com luz a 254 nm, a percentagem de degradação da ciprofloxacina determinada por espectroscopia de absorção UV-vis por diminuição da banda a 272 nm, foi de 97%, e por diminuição da banda a 322,5 nm foi de 96%, verificando-se também que há o desaparecimento praticamente total de todas as bandas de absorção. Verifica-se ao longo da fotólise que há uma diminuição do pH, de pH 7,5 para pH 5.

A cinética de degradação da ciprofloxacina foi estudada a quatro comprimentos de onda (272 nm, 279 nm, 322,5 nm e 333 nm) e encontra-se representada na Figura 7.20, verificando-se uma constante de velocidade de reação de aproximadamente $7,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $6,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $7,9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $9,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respetivamente. A razão de alguma diferença entre os valores é devido à sobreposição de bandas, existência de fotoprodutos que absorvem na mesma zona ciprofloxacina, podendo considerar-se um valor médio de $7,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. As curvas ajustam-se a uma cinética de pseudo-primeira ordem o que está concordante com o que já foi referido por Babic *et al.* [392].

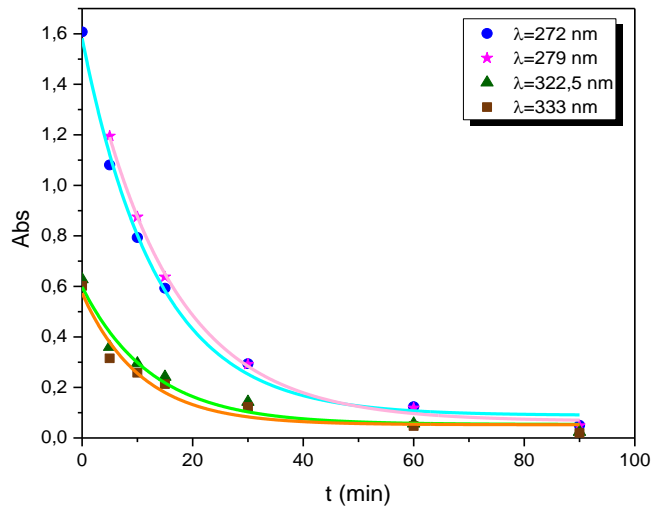


Figura 7.20 Cinética da degradação da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada a 254 nm.

7.4.2.2 Fotólise a 365 nm

O estudo da degradação de uma solução de ciprofloxacina de concentração $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$, pH 7,5, com radiação UV a 365 nm mostra um comportamento idêntico ao observado para a irradiação a 254 nm embora com uma velocidade de degradação muito menor, Figura 7.21.

Como se pode verificar pelos espectros apresentados na Figura 7.21 ao fim de 360 min de irradiação observa-se a degradação da ciprofloxacina com o deslocamento da banda principal para 279 nm, o desaparecimento das bandas a 322,5 nm e 333 nm e o aparecimento de uma banda a 217 nm. Ao fim de 360 min obteve-se uma percentagem de degradação de 67%, determinado por UV-vis, para $\lambda=272 \text{ nm}$ e uma percentagem de 72% para $\lambda=322,5 \text{ nm}$.

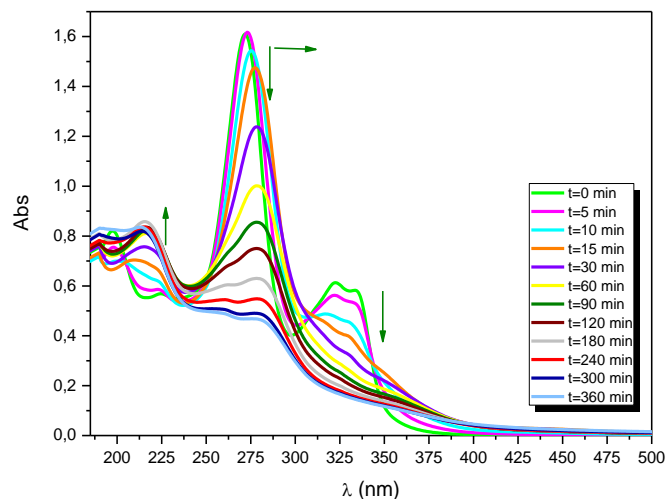


Figura 7.21 Espectros de absorção da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada a 365 nm, pH 7,5.

A cinética de degradação da ciprofloxacina foi estudada a quatro comprimentos de onda (272 nm, 279 nm, 322,5 nm e 333 nm), Figura 7.22, verificando-se uma constante de velocidade de aproximadamente $1,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $1,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $2,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $3,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respetivamente. Pode-se considerar um valor médio de $2,3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

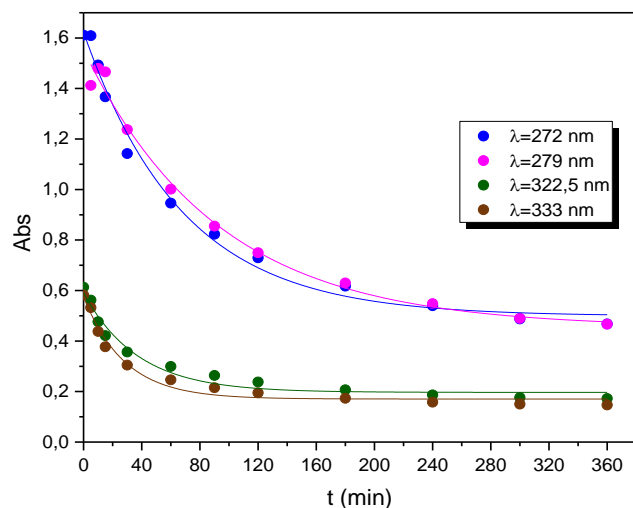


Figura 7.22 Cinética da degradação da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada a 365 nm.

Comparando a cinética das reações com luz a 254 nm e 365 nm verifica-se que com a luz a 254 nm são mais rápidas, o que era de esperar uma vez que a molécula absorve mais nesta zona do espetro.

7.4.3 Degradação fotocatalítica da ciprofloxacina na presença de catalisadores de TiO_2

Para o estudo da degradação fotocatalítica da ciprofloxacina foram testados os catalisadores TiO_2 B500, TiO_2 M500, TiO_2/WO_3 e o catalisador comercial TiO_2 P25 para comparação.

Para todas as experiências de fotocatalise realizadas, a pré-adsorção do catalisador TiO_2 na ausência de luz UV foi seguida por UV-vis durante 90 min, o tempo necessário para se atingir o equilíbrio.

Para a obtenção de resultados otimizados torna-se necessário determinar a quantidade de catalisador adequado. Assim foi avaliado o efeito da quantidade de TiO_2 ótimo.

7.4.3.1 Efeito da quantidade de TiO_2

Foi realizado um estudo do efeito da quantidade de catalisador na eficiência de degradação, variando a quantidade de catalisador numa gama de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ a $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, a fim de determinar qual a quantidade ótima de catalisador a utilizar. A concentração inicial de ciprofloxacina foi mantida constante durante estes ensaios ($4,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$).

A Figura 7.23 mostra a influência da quantidade de TiO_2 M500 sobre a percentagem de degradação da ciprofloxacina, determinada ao comprimento de onda máximo, $\lambda=272 \text{ nm}$. Em todos os casos pode-se observar um aumento na percentagem de degradação com o aumento da quantidade de catalisador.

Deste modo, a quantidade ótima de TiO_2 para a degradação da ciprofloxacina foi considerada de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, embora a partir de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ os resultados não sejam muito diferentes.

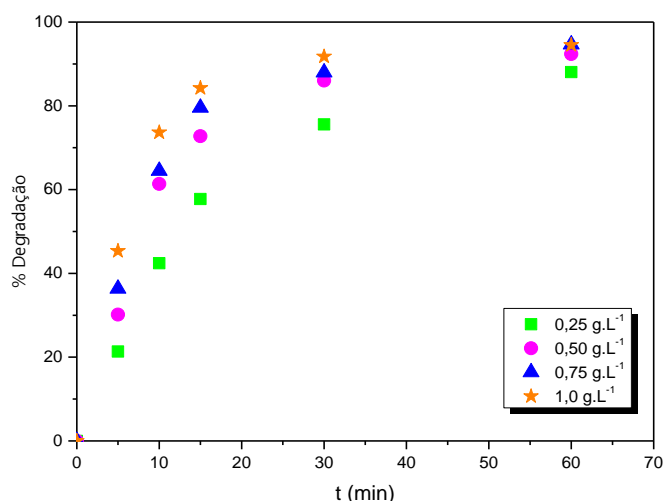


Figura 7.23 Fotodegradação da ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ com diferentes quantidades de $\text{TiO}_2 \text{ M 500}$.

7.4.3.2 Fotodegradação da ciprofloxacina com nanopartículas de $\text{TiO}_2 \text{ P25}$

O dióxido de titânio comercial P25 foi utilizado como catalisador em um ensaio comparativo de atividade na fotocatalise da ciprofloxacina. A fotodegradação do fármaco com este catalisador foi realizada nas condições ótimas descritas anteriormente.

A Figura 7.24 mostra os espectros da ciprofloxacina de concentração $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ na presença de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de $\text{TiO}_2 \text{ P25}$, ao longo do tempo de irradiação. Pode verificar-se que logo após 5 min de irradiação com luz 365 nm há um decréscimo significativo da banda de absorção ao comprimento de onda máximo, com uma percentagem de degradação de 66% e verifica-se que a banda de absorção máxima sofre um deslocamento de 3 nm para comprimentos de onda maiores, ou seja, a banda máxima passa a ser a 275 nm e não a 272 nm. Ao fim de 60 min de fotólise praticamente não existe ciprofloxacina uma vez que 96% foi degradado sendo este valor determinado por espectroscopia de absorção UV-vis. Quando se faz esta determinação por HPLC-DAD obtém-se aproximadamente 98% de degradação ao fim de 30 min.

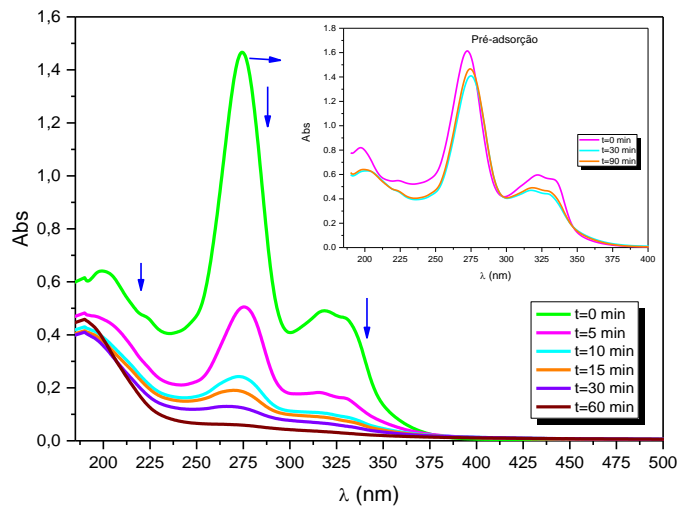


Figura 7.24 Espectros de absorção da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada com luz a 365 nm ao longo do tempo com $\text{TiO}_2 \text{ P25 } 1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

7.4.3.3 Fotodegradação da ciprofloxacina com nanopartículas de $\text{TiO}_2 \text{ B500}$

A Figura 7.25 representa os espectros de absorção da ciprofloxacina ao longo do tempo de irradiação, com luz a 365 nm, na presença de $\text{TiO}_2 \text{ B } 500$. Ao analisar a figura, verifica-se que as bandas de absorção da ciprofloxacina decrescem ao longo do tempo e que a banda de absorção máxima se desloca para comprimentos de onda maiores. A ciprofloxacina é degradada ao longo do tempo, obtendo-se 84% e 94% de degradação ao fim de 60 min e 120 min, respetivamente, determinados por espectroscopia de absorção UV-vis. Como se pode verificar com este catalisador a fotodegradação é mais lenta do que quando se utiliza o $\text{TiO}_2 \text{ P25}$, uma vez que para o mesmo tempo de fotólise se obtêm percentagens de degradação menores.

Quando se faz o estudo da degradação por HPLC-DAD o valor obtido é de 99% ao fim de 120 min.

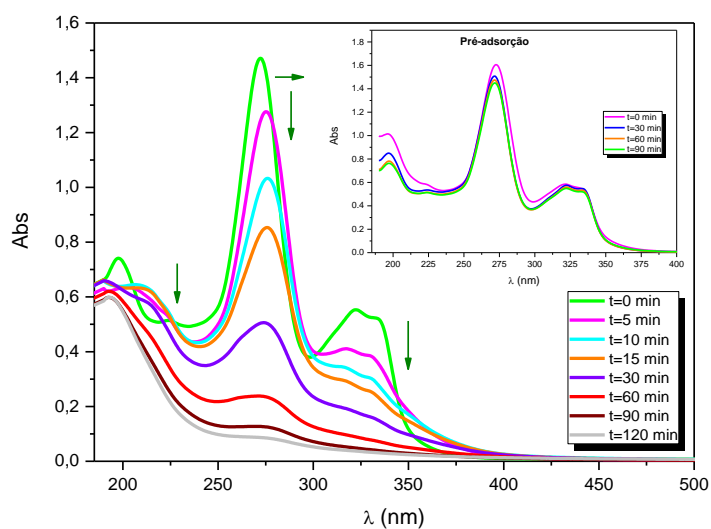


Figura 7.25 Espectros de absorção da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5}$ mol. dm^{-3} fotolisada com luz a 365 nm ao longo do tempo com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 B500.

7.4.3.4 Fotodegradação da ciprofloxacina com nanopartículas de TiO_2 M500

Analisando os espectros da Figura 7.26, verifica-se que após 5 min de fotólise, com luz a 365 nm, da ciprofloxacina com o catalisador TiO_2 M500 a intensidade das bandas de absorção a 272 nm diminui significativamente tendo-se degradado aproximadamente 48% do composto. Ao mesmo tempo que diminui, há um deslocamento da banda para maiores comprimentos de onda. Todas as bandas características da ciprofloxacina diminuem ao longo do tempo de irradiação. Não se verifica o aparecimento de nenhuma nova banda, tal como com o TiO_2 P25.

Ao fim de 60 min de fotólise, verifica-se o desaparecimento da ciprofloxacina com uma percentagem de degradação de 96% determinada por espectroscopia de absorção UV-vis, quando determinado por HPLC-DAD obtém-se uma percentagem de degradação de 98%. A proximidade de valores indica que os fotoprodutos a existirem, têm coeficientes de absorção baixos a partir de 250 nm, ou então concentrações muito baixas.

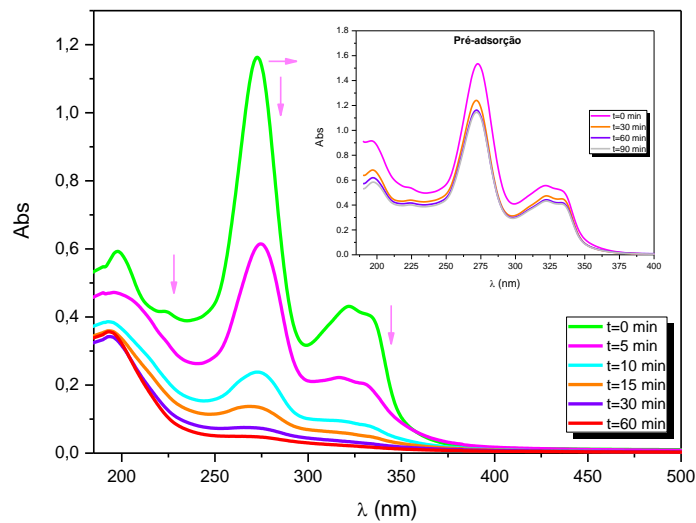


Figura 7.26 Espectros de absorção da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada com luz a 365 nm ao longo do tempo com $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{TiO}_2 \text{ M500}$.

7.4.3.5 Fotodegradação da ciprofloxacina com nanopartículas de $\text{TiO}_2 / \text{WO}_3$

Analisando os espectros da Figura 7.27, verifica-se que após 5 min de fotólise, com luz a 365 nm, da ciprofloxacina com o catalisador $\text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ a intensidade das bandas de absorção a 272 nm diminui. Verifica-se que a banda a 272 nm quase não sofre deslocamento ao contrário do que era observado com os outros catalisadores e apenas com luz. Todas as bandas características da ciprofloxacina diminuem ao longo do tempo de irradiação. Não se verifica o aparecimento de nenhuma nova banda, como com o $\text{TiO}_2 \text{ P25}$ e o $\text{TiO}_2 \text{ M500}$.

Ao fim de 60 min de fotólise, verifica-se o desaparecimento da ciprofloxacina com uma percentagem de degradação de 89% determinada por espectroscopia de absorção UV-vis.

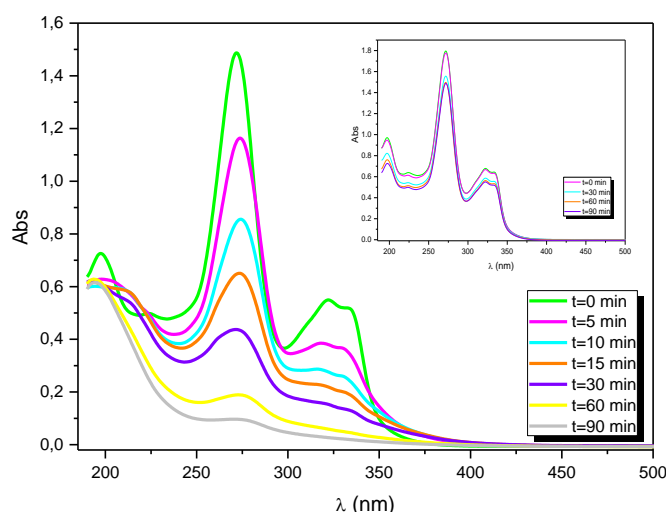


Figura 7.27 Espectros de absorção da solução aquosa de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ fotolisada com luz a 365 nm ao longo do tempo com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2/WO_3 .

7.4.4 Estudo da Cinética da Reação

Neste trabalho a cinética da degradação da ciprofloxacina foi seguida por espectroscopia de absorção UV-vis e HPLC-DAD, procurando-se avaliar a eficiência do processo fotocatalítico.

Para todos os ensaios experimentais da ciprofloxacina, obtiveram-se curvas de degradação fotoquímica que se ajustam bem a uma curva monoexponencial, o que sugere que o processo de tratamento aplicado conduz a reações de degradação que seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Seguiu-se por HPLC-DAD e UV-vis a diminuição da intensidade do sinal da ciprofloxacina e registou-se o gráfico que relaciona a diminuição da área do sinal ao longo do tempo e a diminuição da concentração da ciprofloxacina ao longo do tempo, Figura 7.28 e Figura 7.29, respetivamente.

Da análise dos gráficos representados nas Figura 7.28 e Figura 7.29 pode-se inferir que a fotodegradação da ciprofloxacina com os diferentes catalisadores segue uma cinética de pseudo-primeira ordem.

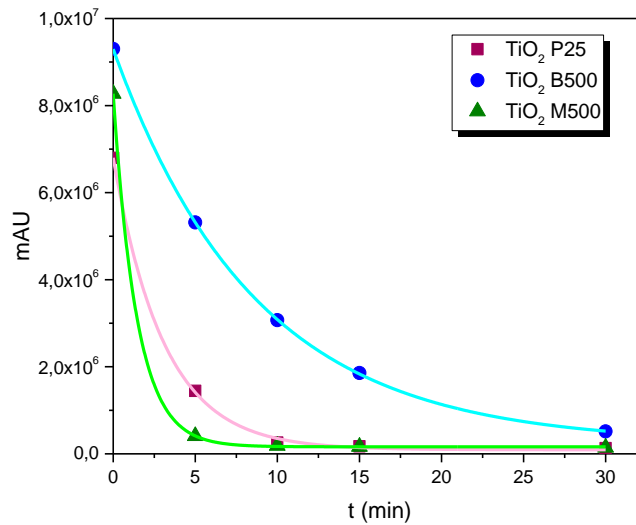


Figura 7.28 Diminuição da concentração da ciprofloxacina ao longo do tempo na presença dos diferentes catalisadores, obtida por HPLC-DAD.

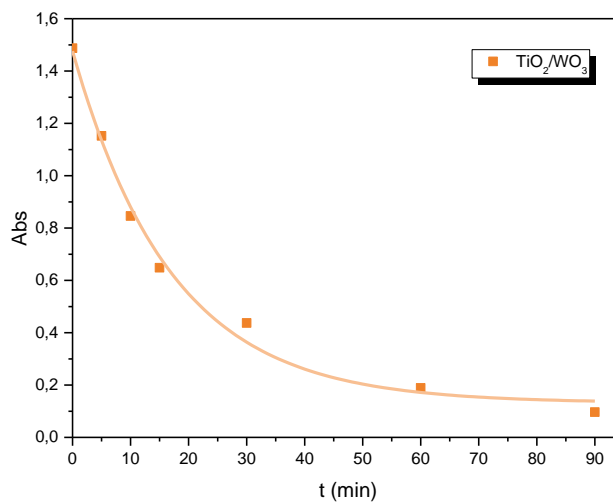


Figura 7.29 Diminuição da concentração da ciprofloxacina ao longo do tempo na presença do catalisador TiO₂/WO₃, obtida por UV-vis.

Dos dados sumarizados na Tabela 7.3 pode-se concluir que os resultados obtidos com o TiO₂ P25 e o TiO₂ M500 são muito semelhantes, embora com o TiO₂ M a velocidade de degradação seja maior. Os resultados obtidos com o TiO₂ B500 e com o TiO₂/WO₃ indicam boa eficiência, mas após maior tempo de irradiação, o que é traduzido pela constante de velocidade.

Tabela 7.3 Percentagem de degradação, constantes cinéticas resultantes da fotodegradação da ciprofloxacina com os diferentes catalisadores determinados por UV-vis e HPLC-DAD.

Catalisador	λ (nm)	Tempo (min)	UV-vis		HPLC-DAD	
			(%) Degradação	k (min ⁻¹)	(%) Degradação	k (min ⁻¹)
-	254	30	82	$7,8 \times 10^{-2}$	-	-
		60	92			
-	366	30	29	$2,3 \times 10^{-2}$	-	-
		60	41			
TiO ₂ P25	366	30	91	$2,5 \times 10^{-1}$	98	$3,2 \times 10^{-1}$
		60	96		99	
TiO ₂ B 500	366	30	66	$4,2 \times 10^{-2}$	95	$1,1 \times 10^{-1}$
		60	84		98	
TiO ₂ M 500	366	30	94	$1,60 \times 10^{-1}$	98	$3,3 \times 10^{-1}$
		60	96		98	
TiO ₂ /WO ₃	366	30	76	$5,8 \times 10^{-2}$	-	-
		60	89			

7.4.5 Determinação do Carbono Orgânico Total – TOC

Avaliou-se o grau de mineralização da substância alvo, por determinação do carbono orgânico total.

A quantidade teórica máxima de carbono resultante de uma solução de ciprofloxacina de concentração de $4,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ é de 9,22 mgC.L⁻¹. A análise de TOC foi efetuada pelo método analítico cujo limite de quantificação é 0,5 mgC.L⁻¹.

Para a determinação do TOC, uma solução de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ foi utilizada e soluções de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ fotolisadas com 1,0 g.L⁻¹ dos catalisadores com luz a 365 nm durante 60 min.

Na Tabela 7.4, encontram-se sumarizados os resultados de TOC. Verifica-se que o valor obtido para uma solução de ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ é similar ao valor teórico calculado.

Analisando os dados obtidos para as amostras estudadas verifica-se uma redução do valor do TOC, o que indica que a ciprofloxacina foi parcialmente mineralizada. Verifica-se que o catalisador que consegue mineralizar melhor a ciprofloxacina é o TiO₂ P25, tendo-se obtido aproximadamente 80%

de mineralização, seguindo-se o TiO₂ M500 que mineralizou a ciprofloxacina em 75%. A solução fotocatalisada com TiO₂ B500 foi a que menos mineralizou (60%).

Tabela 7.4 Resultados de TOC obtidos para a ciprofloxacina $4,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ com os diferentes catalisadores ao fim de 60 min de fotodegradação.

Amostras	TOC (mg C L ⁻¹)	% mineralização
ciprofloxacina	9,3	-
ciprofloxacina/TiO₂ P25	1,9	80
ciprofloxacina/TiO₂ B 500	3,7	60
ciprofloxacina/TiO₂ M 500	2,4	75
ciprofloxacina/TiO₂ /WO₃	3,0	68

7.4.6 Identificação dos fotoprodutos por LC-MS

Nos nossos estudos os produtos de fotodegradação da ciprofloxacina foram identificados por LC-TOF-MS/MS no modo *electrospray* positivo. As amostras estudadas foram sujeitas a irradiação durante 10 min na presença dos diferentes catalisadores e na ausência dos mesmos.

Na figura 7.30 encontram-se os cromatogramas *single ion* obtidos para m/z 288 para os diferentes catalisadores com $t_r \sim 13,3$ min.

Verifica-se que as amostras irradiadas com luz a 365 nm na ausência de catalisador são as que apresentam maior intensidade do sinal seguindo-se as irradiadas a 254 nm, também na ausência de catalisador. Em relação às amostras que foram degradadas com luz a 365 nm na presença de catalisador, verifica-se que o que apresenta menor intensidade é o TiO₂ P25 e com maior intensidade é o TiO₂/WO₃. Este composto resulta da descarboxilação da ciprofloxacina, ou seja, perda de um grupo COO. Ao final de 10 min, com os catalisadores com maior velocidade de reação já existe fotodegradação do composto descarboxilado, o que leva à diminuição do sinal. Este composto também já foi identificado por Vasconcelos *et al.* em estudos de fotólise direta com uma lâmpada de mercúrio de média pressão [390], Guo *et al.* em estudos utilizando UV e UV/H₂O₂ [393], e Silva *et al.* utilizando o ZnO com $\lambda = 365$ nm [407].

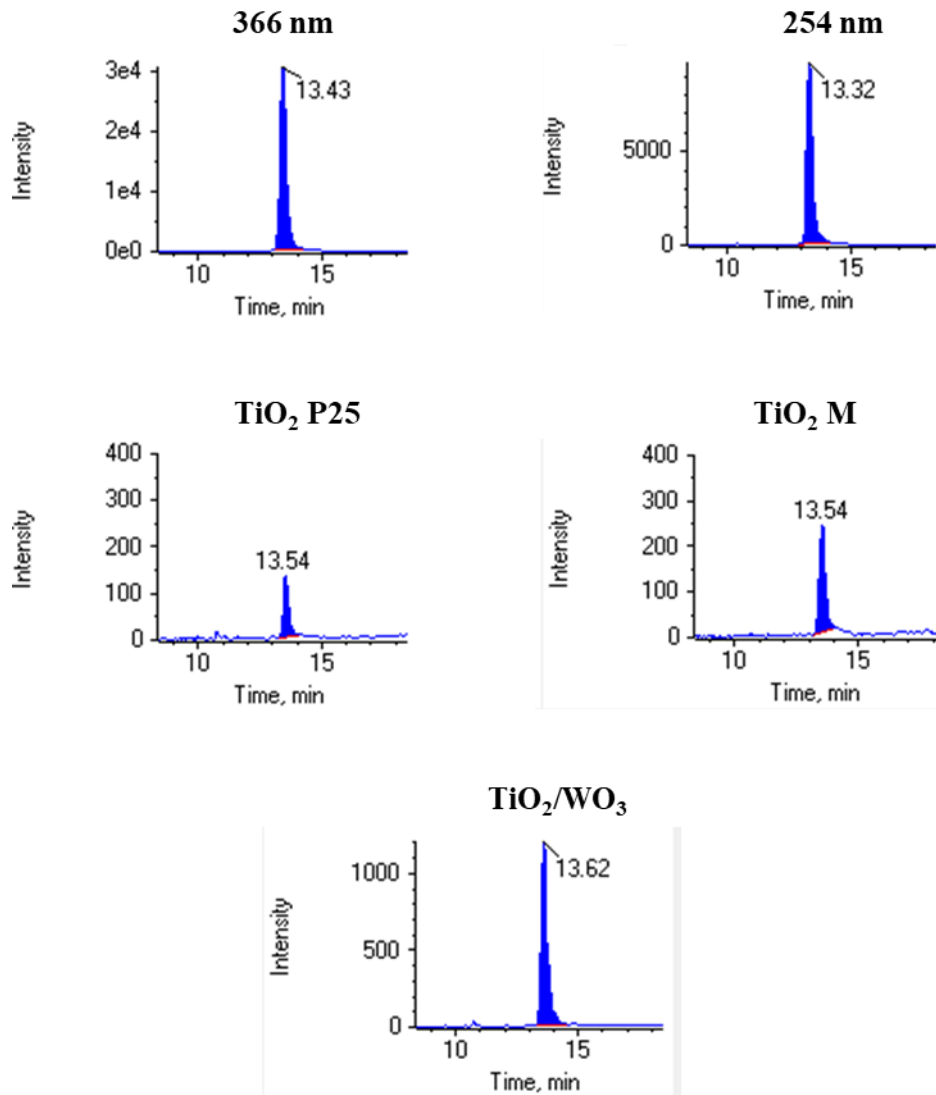


Figura 7.30 Cromatogramas *single ion* m/z a 288, com os diferentes catalisadores e radiações, tr~13,32 min.

Foi ainda pesquisado o sinal com m/z 263, correspondente à degradação do fotoproduto a m/z 288, analisando as áreas obtidas de um modo qualitativo, quando a área de um sinal diminui a do outro aumenta, Figura 7.31.

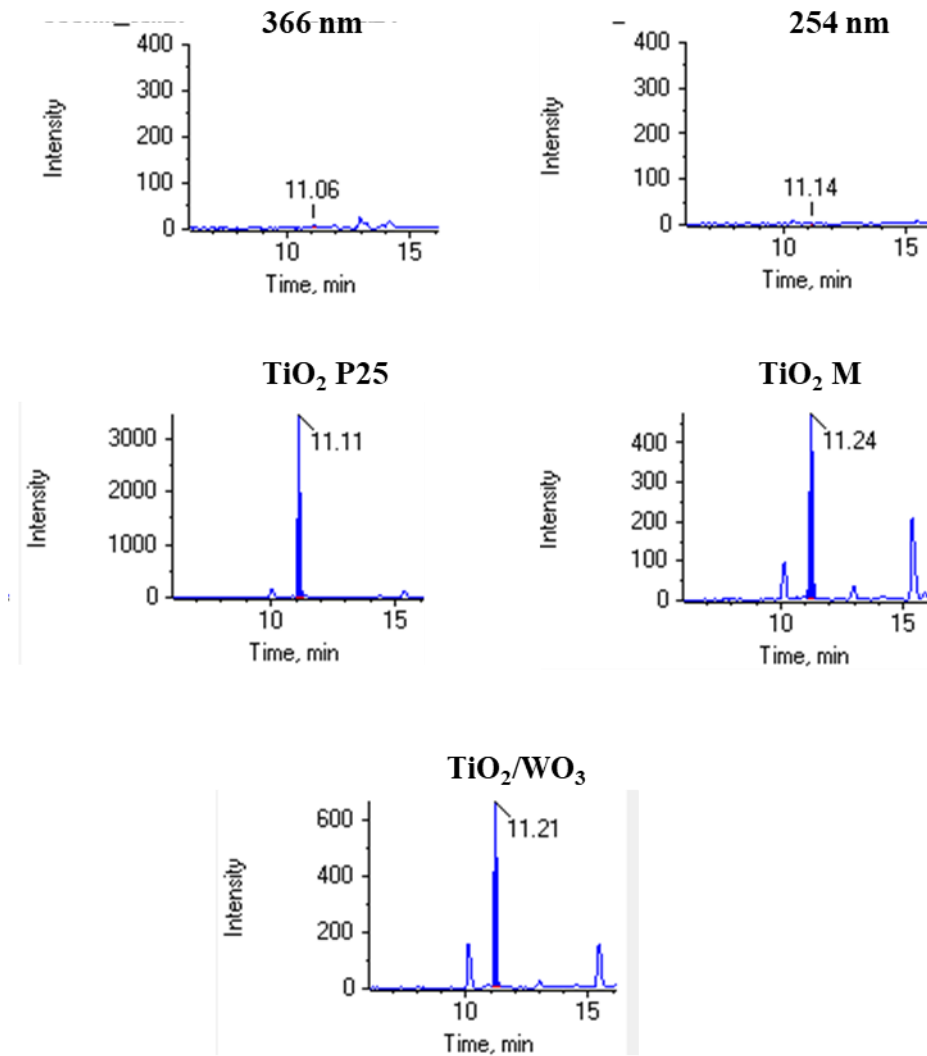


Figura 7.31 Cromatogramas *single ion* m/z a 263, com os diferentes catalisadores e radiações, $t_r \sim 11,1$ min.

Na Figura 7.32 encontram-se os cromatogramas *single ion* obtidos para m/z 306 para os diferentes catalisadores com $t_r \sim 9,74$ min, que corresponde à abertura do anel piperazínico e perda de C_2H_2 . Observando a figura verifica-se que este composto tem um pico máximo quando se utiliza o catalisador TiO_2/WO_3 e não aparece quando se utiliza a radiação a 365 nm na ausência de catalisadores, embora com radiação a 254 nm já exista, o que indica que a energia necessária para romper o anel piperazínico corresponde a energia maior que 320 nm. Este fotoproduto já foi identificado por vários autores Lui *et al.* ao estudarem de águas residuais com ozonólise [387], Sui *et al.* por ozonólise catalítica [388], Guo *et al.* em estudos utilizando UV e UV/H₂O₂ [393], Martin *et al.* com partículas de hematite [397], Zhang *et al.* induzida pela luz visível com BiOBr [398] e An *et al.* por fotodegradação com TiO₂ usando pulso radiólise [400].

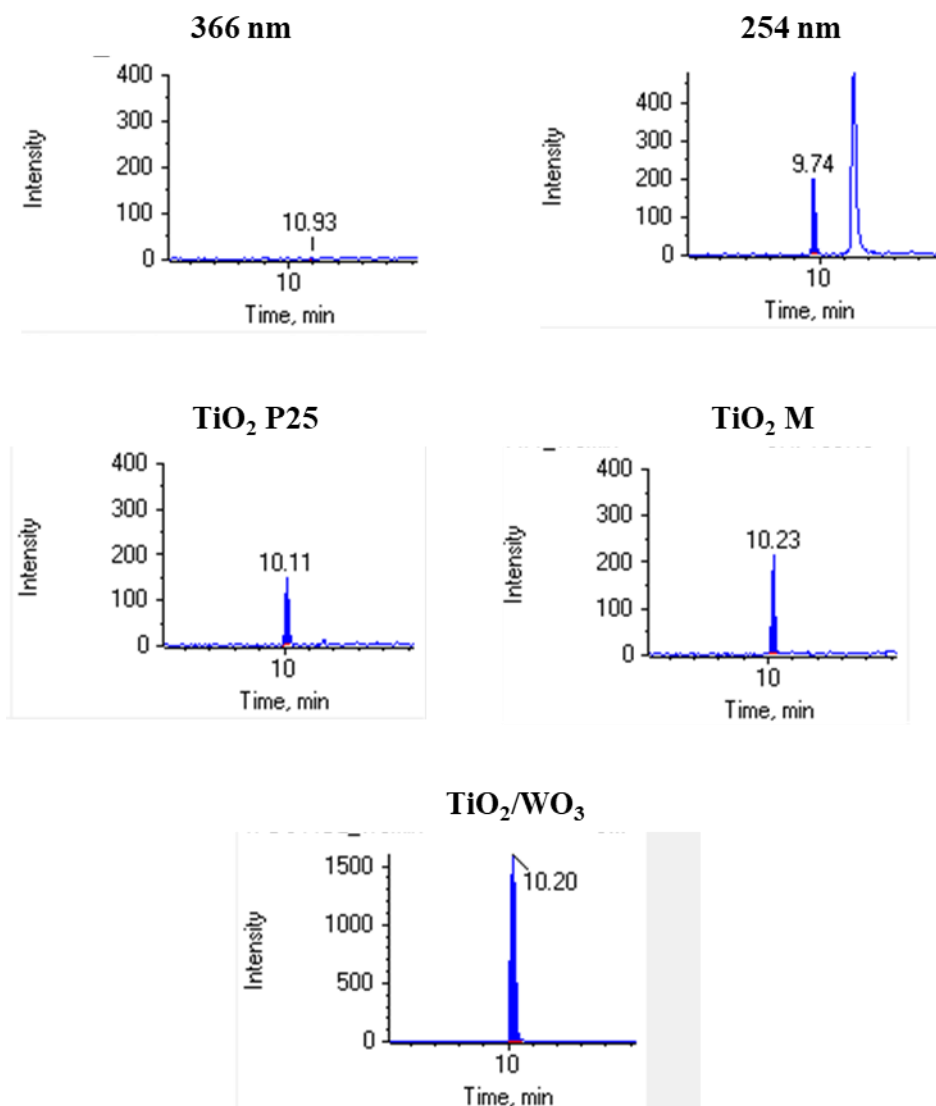


Figura 7.32 Cromatogramas *single ion* m/z a 306, com os diferentes catalisadores e radiações, tr~9,74 min.

Um outro composto encontrado apresenta m/z 313 e tr~13,3 min, Figura 7.33, que corresponde à perda do ião fluor. Observando a figura verifica-se que este composto tem um pico máximo quando se utiliza radiação a 365 nm na ausência de catalisador e quase não aparece quando se utilizam os catalisadores. Isto pode dever-se ao facto de a velocidade da reação na presença dos catalisadores ser muito maior, o que faz com que este fotoproduto possivelmente se esteja a converter num produto hidroxilado (m/z 330). O fotoproduto já foi identificado por Silva *et al.* utilizando TiO₂ e ZnO para a degradação da ciprofloxacina [407].

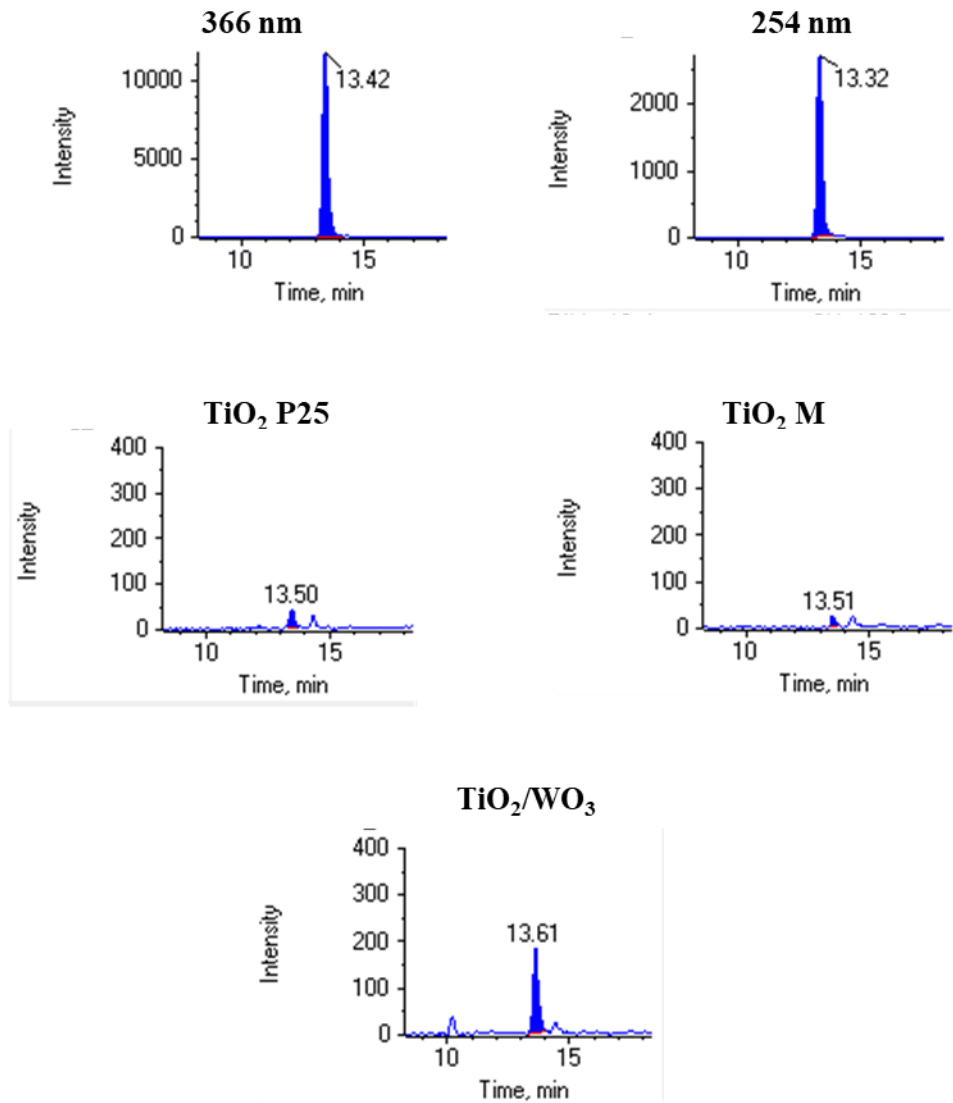
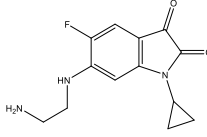
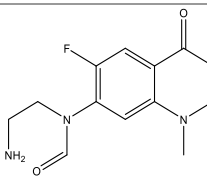
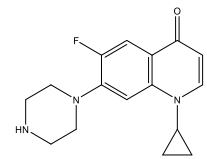
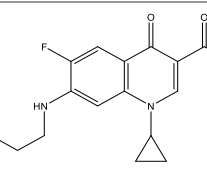
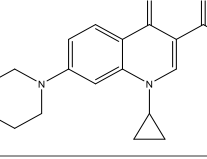
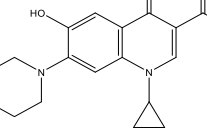


Figura 7.33 Cromatogramas para os diferentes catalisadores e radiações, $t_r \sim 13,32$ min correspondente ao composto com m/z a 313.

Na Tabela 7.5, encontram-se sumarizadas as estruturas dos fotoprodutos que identificámos, tempos de retenção e valores de m/z .

Tabela 7.5 Dados dos fotoprodutos obtidos por LC-TOF-MS/MS.

Nome	Estrutura	Ião positivo, [M+H] ⁺ , correspondente	t _r (min)
6 - ((2-aminoetil) amino) -1-ciclopropil-5-fluoroindolino-2,3-diona		263	11.1
N- (2-aminoetil) -N- (6-fluoro-1-metil-4-oxo-1,4-di- hidroquinolin-7-ilo)formamida		263	11.1
1-ciclopropil-6-fluoro-7-(piperazin-1-ilo) quinolin-4 (1H) -ona		288	13.32
7 - ((2-aminoetil) amino) -1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-1,4-di- hidroquinolina-3-ácido carboxílico		306	9.74
1-ciclopropil-4-oxo-7-(piperazin-1-il) -1,4-di- hidroquinolino-3-ácido carboxílico		313	13.32
ácido 1-ciclopropil-6-hidroxi-4-oxo-7-(piperazin-1-il) -1,4-di- hidroquinolino-3-carboxílico		330	13.32

Os fotoprodutos identificados, vêm corroborar os resultados obtidos para os fármacos ibuprofeno/naproxeno, em que no mecanismo de reação estão envolvidas reações em paralelo com o radical hidroxilo e a de descarboxilação oxidativa por transferência de elétron da ciprofloxacina para a lacuna, via descarboxilação.

Dos resultados obtidos, verifica-se que o fotoproduto com m/z 288 foi identificado na fotólise direta e na fotocátalise com os catalisadores utilizados, mas o fotoproduto com m/z 263 apenas foi identificado na fotocátalise.

O fotoproduto com m/z 306 foi identificado quando se usa luz a 254 nm e na fotocatalise, já o fotoproduto com m/z 313 foi identificado na fotólise direta e na fotocatalise com os catalisadores utilizados.

Na Figura 7.34, encontra-se representado o mecanismo proposto tendo em conta os fotoprodutos identificados.

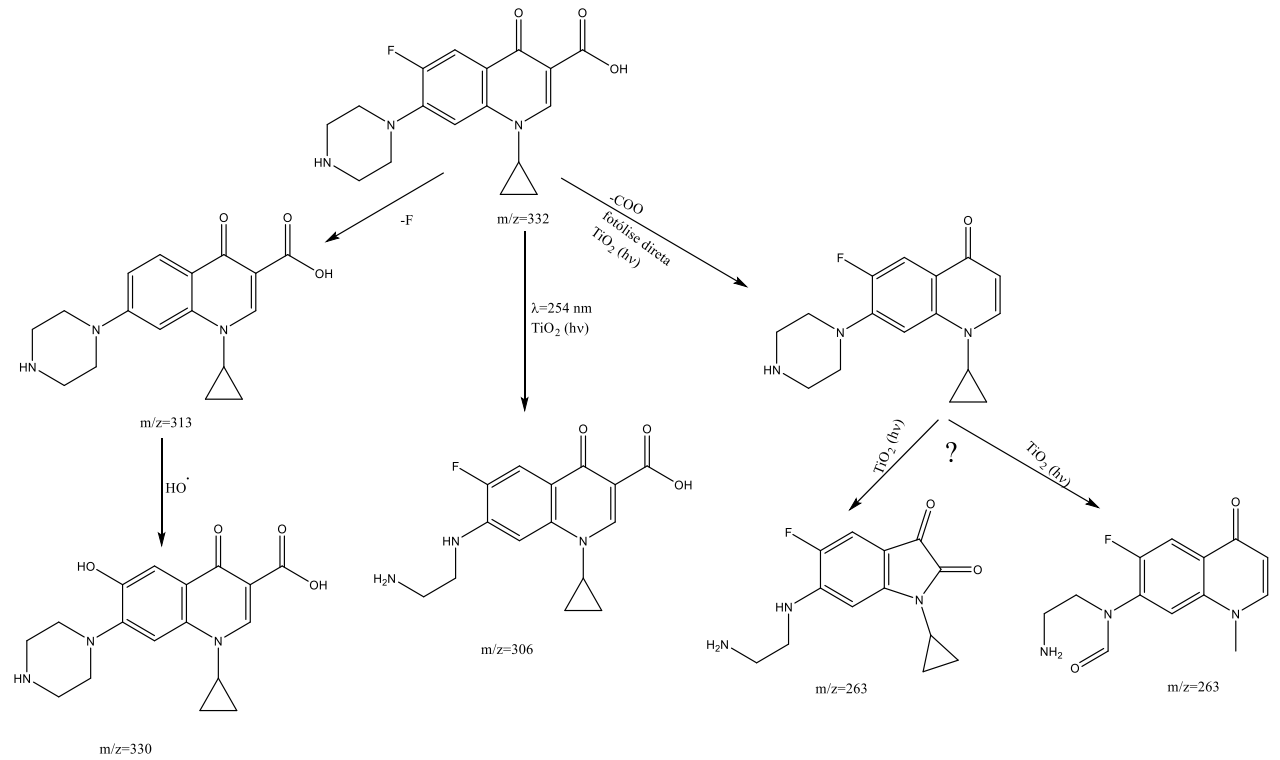


Figura 7.34 Mecanismo proposto tendo em conta os fotoprodutos identificados por LC-TOF-MS/MS.

7.5 Conclusão

Neste trabalho foi realizado um estudo preliminar da atividade fotocatalítica dos catalisadores de TiO₂ sintetizados na fotodegradação da ciprofloxacina.

Realizou-se o estudo da influência da quantidade de catalisador concluindo-se que a concentração ótima de TiO₂ é de 1,0 g.L⁻¹.

Os resultados obtidos para o modo de degradação direta demonstram que a ciprofloxacina degrada muito rapidamente, de um modo direto com radiação de comprimento de onda igual a 254 nm. Com luz a 365 nm obtém-se degradação, mas esta é mais lenta e menor, sendo a percentagem de 67% ao fim de 360 min, isto deve-se ao facto do fármaco absorver alguma luz nesta região do espectro.

O desempenho obtido empregando o catalisador sintetizado pelo método sol-gel e o comercial na degradação da ciprofloxacina foi interessante uma vez que se obtiveram resultados excelentes, na medida em que se verificou uma percentagem de degradação entre 98% a 99% quando determinada por HPLC-DAD. Não foram visíveis sinais em HPLC para além do correspondente à ciprofloxacina, embora a mineralização seja de 75% e 80%, respetivamente.

Foi possível observar que o TiO₂ B 500 é menos eficiente que os restantes catalisadores na fotodegradação da ciprofloxacina, uma vez que demora o dobro do tempo a atingir a mesma percentagem de degradação.

Dos catalisadores sintetizados o que apresenta maior percentagem de degradação é o TiO₂ M 500, com eficiência de degradação semelhante ao catalisador TiO₂ P25.

A fotodegradação da ciprofloxacina com os catalisadores segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, obtendo-se constantes de velocidade para o TiO₂ P25, TiO₂ B 500 e TiO₂ M 500 de $3,1 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, $1,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $3,2 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, respetivamente.

As análises de TOC demonstram que a ciprofloxacina fotodegradada com o TiO₂ M e o TiO₂ P25 apresenta mineralização próxima dos 75% e 80%, respetivamente. O TiO₂ B 500 que é o que apresenta menor percentagem de mineralização, o que está de acordo com os dados obtidos durante a fotodegradação uma vez que este é mais lento.

A ciprofloxacina apresenta quatro compostos identificados por LC-MS como sendo fotoprodutos. Esses compostos com m/z 263, 288, 306 e 313 sugerem que tal como acontece com o ibuprofeno/naproxeno no mecanismo de reação estão envolvidas reações em paralelo do radical hidroxilo e da descarboxilação oxidativa.

Capítulo 8 **Estudo da Fotodegradação do Paracetamol**

8.1 Introdução

O uso de analgésicos naturais, para alívio das dores remonta acerca de 3000 a.C. onde se recorria ao uso de plantas. Posteriormente, o rápido avanço do conhecimento levou à descoberta e ao desenvolvimento dos analgésicos.

O paracetamol (acetaminofeno), Figura 8.1, atualmente é um dos fármacos mais utilizado a nível global para o alívio das dores crónicas e é um dos melhores analgésicos disponíveis no mercado. Encontra-se em diversas formas farmacêuticas com eficácia clínica aprovada, como é o caso de comprimidos, supositórios e xaropes.

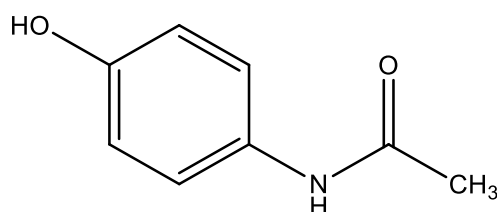


Figura 8.1 Estrutura química do paracetamol (N-(4-hidroxifenil) acetamida).

O paracetamol foi sintetizado em 1878 por Harmon Northrop Morse e utilizado clinicamente, pela primeira vez, por Von Mering em 1887 uma vez que o paracetamol foi posto de parte e usava-se a fenacetina, Figura 8.2, porque se assumiu que a fenacetina possuía propriedades menos tóxicas [408]. O total de vendas de fenacetina tornaram este fármaco um dos principais da empresa Bayer. Embora menos popular que a aspirina, a fenacetina foi introduzida na medicina por Heinrich Dreser em 1899, e foi muito utilizada durante muitas décadas no tratamento de cefaleias [408, 409]. Apenas em 1948, Brodie e Axelrod demonstraram que o principal metabolito responsável pela ação analgésica da fenacetina e da acetanilida, Figura 8.2, era o paracetamol e que os efeitos tóxicos eram produzidos por outro metabolito, a fenilhidroxilamina [408].

Após esta “redescoberta”, o paracetamol foi comercializado em diversos países, entre os quais os Estados Unidos, com o nome de Tylenol pelos laboratórios McNeil em 1955, e no Reino Unido com o nome de Panadol comercializado pela Frederick Stearns & Co em 1956 [408, 410]. A partir de então o paracetamol ganhou uma grande popularidade excedendo as vendas de aspirina a partir de 1980.

Em Portugal encontra-se disponível com o nome comercial Ben-U-Ron®, Panadol® e Supofen® entre outros e segundo o Infarmed (Autoridade Nacional do Medicamento) o paracetamol, é o medicamento não sujeito a receita médica mais vendido em Portugal.

Na Figura 8.2 são apresentadas as moléculas associadas à descoberta do paracetamol. A atividade antipirética destes compostos depende da sua estrutura aminobenzénica. A introdução de outros substituintes no grupo hidroxílico do para-aminofenol e no grupo amina livre da anilina reduz a toxicidade, sem perda da ação antipirética. Os melhores resultados são conseguidos com os éteres alquilfenólicos (e.g., fenetidina) e com as amidas (e.g., acetaminofeno, fenacetina) [411].

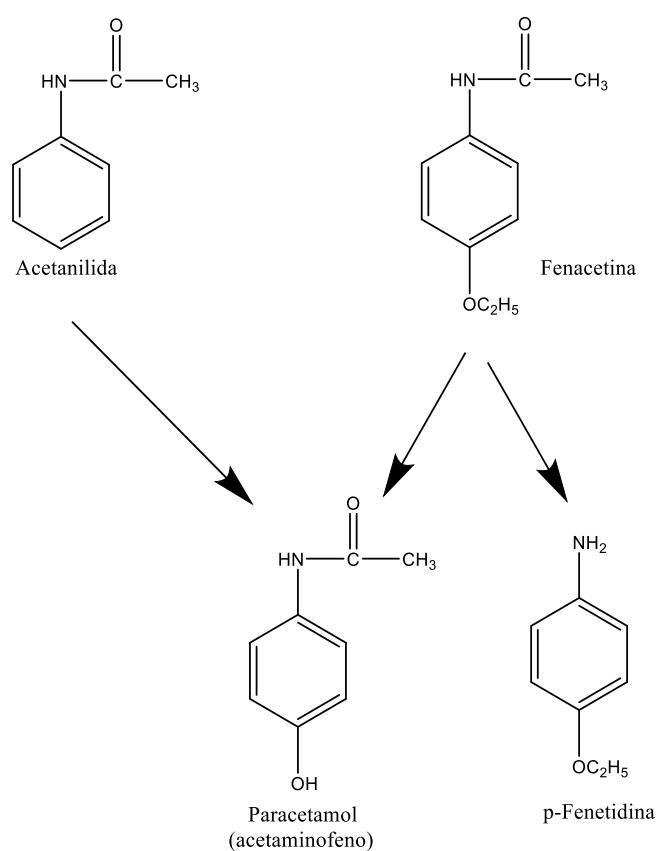


Figura 8.2 Estruturas químicas e vias envolvidas na descoberta do paracetamol [411].

O paracetamol pode ser sintetizado a partir da reação do p-aminofenol com o anidrido acético, Figura 8.3. Desta reação resulta a acetilação do p-aminofenol, obtendo-se paracetamol e ácido acético [409, 412].

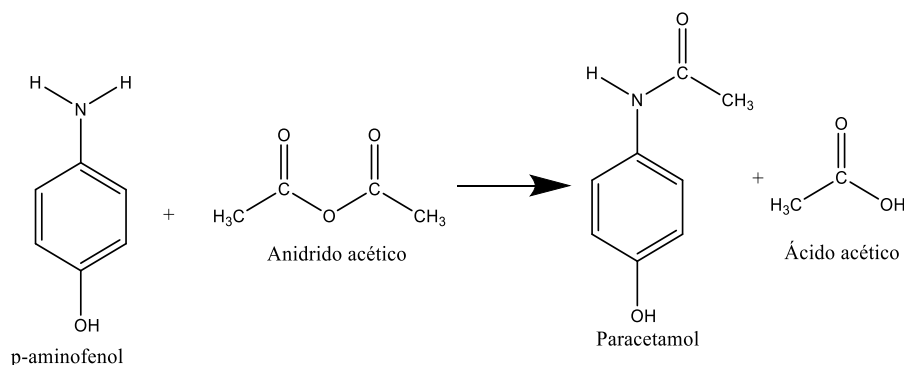


Figura 8.3 Representação da síntese do paracetamol por acetilação do p-aminofenol com anidrido acético [409, 412].

A origem das palavras acetaminofeno e paracetamol deriva da nomenclatura usada em química orgânica N-acetil-para-aminofenol e para-acetilaminofenol, respetivamente. A IUPAC recomenda, o nome sistemático N-(4-hidroxifenil) acetamida.

8.2 Características físico-químicas do paracetamol

O paracetamol é quimicamente designado por N-(4-hidroxifenil) acetamida, tem como fórmula molecular $C_8H_9NO_2$ e massa molar correspondente $151,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Apresenta-se como um pó cristalino branco, com um ligeiro sabor amargo e inodoro com ponto de fusão entre $169 - 170,5^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição $>500^\circ\text{C}$, a solubilidade aquosa a pH natural do paracetamol é de $12,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 20°C ($8,5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), $14,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 25°C ($9,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) e $23,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 37°C ($1,6 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) [413-416]. É solúvel em etanol, metanol, dimetilformamida, dicloroetano, acetato de etilo e acetona. É ligeiramente solúvel em diclorometano e éter e praticamente insolúvel em pentano e benzeno [377, 415].

A molécula de paracetamol caracteriza-se por apresentar um pKa de 9,51 correspondente ao grupo amida e 9,9 correspondente ao grupo fenol a 25°C e um coeficiente de partilha Log P (octanol/água) de 0,5 [377].

Foram isoladas e caracterizadas 2 formas sólidas metastáveis de paracetamol. A única forma comercialmente disponível é o acetaminofeno monoclinico, caracterizado por ser a forma termodinamicamente mais estável [377, 414].

Numa solução aquosa saturada o pH do paracetamol encontra-se entre 5,5 e 6,5. A solução aquosa saturada é estável, durante alguns anos, embora a sua estabilidade vá diminuindo em condições ácidas ou alcalinas, uma vez que o paracetamol vai sendo lentamente transformado em ácido acético e p-aminofenol [409]. Sob condições de altas temperaturas e pH, o paracetamol sofre hidrólise originando também o p-aminofenol e ácido acético como produtos de degradação [417].

No que respeita à estabilidade o acetaminofeno deve ser armazenado em recipientes escuros e fechados de forma hermética, para que desta forma se encontre protegido da luz, calor e humidade [415].

A determinação do paracetamol em produtos farmacêuticos, quer isolado ou em combinações, é de grande importância sendo, para tal, propostos diversos métodos analíticos para a sua quantificação, como, espectroscopia de fluorescência, colorimetria, absorção ultravioleta-visível (UV-vis), voltametria, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, análise eletroquímica, espectrometria de massa, cromatografia gasosa, eletroforese capilar, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) entre outros [417-420].

8.3 Paracetamol no meio ambiente e a sua remoção

Na Europa, Canadá e Estados Unidos foram realizados estudos onde um dos fármacos mais encontrados em amostras de águas de consumo, residuais e rios foi o paracetamol. Ao analisar amostras de águas residuais nos Estados Unidos o máximo de concentração de paracetamol encontrada em águas foi de $0,12 \mu\text{g.L}^{-1}$ [14, 419-422].

Heberer [21], verificou que em investigações realizadas na Áustria, Brasil, Canadá, Croácia, Inglaterra, Alemanha, Grécia, Itália, Espanha, Suíça, Holanda e EUA, foram detetados no meio aquático mais de 80 compostos, fármacos e vários metabolitos de fármacos. Comprovou que o paracetamol é degradado e removido nas estações de tratamento de águas, no entanto, algumas vezes encontra-se amplamente disperso no ambiente aquático. Ao analisar efluentes de esgotos e águas de rios na Alemanha, apenas detetou paracetamol em efluentes de esgotos sendo a concentração máxima de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Em 2002, Vogna *et al.* [423] estudaram a oxidação do fármaco antipirético paracetamol com o sistema UV/H₂O₂ usando uma combinação de técnicas analíticas (GC-MS, HPLC-MS e RMN). Concluíram que as principais vias de degradação derivam de três etapas de hidroxilação, levando à 1,4-hidroquinona, 1,4-benzoquinona, 4-acetilaminocatecol e, em muito menor grau, 4-acetilaminoresorcinol. A oxidação dos intermediários aromáticos primários, resultaram em uma série de produtos de degradação nitrogenados e não-nitrogenados.

Dos resultados obtidos, os autores propuseram o primeiro mecanismo para a degradação do paracetamol, Figura 8.4.

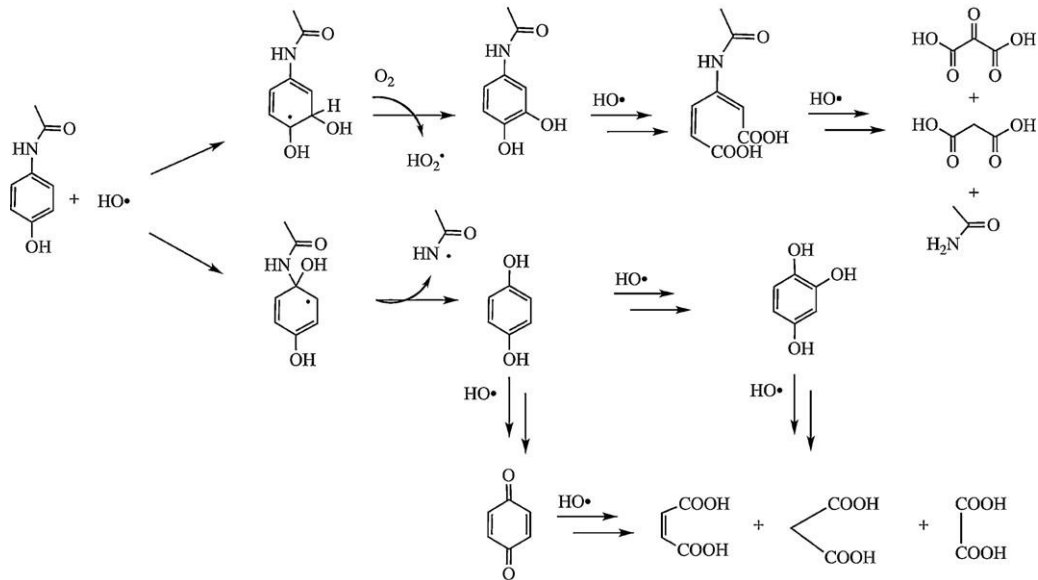


Figura 8.4 Mecanismo de oxidação do paracetamol proposto por Vogna *et al.* [423].

Uma investigação subsequente, em 2003, foi efetuada por Andreozzi *et al.* [424] sobre a oxidação do paracetamol promovida pela ozonização e UV/H₂O₂. Ambas as condições oxidativas destruíram o anel aromático do paracetamol. Foi avaliado o grau de mineralização para a ozonização e UV/H₂O₂ tendo obtido apenas 30 e 40%, respetivamente. Neste estudo também foram identificados os intermediários e produtos da reação por HPLC e GC-MS sendo os mesmos referidos por Vogna *et al.* [423], tendo sido confirmado que o mecanismo de degradação ocorre por oxidação.

Dalmázio *et al.* [425] investigaram a oxidação do paracetamol (1,0x10⁻⁴ mol.dm⁻³) promovida pelo sistema TiO₂ P25/UV com uma lâmpada monocromática 254 nm, 15 W em meio aquoso. A monitorização foi feita por várias técnicas, tais como espectroscopia UV-vis, HPLC-UV, TOC, LC-ESI-MS e GC-MS, mostrando que a remoção do paracetamol foi altamente eficiente obtendo-se percentagens de 90%, mas com um grau de mineralização reduzido, pois apenas 35% do composto mineralizou ao fim de 160 min. As análises por GC-MS indicaram que a hidroquinona (**3**), os ácidos carboxílicos alifáticos: fumárico (**2**) e málico (**4**), paracetamol monohidroxilado (**5**) e dihidroxilado (**6**) são os principais produtos formados neste processo de degradação. Estes compostos foram sugeridos como resultado de sucessivas hidroxilações na porção do anel benzeno do paracetamol que no final provocou a sua rutura. De acordo com estes resultados, foi proposto o mecanismo de degradação do paracetamol induzida pelo sistema TiO₂/UV, Figura 8.5, onde envolve a formação de

radicais hidroxilo, espécies altamente reativas, como resultado de uma interação inicial entre a luz UV e o composto de TiO₂.

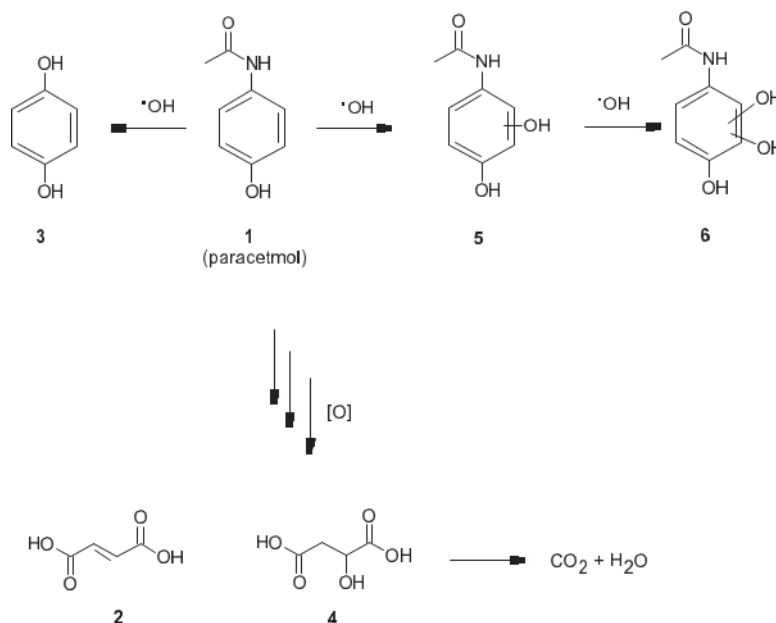


Figura 8.5 Rota para degradação do paracetamol induzida pelo sistema TiO₂/UV [425].

Yang *et al.* [138], testaram a fotocatalise heterogénea do paracetamol $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, na presença de TiO₂ Degussa e luz ($\lambda_{\text{máx}}=254 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{máx}}=366 \text{ nm}$), verificando uma maior rapidez e eficácia na degradação do paracetamol, comparativamente à fotólise direta. Com fotólise direta a 366 nm verificou que não ocorre degradação do paracetamol ao fim de 300 min, mas com fotólise direta a 254 nm obteve uma degradação substancial, 50% ao fim do mesmo tempo, tendo, porém, obtido baixa mineralização. Ao adicionar TiO₂ Degussa ($0,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) com radiação a 254 nm obteve-se uma percentagem de degradação de 100% ao fim de 300 min e 60% de mineralização. Os autores verificaram que a percentagem de degradação diminuía com o aumento da concentração inicial de paracetamol e aumentava com o aumento da intensidade da luz irradiada, com o aumento da concentração de oxigénio e com a adição de TiO₂ até $0,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de solução. Estudaram o efeito do pH, verificando um aumento da degradação à medida que o pH da solução aumenta desde os 3,5 até aos 9,5. o que atribuíram ao aumento da formação de HO[•]. Com um pH superior a 9.5 a percentagem de degradação começa a diminuir atribuindo-se ao facto de aumentar gradualmente a repulsão eletrostática entre superfície de TiO₂ e paracetamol uma vez que este é carregado negativamente a pH acima de 9,5 reduzindo ainda mais a baixa adsorção de paracetamol.

Yang *et al.* [138] estudaram ainda os produtos de degradação do paracetamol, tendo identificado por HPLC-MS e GC-MS onze intermediários de fotodegradação incluindo três compostos aromáticos

(hidroquinona e dois hidoxifenilacetamida) sete ácidos carboxílicos (malónico, fórmico, oxâmico, acético, butanodioico, succínico e málico) e acetamida. Os compostos identificados por Yang *et al.*, também já haviam sido referidos por Vogna *et al.* [423] e por Dalmázio *et al.* [425].

Moctezuma *et al.* [426] estudaram a oxidação avançada do paracetamol ($\sim 3 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³) promovida pelo sistema TiO₂/UV ($\lambda_{\text{máx}}=365$ nm) em meio aquoso. Esta reação foi monitorizada por HPLC-MS e TOC demonstrando que, enquanto a oxidação do paracetamol é bastante eficiente ($\sim 85\%$ em 120 min), com fluxo de oxigênio, a sua mineralização não é completa (70%) após 300 min. Análises de HPLC-MS indicaram a formação de hidroquinona, benzoquinona, p-aminofenol e p-nitrofenol nas misturas reacionais.

A monitorização contínua, por espectroscopia de IV, demonstrou a quebra da ligação da amida aromática presente no paracetamol e subsequente formação de vários compostos intermediários aromáticos, tais como p-aminofenol e p-nitrofenol, tendo estes compostos aromáticos sido eventualmente convertidos em ácidos carboxílicos.

Com base nesses resultados experimentais e os mecanismos propostos por Vogna *et al.* [423], Andreozzi *et al.* [424] e Dalmázio *et al.* [425], Moctezuma *et al.* [426] propuseram um mecanismo alternativo, Figura 8.6.

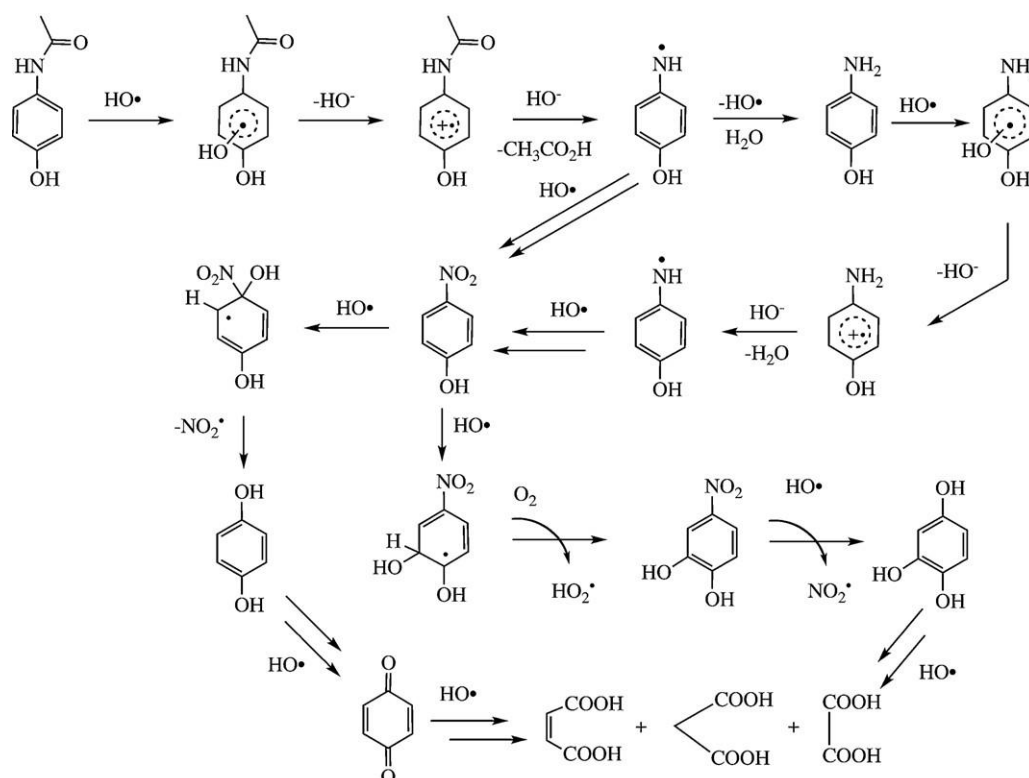


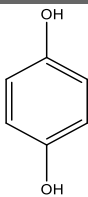
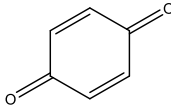
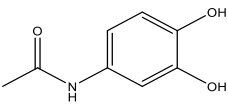
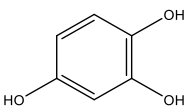
Figura 8.6 Mecanismo proposto por Moctezuma *et al.* [426].

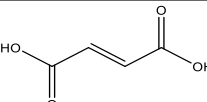
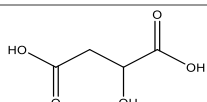
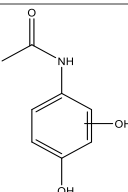
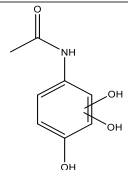
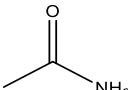
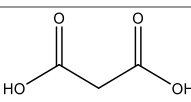
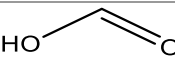
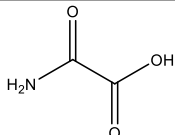
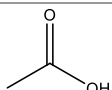
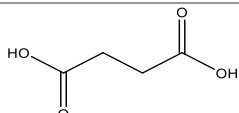
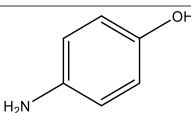
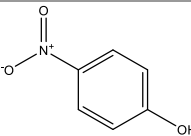
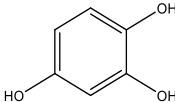
Zhang *et al.* [427] avaliaram a degradação do analgésico paracetamol por meio aeróbio com a presença de três espécies microbianas do gênero *stentrophomas* e *pseudomonas*. Com as três espécies microbianas a degradação do paracetamol com concentrações de 4,0, 2,5 e 2,0 mg.L⁻¹ foi completa. Avaliou-se o grau de mineralização para a concentração de 2,0 mg.L⁻¹ tendo-se obtido 87,1%. Foram detetados dois metabolitos a partir da biodegradação do paracetamol, o 4-aminofenol e a hidroquinona. O paracetamol foi degradado predominantemente via 4-aminofenol a hidroquinona com posterior fissão do anel.

Jallouli *et al.* [428] estudaram, a degradação fotocatalítica do acetaminofeno usando TiO₂ P25 como fotocatalisador, sob luz UV ($\lambda_{\text{máx}}=254$ nm) com uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão e luz solar, conduzindo a uma fotodegradação do paracetamol rápida e a uma mineralização efetiva, mais de 90% no primeiro caso. Mudanças nos valores de pH afetaram a adsorção e a fotodegradação do paracetamol. O pH ótimo encontrado é 9.0 para a fotodegradação de paracetamol. Por HPLC-MS detetaram como intermediários na degradação a hidroquinona, a benzoquinona, o p-nitrofenol e 1,2,4-trihidroxibenzeno. Estes intermediários aromáticos também foram determinados por Moctezuma *et al.* [367].

Dos estudos realizados verifica-se que em todos eles existem basicamente os mesmos fotoprodutos de degradação, Tabela 8.1.

Tabela 8.1 Produtos de degradação do paracetamol indicados pelos vários autores.

Nome do composto	Estrutura química	Referências
hidroquinona		[138, 423, 425-428]
benzoquinona		[423, 426, 428]
4-acetilaminocatecol		[423]
1, 2, 4-benzenotriol		[423]

Nome do composto	Estrutura química	Referências
Ácido Fumárico		[425]
Ácido málico		[138, 425]
Paracetamol monohidroxiado		[425]
Paracetamol dihidroxilado		[425]
Acetamida		[138]
Ácido malónico		[138]
Ácido fórmico		[138]
Ácido oxâmico		[138]
Ácido acético		[138]
Ácido butanodioico		[138]
p-aminofenol		[426, 427]
p-nitrofenol		[426, 428]
1, 2, 4-trihidroxi benzeno		[428]

Neste trabalho temos como objetivo utilizar os materiais catalíticos que sintetizamos e verificar a eficiência na degradação/mineralização do paracetamol, uma vez que a mineralização é o objetivo principal em qualquer degradação de poluentes e em relação a este ponto parece não haver concordância. Apenas dois estudos com dióxido de titânio P25 foram efetuados com paracetamol [425, 426].

8.4 Resultados e Discussão

8.4.1 Determinação do coeficiente de absorção molar

O comportamento de paracetamol em solução aquosa foi estudado por espectroscopia de absorção UV-vis, cujo espectro representado na Figura 8.7 mostra absorção máxima a um comprimento de onda de 243 nm.

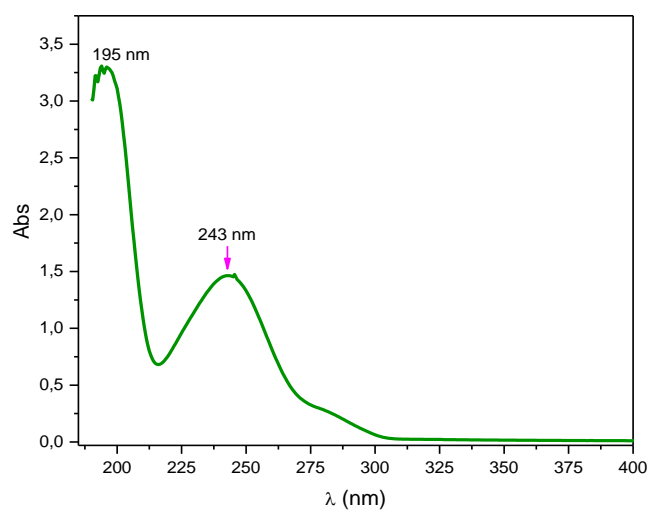


Figura 8.7 Espectro de absorção UV-vis da solução aquosa do paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Para a determinação do coeficiente de absorção molar foi preparada uma solução mãe de concentração $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$. A partir desta obteve-se por diluição seis soluções aquosas de concentrações diferentes. As absorvâncias foram registradas ao comprimento de onda máximo do paracetamol ($\lambda=243 \text{ nm}$) em função da concentração (Tabela 0.6, anexo III) e foi traçado o gráfico representado na Figura 8.8.

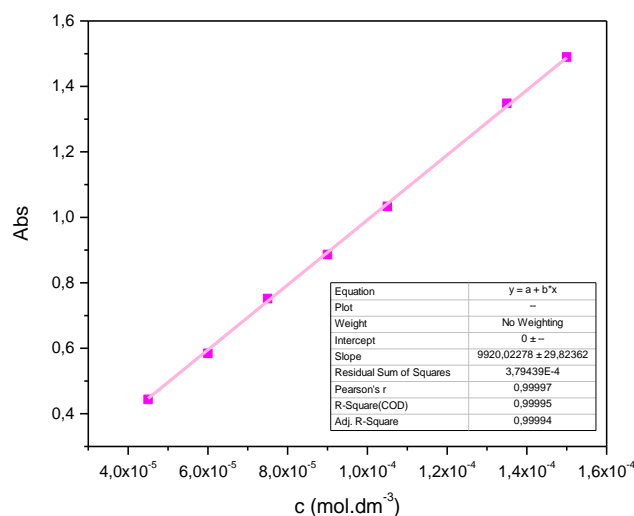


Figura 8.8 Representação gráfica da absorvância em função da concentração do paracetamol, $\lambda=243$ nm.

Analisando o gráfico representado na Figura 8.8, pode-se verificar que existe uma boa linearidade entre a absorção e a concentração do paracetamol, uma vez que o coeficiente de correlação é superior a 0.999. Dos resultados obtidos através do traçado do gráfico retirou-se o valor do ϵ ($\lambda=243$ nm). Assim o paracetamol ao comprimento de onda de 243 nm tem um coeficiente de absorção molar de $\epsilon=9920\pm30$ $\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, que está em concordância com o valor encontrado na literatura, 9626 $\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ [429].

8.4.2 Fotodegradação direta do paracetamol

Embora a radiação ultravioleta possa ser um agente oxidante poderoso, que normalmente é suficiente para interagir com a estrutura eletrônica da matéria, tem geralmente uma eficiência mais baixa na degradação de poluentes orgânicos em comparação com processos de oxidação de forma conjunta, por exemplo UV/TiO₂.

A degradação de paracetamol foi estudada por fotólise direta na presença de radiação ultravioleta a $\lambda_{\text{máx}}=254$ nm e radiação policromática UV-A, $\lambda_{\text{máx}}=365$ nm, de forma a ser possível obter informação sobre a degradação do paracetamol em condições que simulam o ambiente natural.

8.4.2.1 Fotólise a $\lambda_{m\acute{a}x}=254\text{ nm}$

Um volume de 300 mL de uma solução de paracetamol de concentração $1,5 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ foi sujeita a radiação de comprimento de onda de 254 nm durante 240 min.

A degradação do fármaco é confirmada pela observação dos espectros de absorção UV-vis obtidos para vários tempos de irradiação, os quais se encontram ilustrados na Figura 8.9. Analisando os espectros de absorção verifica-se o desaparecimento das bandas características do paracetamol (195 nm e 243 nm), no final do período de irradiação. Após 240 min de irradiação a percentagem de degradação do paracetamol determinada por espectroscopia de absorção UV-vis foi de 98%, embora ao fim de 60 min aproximadamente 50% do paracetamol já tenha sido degradado. No entanto, há o aparecimento de uma banda com um máximo a 320 nm, banda essa característica de p-nitrofenol que cresce até aos 60 min de irradiação e decresce posteriormente. Este resultado também foi observado por Moctezuma *et al.* [367].

Comparando os resultados obtidos com os referidos na literatura por Yang *et al.* [138] verifica-se que apesar de se trabalhar com concentrações menores, obtivemos melhores resultados uma vez que necessitamos de apenas 60 min para degradar o mesmo que eles em 300 min.

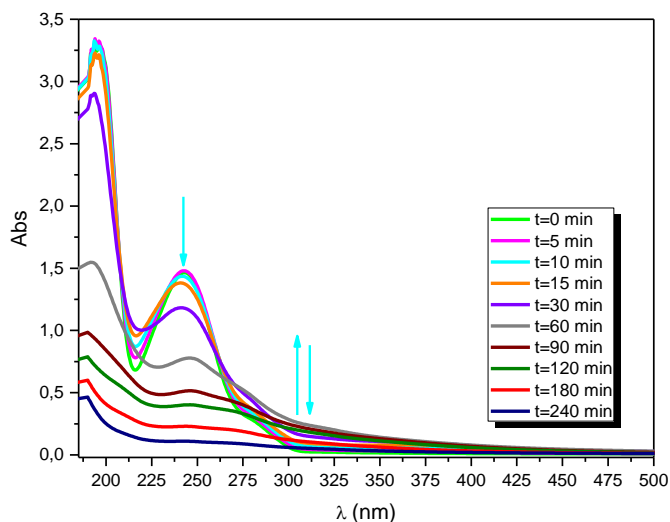


Figura 8.9 Espectros de absorção da solução aquosa do paracetamol $1,5 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$ fotolisada a 254 nm.

8.4.2.2 Fotólise a $\lambda_{\text{máx}}=365 \text{ nm}$

O estudo da degradação de uma solução de paracetamol de concentração $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ com $\lambda_{\text{máx}}=365 \text{ nm}$ mostra a ausência de degradação do fármaco como referido por Yang *et al.* [138].

Como se pode verificar pelos espectros apresentados na Figura 8.10 ao fim de 180 min de irradiação não se observa qualquer alteração da intensidade da banda característica do paracetamol.

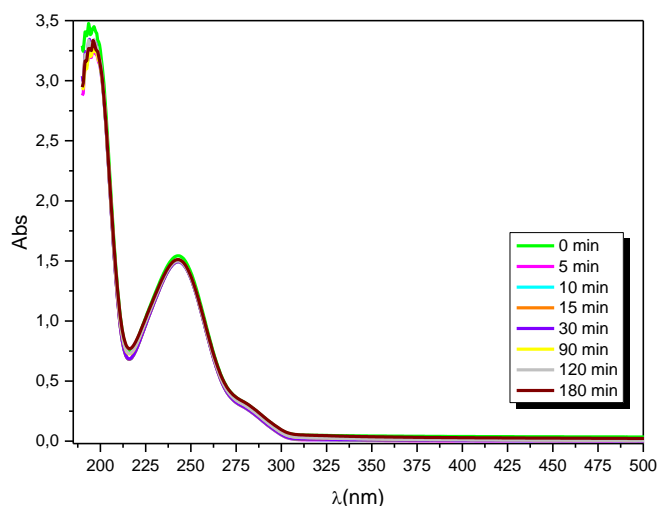


Figura 8.10 Espectros de absorção da solução aquosa de paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada a 365 nm .

8.4.3 Degradação fotocatalítica do paracetamol na presença de catalisadores de TiO_2

Para este estudo foi utilizado o catalisador TiO_2 M 500 (uma vez que se revelou ser um dos melhores catalisadores sintetizados) e o catalisador comercial TiO_2 P25 para efeito comparativo utilizando radiação a 254 nm e a 365 nm .

Em todas as experiências de fotocatalise realizadas, a pré-adsorção do catalisador TiO_2 na ausência de luz UV foi seguida por espectroscopia de absorção UV-vis durante 90 min.

8.4.3.1 Degradação com nanopartículas de TiO₂ P25 usando luz com $\lambda_{m\acute{a}x}=254$ nm

A Figura 8.11 representa os espectros da solução do paracetamol de concentração $1,5 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ irradiada a $\lambda_{m\acute{a}x}=254$ nm, na presença de 1,0 g.L⁻¹ de TiO₂ P25. Pode-se verificar que logo após 5 min de irradiação há um decréscimo significativo das bandas de absorção e após 120 min de fotólise praticamente não existe paracetamol uma vez que 96% foi degradado sendo este valor determinado por espectroscopia de absorção UV-vis. Ao fim de 90 min a percentagem de degradação é de 93%.

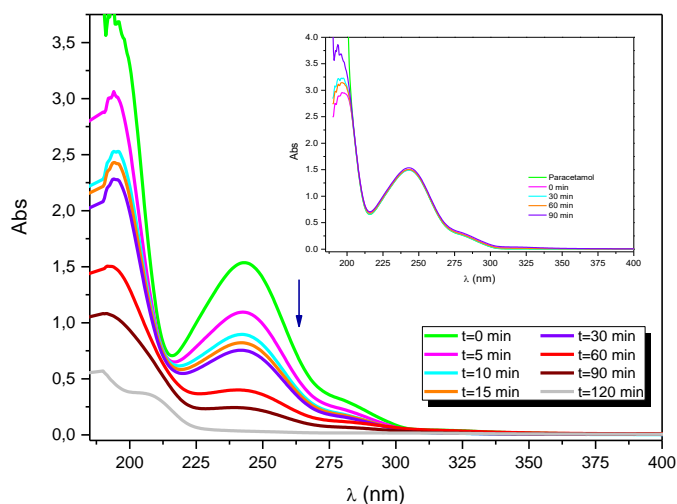


Figura 8.11 Espectros de absorção da solução aquosa de paracetamol $1,5 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ fotolisada ao longo do tempo com TiO₂ P25 1,0 g.L⁻¹ com luz a 254 nm.

8.4.3.2 Degradação com nanopartículas de TiO₂ P25 usando luz com $\lambda_{m\acute{a}x}=365$ nm

Neste estudo utilizou-se o catalisador associado a uma radiação de comprimento de onda máximo a 365 nm.

Na Figura 8.12 mostram-se os espectros da solução de paracetamol na presença de 1,0 g.L⁻¹ de TiO₂ P25 irradiados a 365 nm. Pode-se verificar que durante a fotólise há um decréscimo das bandas de absorção, mas entre os 30 min e os 60 min de fotólise verifica-se uma elevada diminuição. Pode também verificar-se que após os 90 min de fotólise não se observa alteração das bandas e praticamente não existe paracetamol, tendo-se determinado 95% de degradação, por espectroscopia de absorção UV-vis.

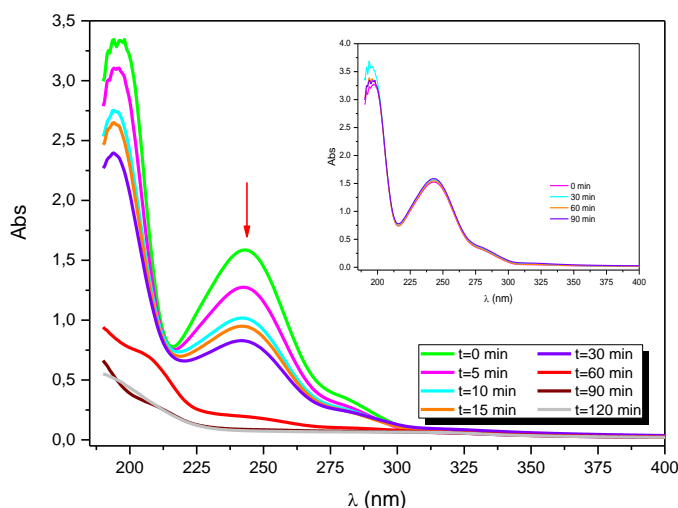


Figura 8.12 Espectros de absorção da solução aquosa de paracetamol $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com TiO_2 P25 $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ com luz a 365 nm.

Comparando as degradações do paracetamol fotocatalisado com TiO_2 P25 com a radiação a 254 nm e com a radiação a 365 nm, verifica-se que para o mesmo tempo de fotólise obtém-se maior percentagem de degradação com o TiO_2 P25 com a radiação a 365 nm.

8.4.3.3 Degradação com nanopartículas de TiO_2 M500 e luz com $\lambda_{\text{máx}}=254 \text{ nm}$

O catalisador TiO_2 sintetizado pelo método sol-gel não acidificado calcinado a 500°C foi testado na degradação do paracetamol.

Neste estudo utilizou-se o catalisador associado a uma radiação de comprimento de onda a 254 nm.

A Figura 8.13 mostra os espectros da solução de paracetamol irradiada de concentração $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ na presença de $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO_2 M500. Pode-se verificar que ao longo do tempo há sempre decréscimo das bandas de absorção. Calcularam-se as percentagens de degradação do composto aos 90 min e 240 min de fotólise tendo-se obtido 76% e 98%, respetivamente, o que demonstra que ao fim de quatro horas praticamente não existe paracetamol.

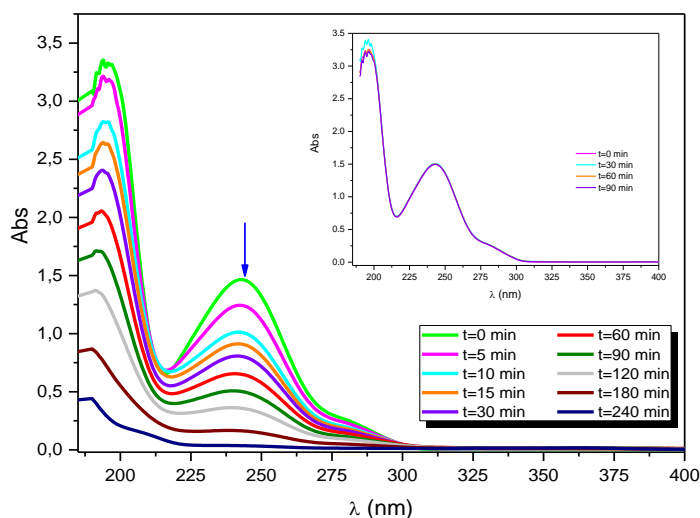


Figura 8.13 Espectros de absorção da solução aquosa de paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com TiO_2 M500 $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ com luz a 254 nm .

Dos resultados obtidos na degradação do paracetamol com os dois catalisadores verifica-se que utilizando o TiO_2 M500 a 254 nm a degradação é mais lenta, o que faz com que este catalisador não seja tão eficiente em comparação com o TiO_2 P25.

8.4.3.4 Degradação com nanopartículas de TiO_2 M500 e luz com $\lambda_{\text{máx}}=365 \text{ nm}$

A Figura 8.14 mostra os espectros do paracetamol na presença de $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO_2 M500. Entre os 15 min e os 30 min, os 120 min e os 180 min de fotólise observou-se uma diminuição mais acentuada das bandas. Aos 90 min de fotólise 64% do paracetamol já se encontra degradado, e ao fim de 240 min de fotólise praticamente não existe paracetamol uma vez que foi obtido 98% de degradação.

Ao contrário do que acontece com o TiO_2 P25 em que as percentagens de degradação são bastante diferentes consoante se usa radiação a 254 nm e 365 nm , tendo-se melhores resultados com a radiação a 365 nm , com o TiO_2 M a percentagem de degradação ao fim de 90 min de fotólise são muito próximas, tendo-se um ligeiro aumento com a radiação a 254 nm .

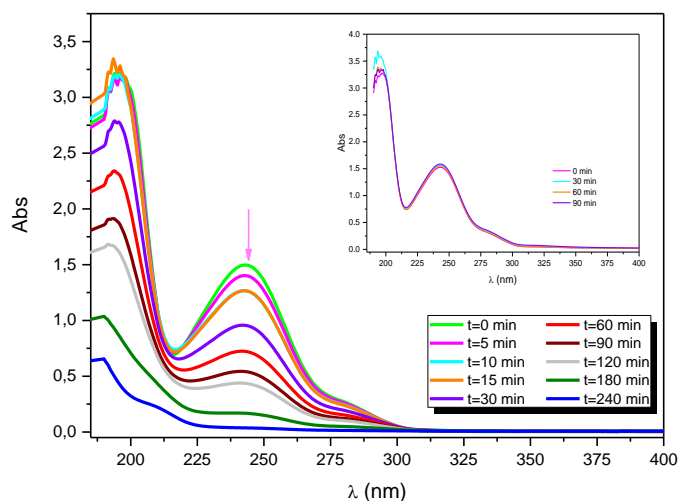


Figura 8.14 Espectros de absorção da solução aquosa de paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fotolisada ao longo do tempo com $\text{TiO}_2 \text{ M } 1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ com luz a 365 nm.

Comparando os resultados obtidos com o $\text{TiO}_2 \text{ P25}$ e com o $\text{TiO}_2 \text{ M500}$, verifica-se que o $\text{TiO}_2 \text{ P25}$ degrada mais rapidamente o paracetamol, uma vez que com o $\text{TiO}_2 \text{ M}$ tem uma cinética mais lenta e por conseguinte menor eficiência. Podemos então concluir que o $\text{TiO}_2 \text{ P25}$ é mais eficiente, tanto usando luz a 254 nm como a 365 nm.

8.4.4 Estudo da cinética da reação

Neste trabalho a cinética da degradação do paracetamol foi seguida por espectroscopia de absorção UV-vis.

Para todos os ensaios experimentais do paracetamol, obtiveram-se curvas de fotodegradação que se ajustam bem a uma curva monoexponencial, o que sugere que o processo de tratamento aplicado conduz a reações de degradação que seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Seguindo a diminuição da absorvância a $\lambda=243 \text{ nm}$ registou-se o gráfico que relaciona a absorvância em função do tempo tanto na fotólise direta como na fotocatalise, Figuras 8.15 e 8.16.

Analisando a Figura 8.15, pode-se verificar que quando se tem apenas luz a 254 nm a incidir na solução de paracetamol existe uma reação inicial rápida, seguindo-se uma fase de degradação mais lenta, tendo-se obtido o valor de $1,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para a constante cinética.

Quando se utiliza o catalisador TiO_2 P25, ao fim de 90 min praticamente não há paracetamol, enquanto que só com luz a 254 nm ainda se tem 34% do composto por degradar e com o catalisador TiO_2 M tem-se 24%. Verifica-se também que a constante cinética é maior quando se utiliza o catalisador associado à luz do que apenas quando se tem luz. O valor obtido para a constante cinética foi $4,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ com TiO_2 P25 e $4,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ com TiO_2 M.

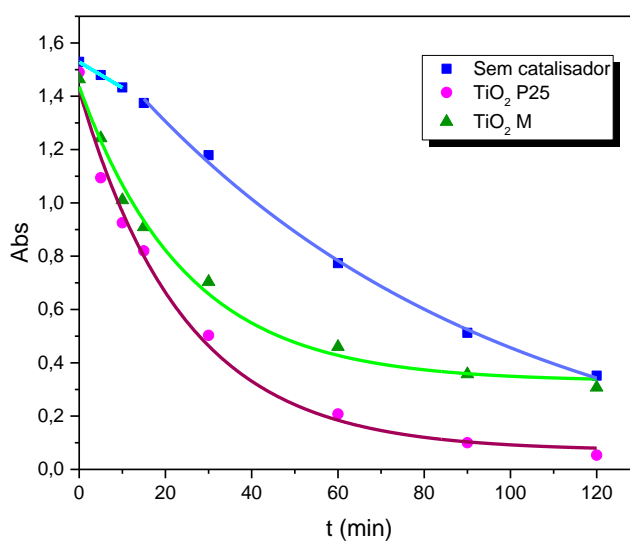


Figura 8.15 Evolução da absorvância do paracetamol ao longo do tempo na presença dos diferentes catalisadores com luz a 254 nm.

Analisando a Figura 8.16 pode verificar-se que quando se utiliza apenas luz a 365 nm, praticamente não há alteração da absorvância do paracetamol, ou seja, com este comprimento de onda não há reação, como seria de esperar uma vez que o paracetamol não absorve diretamente neste comprimento de onda.

Quando se coloca o catalisador e luz verifica-se que há uma diminuição da absorvância do fármaco, logo uma degradação, o que corrobora com os resultados obtidos por Yang *et al.* [138]. Dos resultados obtidos podemos verificar que o catalisador que apresenta melhor desempenho é o TiO_2 P25 quer seja com $\lambda=254 \text{ nm}$ ou a $\lambda=365 \text{ nm}$.

O valor obtido para a constante cinética foi $3,9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ com TiO_2 P25 e $1,9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ com TiO_2 M.

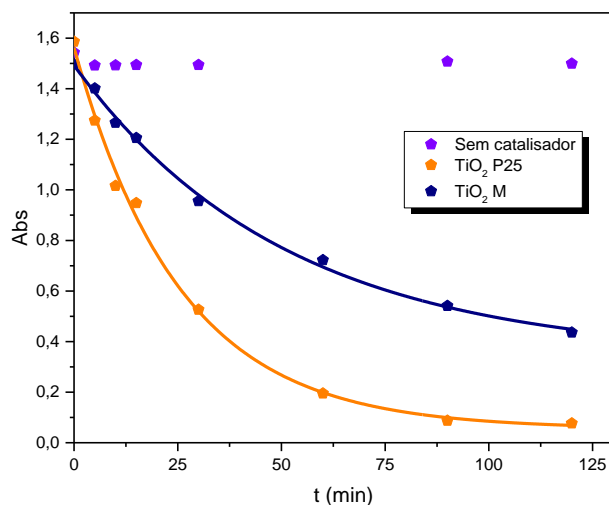


Figura 8.16 Evolução da concentração do paracetamol ao longo do tempo na presença e ausência dos diferentes catalisadores com radiação a 365 nm.

Da análise das Figuras 8.15 e 8.16 pode-se inferir que a fotodegradação de paracetamol com os diferentes catalisadores e na ausência destes, com radiação a 254 nm e 366 nm, segue uma cinética de pseudo-primeira.

Na Tabela 8.2 encontram-se sumarizados os resultados obtidos na fotodegradação do paracetamol.

Tabela 8.2 Percentagem de degradação e constante cinética resultantes da fotodegradação do paracetamol com os diferentes catalisadores.

Radiação	Catalisador	Degradação (%)		k (min ⁻¹)
		t=90 min	t=120 min	t=120 min
254 nm	-	66	77	1,2x10 ⁻²
	TiO ₂ P25	93	96	4,2x10 ⁻²
	TiO ₂ M 500°C	76	79	4,0x10 ⁻²
365 nm	TiO ₂ P25	95	95	3,9x10 ⁻²
	TiO ₂ M 500°C	64	71	1,8x10 ⁻²

Dos resultados sumarizados na tabela 8.2, podemos inferir que a adição do catalisador traz vantagem em relação ao sistema sem catalisador quando se utiliza radiação a 254 nm uma vez que a percentagem

de degradação ao fim de 90 min com e sem catalisador é diferente. Quando se utiliza a luz a 365 nm o facto de utilizarmos catalisador traz uma enorme vantagem, uma vez que na ausência deste não se observa qualquer degradação do paracetamol.

8.4.5 Determinação do Carbono Orgânico Total – TOC

Avaliou-se o grau de mineralização da substância alvo. A quantidade teórica máxima de carbono resultante de uma solução de paracetamol de concentração de $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ é de $14,4 \text{ mgC.L}^{-1}$.

Na Tabela 8.3, encontram-se sumarizados os resultados de TOC. Verifica-se que o valor obtido para uma solução de paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ é similar ao valor teórico calculado, o que nos mostra a fiabilidade da técnica.

Analisando os dados obtidos para as amostras estudadas verifica-se uma redução da concentração inicial de TOC, o que indica que o paracetamol foi parcialmente mineralizado. Verifica-se que com o catalisador TiO_2 P25, quer utilizando radiação a 254 nm quer a 365 nm, obtém-se aproximadamente 84% e 83% de mineralização, já com o catalisador TiO_2 M temos de 70% e 61%, respetivamente.

Tabela 8.3 Resultados de TOC obtidos para o paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ com os diferentes catalisadores e radiações ao fim de 90 min de fotodegradação.

Amostras	TOC (mgC.L^{-1})	% mineralização	Radiação
Paracetamol	14,5	-	-
Paracetamol/ TiO_2 P25	2,3	84	254 nm
Paracetamol/ TiO_2 M 500	4,4	70	
Paracetamol/ TiO_2 P25	2,4	83	365 nm
Paracetamol/ TiO_2 M 500	5,7	61	

8.4.6 Tentativa de identificação dos fotoprodutos por HPLC-DAD e GC-MS

Recorreu-se à técnica de HPLC-DAD para verificar se existiam fotoprodutos das nossas reações e determinar qual a sua quantidade.

Na Figura 8.17 a 8.19, encontram-se, respetivamente, os cromatogramas obtidos para os diferentes tempos (0 min e 10 min, 30 min e 90 min) de degradação do paracetamol com TiO₂ P25 fotolisado com luz a 366nm.

Na Figura 8.17 a), podemos observar que apenas aparece um pico com um $t_r=8,5$ min, que corresponde ao paracetamol.

A solução irradiada durante 10 min, Figura 8.17 b), apenas apresenta o pico referente ao paracetamol, mas com uma intensidade menor, ou seja, o paracetamol degradou, mas ainda não são detetados novos sinais.

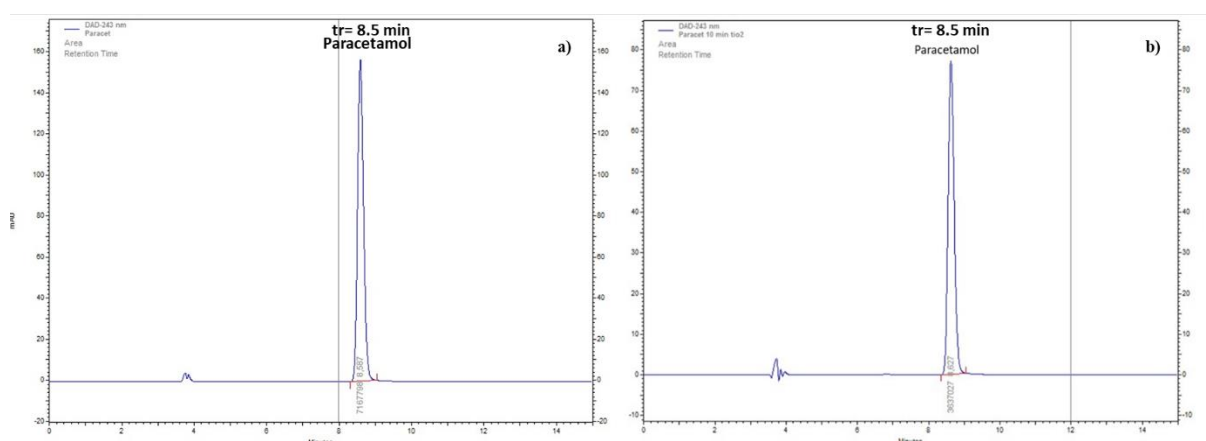


Figura 8.17 Cromatograma HPLC-DAD do paracetamol fotolisado, detetados a 243 nm **a)** $t=0$ min e **b)** $t=10$ min.

Após 30 min de fotólise, Figura 8.18, pode-se verificar que para além do pico do paracetamol, aparecem outros picos para tempos de retenção menores ($t_r=6,48$ min, $t_r=5,15$ min, $t_r=3,98$ min) que corresponderão a fotoprodutos, o mesmo é observado no artigo de Dalmázio *et al.* [425] embora usando radiação a $\lambda=254$ nm o que indica mecanismos idêntico com os dois tipos de radiação.

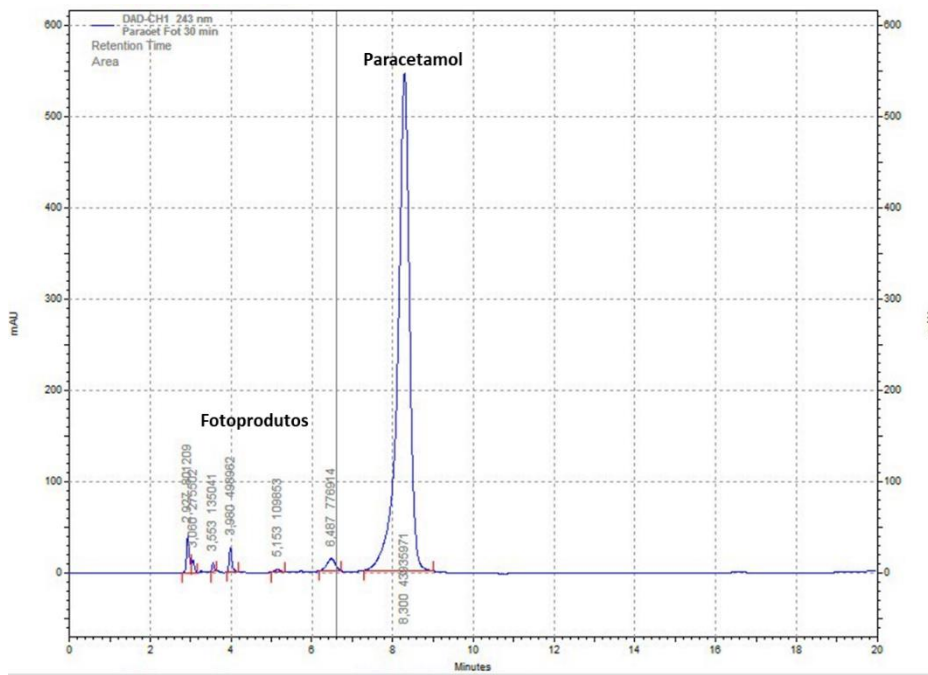


Figura 8.18 Cromatograma HPLC-DAD do paracetamol fotolisado com TiO_2 P25 com luz a 365 nm, após 30 min irradiação, detetados a 243 nm.

Analisando a Figura 8.19, cromatograma correspondente ao tempo de fotólise de 90 min, verifica-se a diminuição do sinal do paracetamol e tendo o sinal a $t_r=6,48$ min aumentado a sua intensidade.

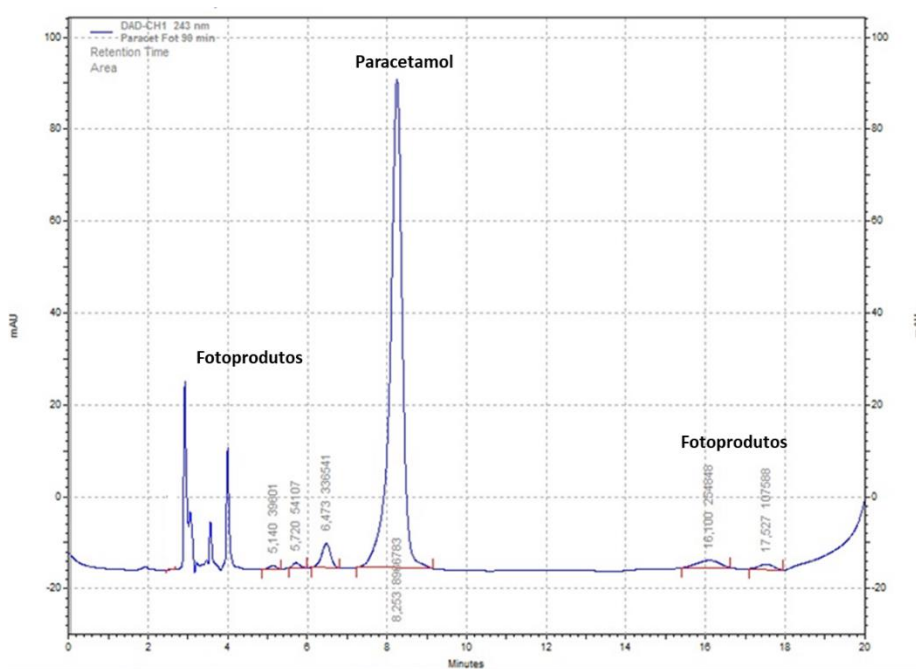


Figura 8.19 Cromatograma HPLC-DAD do paracetamol fotolisado com TiO_2 P25 com luz a 365 nm, após 90 min irradiação, detetados a 243 nm.

Na Figura 8.20, encontra-se representado o gráfico do desaparecimento do paracetamol fotolisado com TiO_2 P25 e aparecimento do fotoproduto com $t_r=6,48$ min, determinado por HPLC-DAD, $\lambda=243$ nm. Da análise do gráfico pode-se inferir que o fotoproduto tem um grande crescimento a partir dos 30 min. Estes resultados obtidos corroboram com os resultados de TOC, uma vez que apenas 83% do paracetamol mineralizou, correspondendo os 17% aos fotoprodutos.

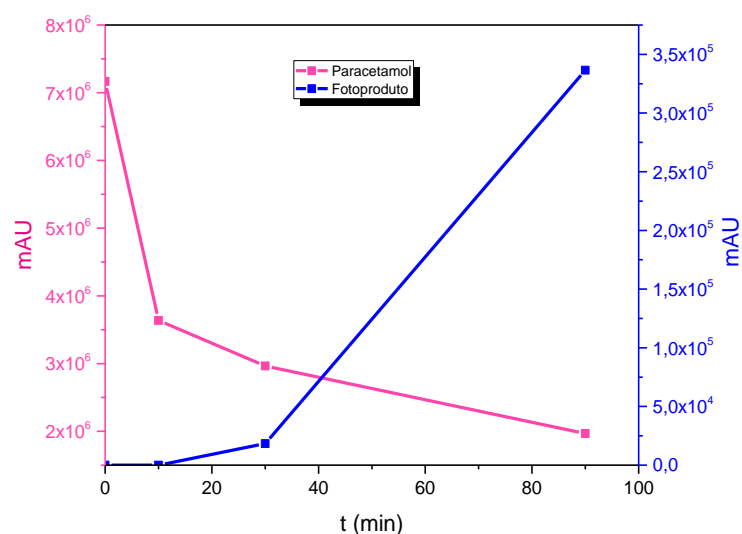


Figura 8.20 Gráfico do desaparecimento do paracetamol fotolisado com TiO_2 P25 e aparecimento do fotoproduto com $t_r=6,48$ min, determinado por HPLC-DAD, $\lambda=243$ nm.

Recorreu-se à técnica analítica de GC-MS com o objetivo de tentar identificar algum fotoproduto pois uma vez não derivatizadas as soluções injetadas, não se identificaram os produtos de pontos de ebulição elevados e pressão de vapor baixa.

Analisando o cromatograma, Figura 8.21, obtido por GC-MS correspondente a uma solução aquosa de paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, verifica-se que o cromatograma não tem boa qualidade. O pico com um $t_r=7,3884$ min, corresponde ao paracetamol, sendo comprovado através do espectro de massa, Figura 8.22. Os restantes picos que aparecem no cromatograma são siloxanos e indicam a degradação da coluna provavelmente devido à injeção de água.

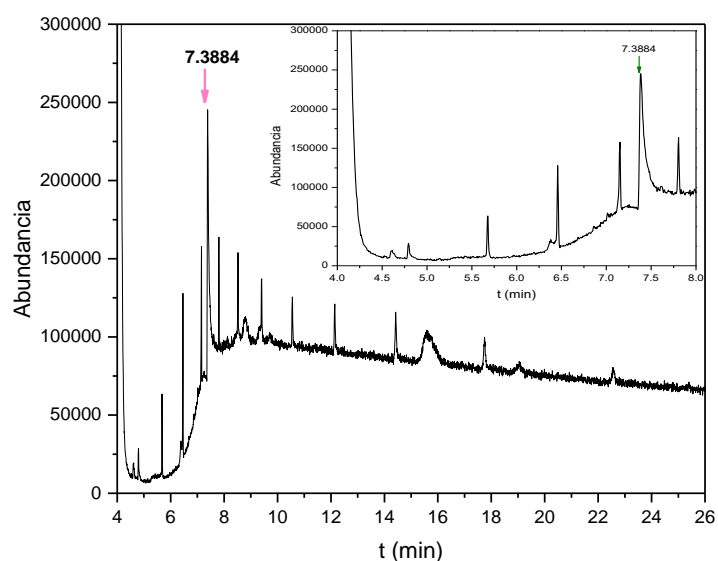


Figura 8.21 Cromatograma obtido por GC-MS, para a amostra de paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (branco), inserido expansão do cromatograma.

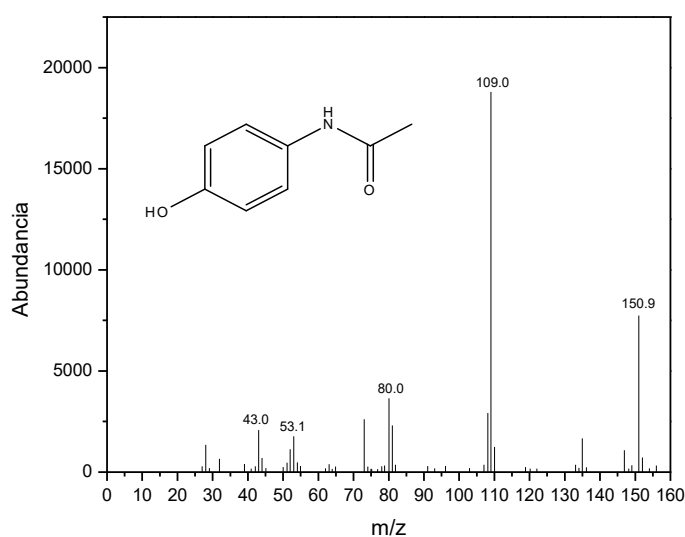


Figura 8.22 Espectro de massa da amostra de paracetamol $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ obtido para o $t_r=7,3884 \text{ min}$.

Analisando o cromatograma correspondente à degradação do paracetamol com $\text{TiO}_2 \text{ P25}$ a $\lambda=365 \text{ nm}$ fotolisado durante 30 min, Figura 8.23, verifica-se que há o aparecimento de um novo pico com um $t_r=4,596 \text{ min}$. Pela análise do espectro de massa a este tempo de retenção, Figura 8.24, verifica-se que

este pico corresponde ao nitrobenzeno, de acordo com a base de dados do aparelho. Este fotoproduto não foi referido em estudos anteriores.

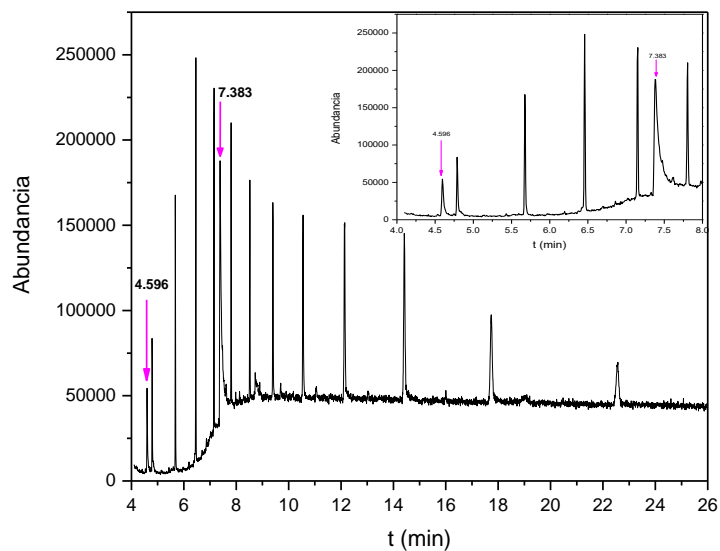


Figura 8.23 Cromatograma obtido para a amostra de paracetamol $1,5 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ fotolisada durante 30 min, inserido expansão dos primeiros minutos do cromatograma.

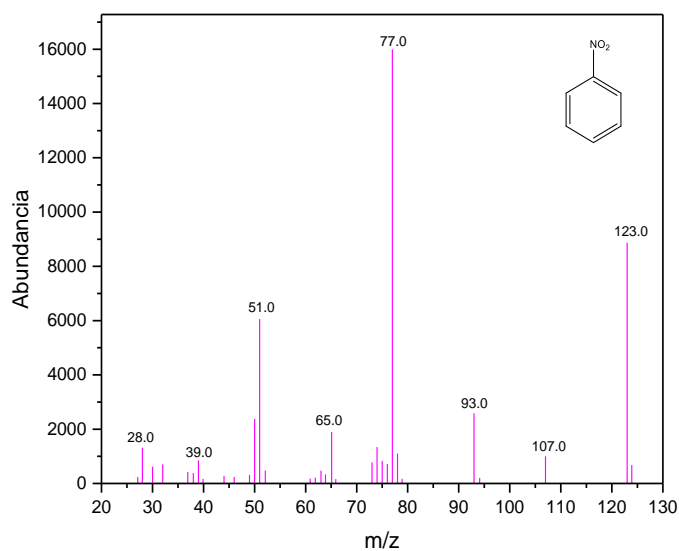


Figura 8.24 Espectro de massa do sinal a $t_r=4,596$ min.

Analisando o cromatograma da Figura 8.25, que corresponde ao paracetamol fotolisado com $\lambda=365$ nm durante 90 min com TiO_2 P25 verifica-se que já não existe o pico correspondente ao paracetamol, o que indica que todo o paracetamol foi degradado. O sinal a $t_r=4,596$ min, mantém-se.

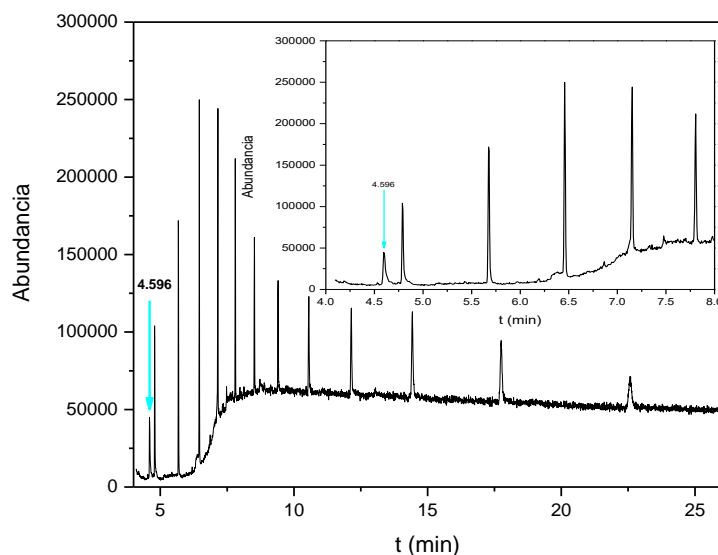


Figura 8.25 Cromatograma obtido para a amostra de paracetamol $1,5 \times 10^{-4}$ mol. dm^{-3} fotolisada durante 90 min, inserido a expansão dos primeiros minutos do cromatograma.

Da análise de GC-MS efetuada apenas se conseguiu identificar um fotoproduto, que foi o nitrobenzeno, composto que até agora ainda não foi referido pelos autores que estudaram a degradação do paracetamol.

8.5 Conclusões

Neste trabalho foram estudados os efeitos da fotólise direta a 254 nm e 365 nm na degradação do paracetamol. Obtiveram-se melhores resultados de degradação ao incidir radiação a 254 nm, região do UV-C, do que a 365 nm onde praticamente não se observa a degradação do fármaco, o que já era de esperar uma vez que o fármaco em estudo não apresenta absorção na região do UV-A.

Efetuiu-se o estudo da fotodegradação do paracetamol usando dois catalisadores de titânio diferentes: o TiO₂ P25, obtido comercialmente e o TiO₂ M sintetizado pelo método sol gel não ácido.

Verificou-se que ambos os catalisadores melhoram a degradação do paracetamol em relação à fotólise direta, sendo mais evidente quando se utiliza radiação de comprimento de onda máximo a 365 nm. Da análise dos resultados pode-se inferir que a degradação deste fármaco é mais eficiente quando se utiliza o catalisador TiO₂ P25.

Análise por HPLC-DAD foi possível determinar que o paracetamol fotolisado apresenta a formação de vários sinais que corresponderão a fotoprodutos.

Através da análise por GC-MS apenas foi possível identificar a existência de um fotoproduto da degradação do paracetamol. O metabolito gerado foi o nitrobenzeno.

Capítulo 9 **Conclusões Gerais e Perspetivas Futuras**

9.1 Conclusões Gerais

Nesta tese concentramo-nos na fotodegradação direta e fotocatalítica de dois tipos de poluentes em águas, pesticidas e fármacos.

Na fotólise direta usamos radiação a 254 nm e 365 nm e no processo fotocatalítico usamos o semicondutor TiO₂.

Foram utilizados diferentes métodos de síntese dos fotocatalisadores, e os resultados foram comparados com o composto comercial TiO₂ P25, como padrão.

Foi estudado ainda o efeito da modificação do fotocatalisador pela incorporação de carvão ativado, tungsténio (VI), ferro (III) e cobalto (II).

Nos sistemas com carvão ativado obtém-se um aumento na eficiência indicando que há um efeito sinérgico.

Nos sistemas com tungsténio verifica-se a existência de duas fases distintas, a do óxido de tungsténio e a do TiO₂. Verifica-se um aumento da eficiência deste catalisador que possivelmente pode ser atribuído a um aumento da separação do par eletrão-lacuna na interface das fases WO₃-anatase.

O método da impregnação, nomeadamente de ferro, não aumenta a eficiência uma vez que o ferro se encontra adsorvido na superfície e não na rede do TiO₂.

Espetros de refletância difusa mostram bandas das transições dos eletrões d dentro do cobalto, de energia inferior à da *band gap* do TiO₂. A eficiência deste catalisador é muito reduzida em relação à do TiO₂ o que pode ser devido à transferência de grande parte da energia para as orbitais d-d e eficiente relaxação não radiativa e recombinação e⁻/h⁺.

A análise dos materiais catalíticos que foram sintetizados demonstra-nos que estes apresentam elevadas áreas de superfície e alta estabilidade.

Pelas análises de difração de raios-X verifica-se que há medida que se aumentou a temperatura de calcinação se obtiveram materiais mais cristalinos.

Numa das amostras sintetizadas (TiO₂ B 500) conseguiu-se que este tenha uma absorção espectral mais perto do visível, uma vez que o valor da energia de *band gap* é menor.

Os compostos estudados nesta tese, sujeitos a fotólise direta com luz a 254 nm foram praticamente todos degradados, enquanto que quando sujeitos a fotólise direta com luz a 365 nm pouca foi a sua degradação, devida poucas transições espectroscópicas nesta zona.

Testamos os sistemas catalíticos com os fármacos e o pesticida.

No caso da bentazona, foi observada a degradação efetiva comparada com a fotólise na ausência de catalisador. Os principais produtos de degradação foram com m/z 255, que correspondem há hidroxilação da bentazona, que sugere que o mecanismo mais importante envolve reações do radical hidroxilo.

As análises de TOC do fármaco alprazolam indicaram que este foi quase completamente mineralizado com o TiO_2 M e o TiO_2 . Por espectroscopia de fluorescência foram identificados dois fotoprodutos luminescentes (triazoloaminoquinoleína e 8H-alprazolam), na presença de TiO_2 B500 e com TiO_2 M500 apenas foi detetada a triazoloaminoquinoleína.

Através da técnica LC-MS foi possível identificar três produtos resultante da degradação do fármaco que correspondem aos valores de m/z 327, 297 e 325. Estes produtos indicam que o mecanismo de reação envolve o radical hidroxilo.

No caso do ibuprofeno e do naproxeno, verifica-se que ambos têm um grupo ácido carboxílico e observou-se um resultado importante em termos da fotodegradação, uma vez que nesta são envolvidas reações em paralelo do radical hidroxilo e da descarboxilação oxidativa. Este resultado pode ter repercussões importantes para outros poluentes que tenham ácido carboxílico na sua constituição. O mecanismo mais provável de descarboxilação oxidativa envolve transferência de eletrão do fármaco para uma lacuna do catalisador.

O fármaco faz quimissorção do carboxilato ao TiO_2 e segue-se uma transferência de eletrão do fármaco para a lacuna do catalisador. A oxidação do ácido carboxílico pelo radical hidroxilo é menos provável.

A ciprofloxacina apresenta quatro compostos identificados por LC-TOF-MS/MS como sendo fotoprodutos. Esses compostos com m/z 263, 288, 306, 313 sugerem que tal como acontece com o ibuprofeno/naproxeno no mecanismo de reação estão envolvidas reações em paralelo do radical hidroxilo e da descarboxilação oxidativa.

Com o paracetamol verificou-se que os catalisadores melhoram a degradação em relação à fotólise direta. Por GC-MS foi possível identificar o nitrobenzeno como produto de degradação.

Todos os compostos apresentaram boas percentagens de mineralização, mas para cada composto existe um material catalítico que consegue maior percentagem de mineralização.

Foram preparados filmes dos catalisadores de TiO₂ sintetizados e utilizados em estudos fotocatalíticos do ibuprofeno. Verificou-se que estes foram mais eficientes que as nanopartículas dos catalisadores em pó. Este parece um método razoável de desenvolvimento para aplicações em remoção de poluentes persistentes no ambiente.

9.2 Perspetivas Futuras

Esta tese apresenta estudos de fotodegradação de compostos farmacêuticos e pesticidas. Tanto uns como os outros são problemáticos para o ambiente e há que arranjar formas de os podere mitigar da natureza.

Nesta tese foi possível verificar que é possível com os materiais sintetizados mineralizar parte destes compostos o que é um passo importante para o controlo dos mesmos no meio ambiente, mas existem vários estudos que serão necessários concluir.

Seria importante efetuar estes estudos a uma escala piloto, para ver o quanto efetivo é este método.

Poder-se-ia também utilizar uma mistura de compostos para verificar se continuamos com as eficiências obtidas e assim aplicar este método por exemplo numa ETAR ou ETA.

Uma vez que se obtiveram fotoprodutos será importante avaliar a sua toxicidade.

No caso dos compostos paracetamol seria importante continuar o seu estudo fazendo a avaliação da existência ou não de fotoprodutos e em caso da sua existência verificar a sua toxicidade.

Uma vez que o estudo utilizando filmes foi apenas com um dos poluentes seria interessante efetuá-lo com os outros poluentes para verificar a sua eficácia.

Capítulo 10 **Referências Bibliográficas**

10. Referências Bibliográficas

- [1] Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, *Decreto-Lei n.º 306/2007*, Diário da República, 1ª Série N.º 164, **2007**.
- [2] Parlamento Europeu, *Directiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho*, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, **2000**.
- [3] Parlamento Europeu, *Directiva 2008/32/CE do Parlamento Europeu e do Conselho*, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, **2008**.
- [4] *A UE e a Gestão dos Resíduos*, (2000) http://ec.europa.eu/environment/waste/publications/pdf/eufocus_pt.pdf.
- [5] Stockholm Convention, *Stockholm Convention*, (2008) <http://chm.pops.int/>.
- [6] B. Prammer, *Directiva 98/83/CE* in: C.U. Europeia (Ed.), Jornal Oficial das Comunidades Europeias, **1998**.
- [7] Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, *Decreto-Lei 243/2001*, Diário da República n.º 206/2001, Série I-A de 2001-09-05 **2001**.
- [8] T.C.R. Santos, J.C. Rocha, D. Barceló, *Determination of rice herbicides, their transformation products and clofibric acid using on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography with diode array and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometric detection*, Journal of Chromatography A, 879 (2000) 3-12.
- [9] C.W. Thorstensen, O. Lode, O.M. Eklo, A. Christiansen, *Sorption of Bentazone, Dichlorprop, MCPA, and Propiconazole in Reference Soils from Norway*, Journal of Environmental Quality, 30 (2001) 2046-2052.
- [10] A. Boivin, R. Cherrier, M. Schiavon, *A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils*, Chemosphere, 61 (2005) 668-676.
- [11] E. Silva, S. Batista, P. Viana, P. Antunes, L. Serôdio, A.T. Cardoso, M.J. Cerejeira, *Pesticides and nitrates in groundwater from oriziculture areas of the 'Baixo Sado' region (Portugal)*, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 86 (2006) 955-972.
- [12] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, *Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance*, Environmental Science & Technology, 36 (2002) 1202-1211.
- [13] K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada, *Ecotoxicology of human pharmaceuticals*, Aquatic Toxicology, 76 (2006) 122-159.
- [14] M.J. Focazio, D.W. Kolpin, K.K. Barnes, E.T. Furlong, M.T. Meyer, S.D. Zaugg, L.B. Barber, M.E. Thurman, *A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources*, Science of The Total Environment, 402 (2008) 201-216.
- [15] K. Kümmerer, *Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I*, Chemosphere, 75 (2009) 417-434.

- [16] V. Christen, S. Hickmann, B. Rechenberg, K. Fent, *Highly active human pharmaceuticals in aquatic systems: A concept for their identification based on their mode of action*, *Aquatic Toxicology*, 96 (2010) 167-181.
- [17] K. Kümmerer, *Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review*, *Chemosphere*, 45 (2001) 957-969.
- [18] T. Heberer, *Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water*, *Journal of Hydrology*, 266 (2002) 175-189.
- [19] L.H. Santos, A.N. Araujo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M.C. Montenegro, *Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment*, *J Hazard Mater*, 175 (2010) 45-95.
- [20] A. Asimakopoulos, A. Bletsou, N. Thomaidis, *Emerging contaminants: A tutorial mini-review*, 2012.
- [21] T. Heberer, *Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data*, *Toxicology Letters*, 131 (2002) 5-17.
- [22] A. Nikolaou, S. Meric, D. Fatta, *Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387 (2007) 1225-1234.
- [23] M. Petrovic, E. Eljarrat, S. Diez, G. Kowalewska, D. Barcelo, *Chemical Analysis of Contaminants in Sediments*, in: B. Damià, P. Mira (Eds.) *Sustainable Management of Sediment Resources*, Elsevier 2007, 61-129.
- [24] D.S. Aga, *Fate of Pharmaceuticals in the Environment and in Water Treatment Systems*, CRC Press 2007.
- [25] T.V. Madureira, J.C. Barreiro, M.J. Rocha, E. Rocha, Q.B. Cass, M.E. Tiritan, *Spatiotemporal distribution of pharmaceuticals in the Douro River estuary (Portugal)*, *Science of The Total Environment*, 408 (2010) 5513-5520.
- [26] A. Jelic, M. Gros, A. Ginebreda, R. Cespedes-Sánchez, F. Ventura, M. Petrovic, D. Barcelo, *Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment*, *Water Research*, 45 (2011) 1165-1176.
- [27] M. Al Aukidy, P. Verlicchi, A. Jelic, M. Petrovic, D. Barcelò, *Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy*, *Science of The Total Environment*, 438 (2012) 15-25.
- [28] L.H.M.L.M. Santos, M. Gros, S. Rodriguez-Mozaz, C. Delerue-Matos, A. Pena, D. Barceló, M.C.B.S.M. Montenegro, *Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals*, *Science of The Total Environment*, 461-462 (2013) 302-316.
- [29] Y. Li, G. Zhu, W.J. Ng, S.K. Tan, *A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism*, *Science of The Total Environment*, 468-469 (2014) 908-932.
- [30] K. Kümmerer, *Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part II*, *Chemosphere*, 75 (2009) 435-441.

- [31] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, A. Galletti, M. Petrovic, D. Barceló, *Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment*, Science of The Total Environment, 430 (2012) 109-118.
- [32] K.P. Henschel, A. Wenzel, M. Diedrich, A. Fliedner, *Environmental Hazard Assessment of Pharmaceuticals*, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 25 (1997) 220-225.
- [33] K. Kümmerer, *Significance of antibiotics in the environment*, Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 52 (2003) 5-7.
- [34] S. Kim, D.S. Aga, *Potential Ecological and Human Health Impacts of Antibiotics and Antibiotic-Resistant Bacteria from Wastewater Treatment Plants*, Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B, 10 (2007) 559-573.
- [35] F.A. Caliman, M. Gavrilescu, *Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment – A Review*, CLEAN – Soil, Air, Water, 37 (2009) 277-303.
- [36] P.E. Stackelberg, E.T. Furlong, M.T. Meyer, S.D. Zaugg, A.K. Henderson, D.B. Reissman, *Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant*, Science of The Total Environment, 329 (2004) 99-113.
- [37] A.Y.-C. Lin, Y.-T. Tsai, *Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: Impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities*, Science of The Total Environment, 407 (2009) 3793-3802.
- [38] S.a.S. Melo, A.G. Trovó, I.R. Bautitz, R.F.P. Nogueira, *Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados*, Química Nova, 32 (2009) 188-197.
- [39] A.G. Trovó, R.F.P. Nogueira, A. Agüera, A.R. Fernandez-Alba, C. Sirtori, S. Malato, *Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation*, Water Research, 43 (2009) 3922-3931.
- [40] R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdigón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M.J. Gómez, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, *Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation*, Water Research, 44 (2010) 578-588.
- [41] F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas, J. Giménez, *Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton*, Water Research, 44 (2010) 589-595.
- [42] A. Rodayan, R. Roy, V. Yargeau, *Oxidation products of sulfamethoxazole in ozonated secondary effluent*, Journal of Hazardous Materials, 177 (2010) 237-243.
- [43] J.L. Rodríguez-Gil, M. Catalá, S.G. Alonso, R.R. Maroto, Y. Valcárcel, Y. Segura, R. Molina, J.A. Melero, F. Martínez, *Heterogeneous photo-Fenton treatment for the reduction of pharmaceutical contamination in Madrid rivers and ecotoxicological evaluation by a miniaturized fern spores bioassay*, Chemosphere, 80 (2010) 381-388.
- [44] J. Sipma, B. Osuna, N. Collado, H. Monclús, G. Ferrero, J. Comas, I. Rodriguez-Roda, *Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems*, Desalination, 250 (2010) 653-659.
- [45] M.D.M. Gómez-Ramos, M. Mezcua, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, S. Gonzalo, A. Rodríguez, R. Rosal, *Chemical and toxicological evolution of the antibiotic sulfamethoxazole under ozone treatment in water solution*, Journal of Hazardous Materials, 192 (2011) 18-25.

- [46] E. Sahar, I. David, Y. Gelman, H. Chikurel, A. Aharoni, R. Messalem, A. Brenner, *The use of RO to remove emerging micropollutants following CAS/UF or MBR treatment of municipal wastewater*, *Desalination*, 273 (2011) 142-147.
- [47] A. Pollice, G. Laera, D. Cassano, S. Diomede, A. Pinto, A. Lopez, G. Mascolo, *Removal of nalidixic acid and its degradation products by an integrated MBR-ozonation system*, *Journal of Hazardous Materials*, 203-204 (2012) 46-52.
- [48] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, *Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review*, *Chemosphere*, 93 (2013) 1268-1287.
- [49] F. Zaviska, P. Drogui, A. Grasmick, A. Azais, M. Héran, *Nanofiltration membrane bioreactor for removing pharmaceutical compounds*, *Journal of Membrane Science*, 429 (2013) 121-129.
- [50] C. Avila, V. Matamoros, C. Reyes-Contreras, B. Piña, M. Casado, L. Mita, C. Rivetti, C. Barata, J. García, J.M. Bayona, *Attenuation of emerging organic contaminants in a hybrid constructed wetland system under different hydraulic loading rates and their associated toxicological effects in wastewater*, *Sci Total Environ*, 470-471 (2014) 1272-1280.
- [51] Y. Zhang, S.-U. Geißen, C. Gal, *Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies*, *Chemosphere*, 73 (2008) 1151-1161.
- [52] A. Pal, K.Y.-H. Gin, A.Y.-C. Lin, M. Reinhard, *Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects*, *Science of The Total Environment*, 408 (2010) 6062-6069.
- [53] A.C. Johnson, E. Dumont, R.J. Williams, R. Oldenkamp, I. Cisowska, J.P. Sumpter, *Do Concentrations of Ethinylestradiol, Estradiol, and Diclofenac in European Rivers Exceed Proposed EU Environmental Quality Standards?*, *Environmental Science & Technology*, 47 (2013) 12297-12304.
- [54] Infarmed, *Estatística do medicamento 2011. Portuguese database on drug* (2012) <http://www.infarmed.pt/documents/15786/1229727/Estatística+do+Medicamento+2011/9dc57a6b-649b-4329-9048-28ac2d1e25c4?version=1.1>.
- [55] Infarmed, *Estatística do medicamento 2014. Portuguese database on drug* (2015) <http://www.infarmed.pt/documents/15786/1229727/Estatística+do+Medicamento+2014/988074f4-4f89-4a7c-9055-844cb88e93fd?version=1.2>.
- [56] K.K. Barnes, D.W. Kolpin, E.T. Furlong, S.D. Zaugg, M.T. Meyer, L.B. Barber, *A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — I) Groundwater*, *Science of The Total Environment*, 402 (2008) 192-200.
- [57] J. Jean, Y. Perrodin, C. Pivot, D. Treppe, M. Perraud, J. Droguet, F. Tissot-Guerraz, F. Locher, *Identification and prioritization of bioaccumulable pharmaceutical substances discharged in hospital effluents*, *Journal of Environmental Management*, 103 (2012) 113-121.
- [58] M. Schulz, I. Inkievius, *Diretiva 2013/39/UE* in: Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (Ed.), *Jornal Oficial da União Europeia* 2013.
- [59] M.L. Farré, S. Pérez, L. Kantiani, D. Barceló, *Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27 (2008) 991-1007.
- [60] D.J. Lapworth, N. Baran, M.E. Stuart, R.S. Ward, *Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence*, *Environmental Pollution*, 163 (2012) 287-303.

- [61] M. Stumpf, T.A. Ternes, R.-D. Wilken, R. Silvana Vianna, W. Baumann, *Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil*, *Science of The Total Environment*, 225 (1999) 135-141.
- [62] V. Koutsouba, T. Heberer, B. Fuhrmann, K. Schmidt-Baumler, D. Tsipi, A. Hiskia, *Determination of polar pharmaceuticals in sewage water of Greece by gas chromatography–mass spectrometry*, *Chemosphere*, 51 (2003) 69-75.
- [63] D. Bendz, N.A. Paxéus, T.R. Ginn, F.J. Loge, *Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden*, *Journal of Hazardous Materials*, 122 (2005) 195-204.
- [64] Z. Moldovan, *Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania*, *Chemosphere*, 64 (2006) 1808-1817.
- [65] S.S. Verenitch, C.J. Lowe, A. Mazumder, *Determination of acidic drugs and caffeine in municipal wastewaters and receiving waters by gas chromatography–ion trap tandem mass spectrometry*, *Journal of Chromatography A*, 1116 (2006) 193-203.
- [66] A.L. Batt, D.D. Snow, D.S. Aga, *Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private water wells in Washington County, Idaho, USA*, *Chemosphere*, 64 (2006) 1963-1971.
- [67] P. Grenni, L. Patrolecco, N. Ademollo, A. Tolomei, A. Barra Caracciolo, *Degradation of Gemfibrozil and Naproxen in a river water ecosystem*, *Microchemical Journal*, 107 (2013) 158-164.
- [68] K. Kümmerer, *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*, Springer, Berlin, Heidelberg, Berlin, Germany, 2008.
- [69] B. Halling-Sørensen, S. Nors Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lützhøft, S.E. Jørgensen, *Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review*, *Chemosphere*, 36 (1998) 357-393.
- [70] C.G. Daughton, T.A. Ternes, *Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?*, *Environmental Health Perspectives*, 107 (1999) 907-938.
- [71] O.a.H. Jones, N. Voulvoulis, J.N. Lester, *Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment a Review*, *Environmental Technology*, 22 (2001) 1383-1394.
- [72] N. Vieno, T. Tuhkanen, L. Kronberg, *Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland*, *Water Research*, 41 (2007) 1001-1012.
- [73] I.J. Tinsley, *Photochemical Processes*, *Chemical Concepts in Pollutant Behavior*, John Wiley & Sons, Inc. 2004, 193-260.
- [74] A. Togola, H. Budzinski, *Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples*, *Journal of Chromatography A*, 1177 (2008) 150-158.
- [75] A.Y.-C. Lin, T.-H. Yu, C.-F. Lin, *Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: Risk to aqueous environments in Taiwan*, *Chemosphere*, 74 (2008) 131-141.
- [76] N. Ratola, A. Cincinelli, A. Alves, A. Katsoyiannis, *Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review*, *Journal of Hazardous Materials*, 239-240 (2012) 1-18.
- [77] B. Ferrari, R. Mons, B. Vollat, B. Fraysse, N. Paxéus, R.L. Giudice, A. Pollio, J. Garric, *Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: Are the current environmental risk*

assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment?, Environmental Toxicology and Chemistry, 23 (2004) 1344-1354.

[78] R. Laenge, T. Steger-Hartmann, H. Schweinforth, *The environmental risk assessment of human pharmaceuticals in the overall EU regulatory affairs process*, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 45 (2006) 223-228.

[79] J. Buzek, O. Chastei, *Directiva 2010/84/UE do Parlamento Europeu e do Conselho* in: P.E.e.d.C.d.U. Europeia (Ed.) Jornal Oficial da União Europeia 2010.

[80] D.M. Mckeon, J.P. Calabrese, G.K. Bissonnette, *Antibiotic resistant gram-negative bacteria in rural groundwater supplies*, Water Research, 29 (1995) 1902-1908.

[81] D.M. Bila, M. Dezotti, *Fármacos no meio ambiente*, Química Nova, 26 (2003) 523-530.

[82] A. Boxall, D.W. Kolpin, B. Halling-Sørensen, J. Tolls, *Are veterinary medicines causing environmental risks?*, Environmental Science & Technology, 37 (2003) 286A-294A.

[83] A. Laganà, A. Bacaloni, I. De Leva, A. Faberi, G. Fago, A. Marino, *Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters*, Analytica Chimica Acta, 462 (2002) 187-198.

[84] H.D. Burrows, M. Canle L., J.A. Santaballa, S. Steenken, *Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides*, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 67 (2002) 71-108.

[85] A. Balinova, *Ion-pairing mechanism in the solid-phase extraction and reversed-phase high-performance liquid chromatographic determination of acidic herbicides in water*, Journal of Chromatography A, 728 (1996) 319-324.

[86] A. Balinova, *Solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatographic analysis for monitoring herbicides in drinking water*, Journal of Chromatography A, 643 (1993) 203-207.

[87] C.R. Worthing, S.B. Walker, B.C.P. Council, *The Pesticide manual : a world compendium*, 7th ed. / editor, Charles R. Worthing ed., British Crop Protection Council 1983.

[88] L.J. Van Der Pas, M. Leistra, J.J. Boesten, *Rate of transformation of atrazine and bentazone in water-saturated sandy subsoils*, Pest Management Science, 53 (1998) 223-232.

[89] M. Leistra, J.H. Smelt, A.M. Matser, J.J. Bogte, L.J.T. Van Der Pas, *Rate of bentazone transformation in four layers of a humic sandy soil profile with fluctuating water table*, Pest Management Science, 57 (2001) 1023-1032.

[90] S. Batista, M. Cerejeira, A. Trancoso, M. Centeno, A. Silva Fernandes, *Pesticidas e nitratos em águas subterrâneas na região do Ribatejo e Oeste em 1996*, Proceedings do IV Congresso da Água (Lisboa: APRH), 1998.

[91] E. Paralta, M.M. Oliveira, S. Batista, A. Francés, L.F. Ribeiro, M.J. Cerejeira, *Aplicação de SIG na avaliação da vulnerabilidade aquífera e cartografia da contaminação agrícola por pesticidas e nitratos na região do Ribatejo*, Seminário sobre a Hidroinformática em Portugal, LNEC, 15-16 Nov. 2001, (2001).

[92] M.P. Mendes, L.F. Ribeiro, E. Paralta, S. Batista, E. Silva, M.J. Cerejeira, P.L.D. Sousa, *Vulnerabilidade, monitorização e risco na zona vulnerável do Tejo*, Actas do VIII Congresso Nacional da Água, 13-17 Março 2006, 2006, Água-Sede de Sustentabilidade.

- [93] S.C.F.D. Silva, *Técnicas de oxidação avançada no tratamento de água para consumo humano*, Tese Mestrado, Escola de Engenharia Engenharia Civil, Universidade do Minho(2012).
- [94] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes*, Environment International, 35 (2009) 402-417.
- [95] J.P. Castro, P. Faria, *Oxidação Química com Reagente de Fenton*, (2011) <https://paginas.fe.up.pt/~pea01028/PI.htm>.
- [96] S. Esplugas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, M. RodríGuez, *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*, Water Research, 36 (2002) 1034-1042.
- [97] M.E. Azenha, A. Romeiro, M. Sarakha, *Photodegradation of Pesticides and Photocatalysis in the Treatment of Water and Waste*, in: R.C. Evans, P. Douglas, H.D. Burrow (Eds.) Applied Photochemistry, Springer Netherlands, Dordrecht, 2013, 247-266.
- [98] J. Hoigné, H. Bader, *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II: Dissociating organic compounds*, Water Research, 17 (1983) 185-194.
- [99] W.R. Haag, C.C.D. Yao, *Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants*, Environ. Sci. Technol., 26 (1992) 1005-1013.
- [100] M.R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, D.W. Bahnemannt, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Chem. Rev. , 95 (1995) 69-96.
- [101] E. Brillas, *Iron(II) Catalysis of the Mineralization of Aniline Using a Carbon-PTFE O₂-Fed Cathode*, Journal of The Electrochemical Society, 143 (1996) L49.
- [102] M.A. Oturan, J. Peiroten, P. Chartrin, A.J. Acher, *Complete Destruction of p-Nitrophenol in Aqueous Medium by Electro-Fenton Method*, Environmental Science & Technology, 34 (2000) 3474-3479.
- [103] A. Kotronarou, G. Mills, M.R. Hoffmann, *Decomposition of parathion in aqueous solution by ultrasonic irradiation*, Environmental Science & Technology, 26 (1992) 1460-1462.
- [104] W.C. Koskinen, K.E. Sellung, J.M. Baker, B.L. Barber, R.H. Dowdy, *Ultrasonic decomposition of atrazine and alachlor in water*, Journal of Environmental Science and Health, Part B, 29 (1994) 581-590.
- [105] J.A. Byrne, P.A. Fernandez-Ibañez, P.S.M. Dunlop, D.M.A. Alrousan, J.W.J. Hamilton, *Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water: A Review*, International Journal of Photoenergy, 2011 (2011) 1-12.
- [106] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*, Water Research, 44 (2010) 2997-3027.
- [107] R.F.P. Nogueira, W.F. Jardim, *A fotocátalise heterogênea e sua aplicação ambiental*, Química Nova, 21 (1998) 69-72.
- [108] Cheng Chee Kaan, Azrina Abd Aziz, Shaliza Ibrahim, Manickam Matheswaran, P. Saravanan, *Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment – A Review* in: M. Kumarasamy (Ed.) Studies on Water Management Issues, InTech 2012, 219-236.
- [109] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S.C. Pillai, *Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 25 (2015) 1-29.

- [110] J.-M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, *Catalysis Today*, 53 (1999) 115-129.
- [111] R.L. Ziolli, W.F. Jardim, *MECANISMO DE FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS CATALISADA POR TiO₂*, *QUÍMICA NOVA*, 21 (1998) 319-325.
- [112] J.-M. Herrmann, *Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010) 461-468.
- [113] S. Ahmed, M.G. Rasul, W.N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib, *Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review*, *Water, Air, & Soil Pollution*, 215 (2010) 3-29.
- [114] M. Lazar, S. Varghese, S. Nair, *Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates*, *Catalysts*, 2 (2012) 572-601.
- [115] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 1-12.
- [116] Zhibo Zhang, Chen-Chi Wang, Rama Zakaria, J.Y. Y, *Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts*, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10871-10878.
- [117] D.W. Bahnemann, S.N. Kholuiskaya, R. Dillert, A.I. Kulak, A.I. Kokorin, *Photodestruction of dichloroacetic acid catalyzed by nano-sized TiO₂ particles*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002) 161-169.
- [118] D.-S. Seo, J.-K. Lee, H. Kim, *Preparation of nanotube-shaped TiO₂ powder*, *Journal of Crystal Growth*, 229 (2001) 428-432.
- [119] T. Torimoto, Y. Okawa, N. Takeda, H. Yoneyama, *Effect of activated carbon content in TiO₂-loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 103 (1997) 153-157.
- [120] J. Matos, J. Laine, J.-M. Herrmann, *Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 18 (1998) 281-291.
- [121] J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann, *Association of activated carbons of different origins with titania in the photocatalytic purification of water*, *Carbon*, 37 (1999) 1870-1872.
- [122] J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann, *Effect of the Type of Activated Carbons on the Photocatalytic Degradation of Aqueous Organic Pollutants by UV-Irradiated Titania*, *Journal of Catalysis*, 200 (2001) 10-20.
- [123] J. Li, C. Chen, J. Zhao, H. Zhu, J. Orthman, *Photodegradation of dye pollutants on TiO₂ nanoparticles dispersed in silicate under UV-VIS irradiation*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 37 (2002) 331-338.
- [124] W. Wang, C.G. Silva, J.L. Faria, *Photocatalytic degradation of Chromotrope 2R using nanocrystalline TiO₂/activated-carbon composite catalysts*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 70 (2007) 470-478.
- [125] A. Romeiro, *Fotodegradação do Metomil com Catalisadores de TiO₂ - Tese de Mestrado*, Departamento de Química, Mestrado (2009).

- [126] C.G. Silva, J.L. Faria, *Photocatalytic Oxidation of Phenolic Compounds by Using a Carbon Nanotube-Titanium Dioxide Composite Catalyst*, ChemSusChem, 3 (2010) 609-618.
- [127] M.J. Sampaio, R.R.N. Marques, P.B. Tavares, J.L. Faria, A.M.T. Silva, C.G. Silva, *Tailoring the properties of immobilized titanium dioxide/carbon nanotube composites for photocatalytic water treatment*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 1 (2013) 945-953.
- [128] C.G. Silva, A.P.M. Tavares, G. Dražić, A.M.T. Silva, J.M. Loureiro, J.L. Faria, *Controlling the Surface Chemistry of Multiwalled Carbon Nanotubes for the Production of Highly Efficient and Stable Laccase-Based Biocatalysts*, ChemPlusChem, 79 (2014) 1116-1122.
- [129] C.G. Silva, M.J. Sampaio, R.R.N. Marques, L.A. Ferreira, P.B. Tavares, A.M.T. Silva, J.L. Faria, *Photocatalytic production of hydrogen from methanol and saccharides using carbon nanotube-TiO₂ catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, 178 (2015) 82-90.
- [130] R.M. Azevedo, J.B. Costa, P. Serp, J.M. Loureiro, J.L. Faria, C.G. Silva, A.P.M. Tavares, *A strategy for improving peroxidase stability via immobilization on surface modified multi-walled carbon nanotubes*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 90 (2015) 1570-1578.
- [131] C.C. Chen, C.S. Lu, Y.C. Chung, J.L. Jan, *UV light induced photodegradation of malachite green on TiO₂ nanoparticles*, Journal of Hazardous Materials, 141 (2007) 520-528.
- [132] L. Prieto-Rodriguez, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, A. Agüera, G.L. Puma, S. Malato, *Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations*, Journal of Hazardous Materials, 211-212 (2012) 131-137.
- [133] M. Kosmulski, E. Matijević, *Zeta potential of anatase (TiO₂) in mixed solvents*, Colloids and Surfaces, 64 (1992) 57-65.
- [134] M. Kosmulski, *The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase*, Advances in Colloid and Interface Science, 99 (2002) 255-264.
- [135] S. Tunesi, M. Anderson, *Influence of Chemisorption on the Photodecomposition of Salicylic Acid and Related Compounds Using Suspended TiO₂ Ceramic Membranes* The Journal of Physical Chemistry, 95 (1991) 3399-3405.
- [136] W.Z. Tang, C.P. Huang, *Photocatalyzed oxidation pathways of 2,4-dichlorophenol by CdS in basic and acidic aqueous solutions*, Water Research, 29 (1995) 745-756.
- [137] P.R. Gogate, A.B. Pandit, *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*, Advances in Environmental Research, 8 (2004) 501-551.
- [138] L. Yang, L.E. Yu, M.B. Ray, *Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis*, Water Res, 42 (2008) 3480-3488.
- [139] M. Bekbölet, M. Lindner, D. Weichgrebe, D.W. Bahnemann, *Photocatalytic detoxification with the thin-film fixed-bed reactor (TFFBR): Clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂-photocatalyst*, Solar Energy, 56 (1996) 455-469.
- [140] M. Saquib, M. Muneer, *TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions*, Dyes and Pigments, 56 (2003) 37-49.
- [141] Julián Blanco Gálvez, Sixto Malato Rodríguez, Claudio A. Estrada Gasca, Erick R. Bandala, S. Gelover, E. Leal, *Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte. Parte 1* 2016 (2014) <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/entrega.asp?IdEntrega=2958>.

- [142] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*, *Catalysis Today*, 147 (2009) 1-59.
- [143] K. Nagaveni, G. Sivalingam, M.S. Hegde, G. Madras, *Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 48 (2004) 83-93.
- [144] J. Wang, G. Zhang, Z. Zhang, X. Zhang, G. Zhao, F. Wen, Z. Pan, Y. Li, P. Zhang, P. Kang, *Investigation on photocatalytic degradation of ethyl violet dyestuff using visible light in the presence of ordinary rutile TiO₂ catalyst doped with upconversion luminescence agent*, *Water Research*, 40 (2006) 2143-2150.
- [145] A. Chatzitakis, C. Berberidou, I. Paspaltsis, G. Kyriakou, T. Sklaviadis, I. Poullos, *Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol*, *Water Research*, 42 (2008) 386-394.
- [146] N. Miranda-García, S. Suárez, B. Sánchez, J.M. Coronado, S. Malato, M.I. Maldonado, *Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 103 (2011) 294-301.
- [147] I. Georgaki, E. Vasilaki, N. Katsarakis, *A Study on the Degradation of Carbamazepine and Ibuprofen by TiO₂ & ZnO Photocatalysis upon UV/Visible-Light Irradiation*, *American Journal of Analytical Chemistry*, 05 (2014) 518-534.
- [148] P.S. Mukherjee, A.K. Ray, *Major Challenges in the Design of a Large-Scale Photocatalytic Reactor for Water Chem. Eng. Technol.*, 22 (1999) 253-260.
- [149] S. Malato, J. Blanco, D.C. Alarcón, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, W. Gernjak, *Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors*, *Catalysis Today*, 122 (2007) 137-149.
- [150] R.F.P. Nogueira, A.G. Trovó, M.R.a.D. Silva, R.D. Villa, M.C.D. Oliveira, *Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton*, *Química Nova*, 30 (2007) 400-408.
- [151] D. Bahnemann, *Photocatalytic water treatment: solar energy applications*, *Solar Energy*, 77 (2004) 445-459.
- [152] R.L. Pozzo, M.A. Baltanás, A.E. Cassano, *Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art*, *Catalysis Today*, 39 (1997) 219-231.
- [153] R.J. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E.V. Santos, A.J. González, M.A. Blesa, *Materiales para fotocátalisis y electrofotocátalisis*, (2001) <https://pt.scribd.com/document/252738485/2001-CYTED-Eliminacion-de-contaminantes-por-fotocatalisis-heterogenea-pdf>.
- [154] S. Anandan, M. Yoon, *Photocatalytic activities of the nano-sized TiO₂-supported Y-zeolites*, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4 (2003) 5-18.
- [155] Y. Chen, D.D. Dionysiou, *Correlation of structural properties and film thickness to photocatalytic activity of thick TiO₂ films coated on stainless steel*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 69 (2006) 24-33.
- [156] J.C. Yu, J. Yu, J. Zhao, *Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO₂ thin films by sulfuric acid treatment*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002) 31-43.

- [157] H.M. Coleman, E.J. Routledge, J.P. Sumpter, B.R. Egdins, J.A. Byrne, *Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilised titanium dioxide catalyst*, *Water Research*, 38 (2004) 3233-3240.
- [158] Y. Chen, D.D. Dionysiou, *Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO₂ films prepared by the P-25 powder-modified sol-gel method*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244 (2006) 73-82.
- [159] Jian Zeng, Shilin Liu, Jie Cai, L. Zhang, *TiO₂ Immobilized in Cellulose Matrix for Photocatalytic Degradation of Phenol under Weak UV Light Irradiation*, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 7806-7811.
- [160] I. Ivanova, J. Schneider, H. Gutzmann, J.-O. Kliemann, F. Gärtner, T. Klassen, D. Bahnemann, C.B. Mendive, *Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO₂ coated metal substrates*, *Catalysis Today*, 209 (2013) 84-90.
- [161] Ineris, *NORMAN - Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances*, (2012) <http://www.norman-network.net>.
- [162] T. Heberer, I.M. Verstraeten, M.T. Meyer, A. Mechliniski, K. Reddersen, *Occurrence and fate of pharmaceuticals during bank filtration – preliminary results from investigations in Germany and the United States*, (2001).
- [163] D. Calamari, E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Bagnati, R. Fanelli, *Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy*, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 1241-1248.
- [164] S.B. Brown, B.A. Adams, D.G. Cyr, J.G. Eales, *Contaminant effects on the teleost fish thyroid*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23 (2004) 1680-1701.
- [165] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, *The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK*, *Water Research*, 42 (2008) 3498-3518.
- [166] J. Feitosa-Felizzola, S. Chiron, *Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France)*, *Journal of Hydrology*, 364 (2009) 50-57.
- [167] Y. Yoon, J. Ryu, J. Oh, B.-G. Choi, S.A. Snyder, *Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea)*, *Science of The Total Environment*, 408 (2010) 636-643.
- [168] Y. Xu, F. Luo, A. Pal, K.Y.-H. Gin, M. Reinhard, *Occurrence of emerging organic contaminants in a tropical urban catchment in Singapore*, *Chemosphere*, 83 (2011) 963-969.
- [169] R. Rodil, J.B. Quintana, E. Concha-Graña, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez, *Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain)*, *Chemosphere*, 86 (2012) 1040-1049.
- [170] D. Borchardt, *Integrated Water Resources Management in a Changing World: Lessons Learnt and Innovative Perspectives*, *Water Intelligence Online*, 12 (2013).
- [171] B.J. Vanderford, J.E. Drewes, A. Eaton, Y.C. Guo, A. Haghani, C. Hoppe-Jones, M.P. Schluesener, S.A. Snyder, T. Ternes, C.J. Wood, *Results of an interlaboratory comparison of analytical methods for contaminants of emerging concern in water*, *Anal Chem*, 86 (2014) 774-782.

- [172] C. Ribeiro, M.A. Pardal, F. Martinho, R. Margalho, M.E. Tiritan, E. Rocha, M.J. Rocha, *Distribution of endocrine disruptors in the Mondego River estuary, Portugal*, *Environ Monit Assess*, 149 (2009) 183-193.
- [173] M.J. Rocha, C. Cruzeiro, M. Reis, M. Pardal, E. Rocha, *Spatial and seasonal distribution of 17 endocrine disruptor compounds in an urban estuary (Mondego River, Portugal): evaluation of the estrogenic load of the area*, *Environ Monit Assess*, 186 (2014) 3337-3350.
- [174] C. Ribeiro, M.A. Pardal, F. Martinho, R. Margalho, M.E. Tiritan, E. Rocha, M.J. Rocha, *Spatial distribution and quantification of endocrine-disrupting chemicals in Sado River estuary, Portugal*, *Environ Monit Assess*, 159 (2009) 415-427.
- [175] M.J. Rocha, M. Ribeiro, C. Ribeiro, C. Couto, C. Cruzeiro, E. Rocha, *Endocrine disruptors in the Leça River and nearby Porto Coast (NW Portugal): presence of estrogenic compounds and hypoxic conditions*, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 94 (2012) 262-274.
- [176] M.J. Rocha, C. Cruzeiro, E. Rocha, *Quantification of 17 endocrine disruptor compounds and their spatial and seasonal distribution in the Iberian Ave River and its coastline*, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 95 (2013) 386-399.
- [177] M.J. Rocha, C. Cruzeiro, C. Ferreira, E. Rocha, *Occurrence of endocrine disruptor compounds in the estuary of the Iberian Douro River and nearby Porto Coast (NW Portugal)*, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 94 (2012) 252-261.
- [178] P. Paiga, L.H. Santos, C.G. Amorim, A.N. Araujo, M.C. Montenegro, A. Pena, C. Delerue-Matos, *Pilot monitoring study of ibuprofen in surface waters of north of Portugal*, *Environ Sci Pollut Res Int*, 20 (2013) 2410-2420.
- [179] A. Pena, M. Paulo, L.J.G. Silva, M. Seifrtová, C.M. Lino, P. Solich, *Tetracycline antibiotics in hospital and municipal wastewaters: a pilot study in Portugal*, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 396 (2010) 2929-2936.
- [180] A. Almeida, S. Duarte, R. Nunes, H. Rocha, A. Pena, L. Meisel, *Human and Veterinary Antibiotics Used in Portugal—A Ranking for Ecosurveillance*, *Toxics*, 2 (2014) 188-225.
- [181] L.J.G. Silva, A.M.P.T. Pereira, L.M. Meisel, C.M. Lino, A. Pena, *A one-year follow-up analysis of antidepressants in Portuguese wastewaters: Occurrence and fate, seasonal influence, and risk assessment*, *Science of The Total Environment*, 490 (2014) 279-287.
- [182] A.J. Watkinson, E.J. Murby, D.W. Kolpin, S.D. Costanzo, *The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water*, *Science of The Total Environment*, 407 (2009) 2711-2723.
- [183] L.P. Padhye, H. Yao, F.T. Kung'u, C.-H. Huang, *Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant*, *Water Research*, 51 (2014) 266-276.
- [184] K. Kümmerer, *Resistance in the environment*, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 54 (2004) 311-320.
- [185] C.L. Chitescu, A.I. Nicolau, A.a.M. Stolker, *Uptake of oxytetracycline, sulfamethoxazole and ketoconazole from fertilised soils by plants*, *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30 (2013) 1138-1146.

- [186] L. Migliore, G. Brambilla, S. Cozzolino, L. Gaudio, *Effect on plants of sulphadimethoxine used in intensive farming (Panicum miliaceum, Pisum sativum and Zea mays)*, Agriculture, Ecosystems & Environment, 52 (1995) 103-110.
- [187] P.K. Jjemba, *The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land: a review*, Agriculture, Ecosystems & Environment, 93 (2002) 267-278.
- [188] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press 2013.
- [189] N.A. Ramos-Delgado, M.A. Gracia-Pinilla, L. Maya-Treviño, L. Hinojosa-Reyes, J.L. Guzman-Mar, A. Hernández-Ramírez, *Solar photocatalytic activity of TiO₂ modified with WO₃ on the degradation of an organophosphorus pesticide*, Journal of Hazardous Materials, 263 (2013) 36-44.
- [190] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *Conversion of light to electricity by cis-X₂bis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X= Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes*, Journal of the American Chemical Society, 115 (1993) 6382-6390.
- [191] Universidade do Minho, *Técnicas de caracterização estrutural das multicamadas de TiN/ZrN*, <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3543/7/6-CAP2A.pdf>.
- [192] Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-CBPF s, *Minicurso - Cristalografia e Difração de Raios-X*, (2006).
- [193] M.D.L.S.S. Gonçalves, *Métodos instrumentais para análise de soluções: análise quantitativa*, Fundação Calouste Gulbenkian, 2001.
- [194] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S. Crouch, *Fundamentals of analytical chemistry*, Nelson Education, 2013.
- [195] G. Derry, *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, Academic Press, 2001.
- [196] A.S. De Oliveira, J. Costa Moreira, L.F. Vieira Ferreira, *Surface photochemistry techniques applied to the study of environmental carcinogens* Revue Roumaine de Chimie, 53 (2008) 893-902.
- [197] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*, physica status solidi (b), 15 (1966) 627-637.
- [198] R. López, R. Gómez, *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 61 (2012) 1-7.
- [199] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Springer Science & Business Media 2012.
- [200] C. Santilli, S. Pulcinelli, *Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases*, Cerâmica, 39 (1993) 11-16.
- [201] V.F. Nascimento, *Princípio da fluorescência de raios X* (2014) <http://slideplayer.com.br/slide/345726/>.
- [202] A.M. Braun, M.-T. Maurette, E. Oliveros, *Photochemical technology*, John Wiley & Son Ltd 1991.

- [203] Heraeus, *Line Sources for Hg-Analysers, Polarimeters, Photometers and other Optical Equipment*, https://www.heraeus.com/media/media/hng/doc_hng/products_and_solutions_1/lamps_for_optics_and_analytics_1/analytical_lamps_for_precise_analysis.pdf.
- [204] H.D. Burrows, M.M. Pereira, *Química: síntese e estrutura: uma abordagem prática*, Escolar Editora **2006**.
- [205] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, New York, **2006**.
- [206] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, *Molecular fluorescence: principles and applications*, John Wiley & Sons **2012**.
- [207] S.E. Van Bramer, *An introduction to mass spectrometry*, Widener University **1998**.
- [208] F.R. De Aquino Neto, D.D.S.E.S. Nunes, *Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins*, Interciência **2003**.
- [209] M.C. Chiaradia, C.H. Collins, I.C.S.F. Jardim, *O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos*, Química Nova, 31 (**2008**) 623-636.
- [210] R.D. Shannon, J.A. Pask, *Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation*, Journal of the American Ceramic Society, 48 (**1965**) 391-398.
- [211] H. Zhang, J.F. Banfield, *Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation*, Journal of Materials Research, 15 (**2000**) 437-448.
- [212] J. Kim, K.C. Song, S. Foncillas, S.E. Pratsinis, *Dopants for synthesis of stable bimodally porous titania*, Journal of the European Ceramic Society, 21 (**2001**) 2863-2872.
- [213] P.I. Gouma, M.J. Mills, *Anatase-to-Rutile Transformation in Titania Powders*, Journal of the American Ceramic Society, 84 (**2001**) 619-622.
- [214] M. Hirano, C. Nakahara, K. Ota, O. Tanaike, M. Inagaki, *Photoactivity and phase stability of ZrO₂-doped anatase-type TiO₂ directly formed as nanometer-sized particles by hydrolysis under hydrothermal conditions*, Journal of Solid State Chemistry, 170 (**2003**) 39-47.
- [215] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry, 32 (**2004**) 33-177.
- [216] J. Zhang, Q. Xu, Z. Feng, M. Li, C. Li, *Importance of the Relationship between Surface Phases and Photocatalytic Activity of TiO₂*, Angewandte Chemie International Edition, 47 (**2008**) 1766-1769.
- [217] K. Fujihara, T. Ohno, M. Matsumura, *Splitting of water by electrochemical combination of two photocatalytic reactions on TiO₂ particles*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 94 (**1998**) 3705-3709.
- [218] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, nature, 238 (**1972**) 37.
- [219] B. Choudhury, A. Choudhury, *Luminescence characteristics of cobalt doped TiO₂ nanoparticles*, Journal of Luminescence, 132 (**2012**) 178-184.
- [220] G. Sadanandam, K. Lalitha, V.D. Kumari, M.V. Shankar, M. Subrahmanyam, *Cobalt doped TiO₂: A stable and efficient photocatalyst for continuous hydrogen production from glycerol: Water mixtures under solar light irradiation*, international journal of hydrogen energy, 38 (**2013**) 9655-9664.

- [221] W. Khan, S. Ahmad, M.M. Hassan, A. Naqvi, *Structural phase analysis, band gap tuning and fluorescence properties of Co doped TiO₂ nanoparticles*, *Optical materials*, 38 (2014) 278-285.
- [222] S. Mugundan, B. Rajamannan, G. Viruthagiri, N. Shanmugam, R. Gobi, P. Praveen, *Synthesis and characterization of undoped and cobalt-doped TiO₂ nanoparticles via sol-gel technique*, *Applied Nanoscience*, 5 (2015) 449-456.
- [223] P. Monazzam, B.F. Kisomi, *Co/TiO₂ nanoparticles: preparation, characterization and its application for photocatalytic degradation of methylene blue*, (2017).
- [224] R.D. Chekuri, S.R. Tirukkavalluri, *Synthesis of cobalt doped titania nano material assisted by gemini surfactant: Characterization and application in degradation of Acid Red under visible light irradiation*, *South African Journal of Chemical Engineering*, 24 (2017) 183-195.
- [225] T. Tong, J. Zhang, B. Tian, F. Chen, D. He, *Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation*, *Journal of Hazardous Materials*, 155 (2008) 572-579.
- [226] C.L. Luu, Q.T. Nguyen, S.T. Ho, *Synthesis and characterization of Fe-doped TiO₂ photocatalyst by the sol-gel method*, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 1 (2010) 015008.
- [227] K. Huang, L. Chen, J. Xiong, M. Liao, *Preparation and characterization of visible-light-activated Fe-N Co-doped TiO₂ and its photocatalytic inactivation effect on leukemia tumors*, *International Journal of Photoenergy*, 2012 (2012).
- [228] M. Stefan, O. Pana, C. Leostean, C. Bele, D. Silipas, M. Senila, E. Gautron, *Synthesis and characterization of Fe₃O₄-TiO₂ core-shell nanoparticles*, *Journal of Applied Physics*, 116 (2014) 114312.
- [229] H. Moradi, A. Eshaghi, S.R. Hosseini, K. Ghani, *Fabrication of Fe-doped TiO₂ nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation*, *Ultrasonics Sonochemistry*, 32 (2016) 314-319.
- [230] H. Yang, R. Shi, K. Zhang, Y. Hu, A. Tang, X. Li, *Synthesis of WO₃/TiO₂ nanocomposites via sol-gel method*, *Journal of Alloys and Compounds*, 398 (2005) 200-202.
- [231] V. Iliev, D. Tomova, S. Rakovsky, A. Eliyas, G.L. Puma, *Enhancement of photocatalytic oxidation of oxalic acid by gold modified WO₃/TiO₂ photocatalysts under UV and visible light irradiation*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 327 (2010) 51-57.
- [232] S.a.K. Leghari, S. Sajjad, F. Chen, J. Zhang, *WO₃/TiO₂ composite with morphology change via hydrothermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst*, *Chemical Engineering Journal*, 166 (2011) 906-915.
- [233] J. Yang, X. Zhang, H. Liu, C. Wang, S. Liu, P. Sun, L. Wang, Y. Liu, *Heterostructured TiO₂/WO₃ porous microspheres: Preparation, characterization and photocatalytic properties*, *Catalysis Today*, 201 (2013) 195-202.
- [234] S. Liu, J. Huang, L. Cao, J. Li, H. Ouyang, X. Tao, C. Liu, *One-pot synthesis of TiO₂-WO₃ composite nanocrystallites with improved photocatalytic properties under natural sunlight irradiation*, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 25 (2014) 106-111.
- [235] P. Scherrer, *Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen (1918)* in: *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Ed, LE Alexander, (1969).

- [236] M. Mahtali, E. Boudjema, A. Boutelala, F. Bourfaa, F. Mahcene, F. Hanini, A. Bouabellou, *Preparation of Co-doped TiO₂ thin films deposited by sol-gel method*, AIP Conference Proceedings, AIP, **2012**, 386-392.
- [237] W.-F. Chen, H. Chen, P. Koshy, A. Nakaruk, C.C. Sorrell, *Effect of doping on the properties and photocatalytic performance of titania thin films on glass substrates: Single-ion doping with Cobalt or Molybdenum*, Materials Chemistry and Physics, 205 (**2018**) 334-346.
- [238] K.M. Reddy, S.V. Manorama, A.R. Reddy, *Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles*, Materials Chemistry and Physics, 78 (**2003**) 239-245.
- [239] J. Simpson, H. Drew, S. Shinde, R. Choudhary, S. Ogale, T. Venkatesan, *Optical band-edge shift of anatase Ti 1- x Co x O₂- δ*, Physical Review B, 69 (**2004**) 193205.
- [240] D. Sutton, *Electronic spectra of transition metal complexes: an introductory text*, McGraw-Hill **1968**.
- [241] M. Gros, M. Petrović, D. Barceló, *Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC–MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters*, Talanta, 70 (**2006**) 678-690.
- [242] K. Li, W. Liu, D. Xu, S. Lee, *Influence of organic matter and pH on bentazone sorption in soils*, Journal of agricultural and food chemistry, 51 (**2003**) 5362-5366.
- [243] B. Arnaud, C. Richard, P.G. Corinne, S. Michel, *Time effect on bentazone sorption and degradation in soil*, Pest Management Science, 60 (**2004**) 809-814.
- [244] M. Häfner, *Strategien zur Bewertung des Grundwassergefährdungspotenzials bentazonhaltiger Pflanzenschutzmittel*, Gesunde Pflanzen, 54 (**2002**) 153-169.
- [245] C. Tomlin, *The Pesticide Manual (A World Compendium). Incorporating the Agrochemicals Handbook.; The British Crop Protection Council: Surrey, UK*, The Royal Society of Chemistry Cambridge, UK, **1994**.
- [246] M. Peschka, M. Petrovic, T.P. Knepper, D. Barceló, *Determination of two phototransformation products of bentazone using quadrupole time-of-flight mass spectrometry*, Analytical and bioanalytical chemistry, 388 (**2007**) 1227-1234.
- [247] N.H. Spliid, A. Helweg, K. Heinrichson, *Leaching and degradation of 21 pesticides in a full-scale model biobed*, Chemosphere, 65 (**2006**) 2223-2232.
- [248] S.C. Wagner, R.M. Zablotowicz, L.A. Gaston, M.A. Locke, J. Kinsella, *Bentazon degradation in soil: influence of tillage and history of bentazon application*, Journal of agricultural and food chemistry, 44 (**1996**) 1593-1598.
- [249] A.E. Kinkennon, D.B. Green, B. Hutchinson, *The use of simulated or concentrated natural solar radiation for the TiO₂-mediated photodecomposition of basagran, diquat, and diuron*, Chemosphere, 31 (**1995**) 3663-3671.
- [250] G.M.F. Pinto, I.C.S.F. Jardim, *Determination of bentazon residues in water by high-performance liquid chromatography: Validation of the method*, Journal of Chromatography A, 846 (**1999**) 369-374.
- [251] Gkika E., Tsipi D., Dasenakis E., Papaconstantinou E., H. A., *Photolytic decomposition of Bentazone by the use of polyoxometallates*, 7th Conference on environmental science and technology, (**2001**).

- [252] E. Gkika, P. Kormali, S. Antonaraki, D. Dimoticali, E. Papaconstantinou, A. Hiskia, *Polyoxometallates as effective photocatalysts in water purification from pesticides*, International journal of photoenergy, 6 (2004) 227-231.
- [253] R. Pourata, A. Khataee, S. Aber, N. Daneshvar, *Removal of the herbicide Bentazon from contaminated water in the presence of synthesized nanocrystalline TiO₂ powders under irradiation of UV-C light*, Desalination, 249 (2009) 301-307.
- [254] M.V. Schneider, M.F. Rosa, V.D.S. Lobo, R.A. Bariccatti, *Degradação fotocatalítica de bentazona com TiO₂*, Engenharia Sanitaria e Ambiental, 19 (2014) 61-66.
- [255] N.A. Mir, M. Haque, A. Khan, M. Muneer, S. Vijayalakshmi, *Photocatalytic degradation of herbicide Bentazone in aqueous suspension of TiO₂: mineralization, identification of intermediates and reaction pathways*, Environmental technology, 35 (2014) 407-415.
- [256] G. Nilles, M. Zabik, *Photochemistry of bioactive compounds. Multiphase photodegradation and mass spectral analysis of basagran* J Agric Food Chem, 23 (1975) 410-415.
- [257] S. Chiron, D. Barceló, J. Abian, M. Ferrer, F. Sanchez-Baeza, A. Messeguer, *Comparative photodegradation rates of alachlor and bentazone in natural water and determination of breakdown products*, Environmental toxicology and chemistry, 14 (1995) 1287-1298.
- [258] M. Davezza, D. Fabbri, E. Pramauro, A.B. Prevot, *Photocatalytic degradation of bentazone in soil washing wastes containing alkylpolyoxyethylene surfactants*, Chemosphere, 86 (2012) 335-340.
- [259] B. Eyheraguibel, A. Ter Halle, C. Richard, *Photodegradation of bentazon, clopyralid, and triclopyr on model leaves: Importance of a systematic evaluation of pesticide photostability on crops*, Journal of agricultural and food chemistry, 57 (2009) 1960-1966.
- [260] J. Beltran-Heredia, F.J. Benitez, T. Gonzalez, J.L. Acero, B. Rodriguez, *Photolytic decomposition of bentazone*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology, 66 (1996) 206-212.
- [261] E. Pelizzetti, V. Maurino, C. Minero, O. Zerbinati, E. Borgarello, *Photocatalytic degradation of bentazon by TiO₂ particles*, Chemosphere, 18 (1989) 1437-1445.
- [262] Jeferson Da S. Medeiros, Felipe Da S. Figueira, Ednei G. Primel, Marcelo G. M. D'Oca, M.L. Martins, *Degradação do herbicida bentazona pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio*, Química é Energia: transforma a vida e preserva o ambiente - 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, (2006).
- [263] E. Seck, J. Doña-Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, O. González-Díaz, J. Araña, J. Pérez-Peña, *Photocatalytical removal of bentazon using commercial and sol-gel synthesized nanocrystalline TiO₂: operational parameters optimization and toxicity studies*, Chemical engineering journal, 203 (2012) 52-62.
- [264] A. António, E. Remísio, A. Vaz, A. Fonseca, *Evolução do consumo de benzodiazepinas em Portugal de 1995 a 2001*, Observatório do Medicamento e dos Produtos de Saúde, Infarmed, Lisboa, (2002).
- [265] Infarmed, *Estatística do medicamento 2009* (2009) <http://www.infarmed.pt/web/infarmed/entidades/medicamentos-uso-humano/monitorizacao-mercado/estatistica-anual/relatorios-anuais>.

- [266] C. Furtado, M. Ribeirinho, M. Gaspar, *Análise da Evolução da Utilização de Psicofármacos em Portugal Continental entre 2000 e 2009*, Observatório do Medicamento e Produtos de Saúde, INFARMED, (2010).
- [267] M.M. Huber, A. Göbel, A. Joss, N. Hermann, D. Löffler, C.S. Mcardell, A. Ried, H. Siegrist, T.A. Ternes, U. Von Gunten, *Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study*, Environmental science & technology, 39 (2005) 4290-4299.
- [268] N.N.C. Board, *Psychotropic Substances: Statistics for 2011 Assessments of Annual Medical and Scientific Requirements for Substances in Schedules II, III, and IV* UNITED NATIONS ed., United Nations Publications 2012.
- [269] *Diario Económico Indústria Farmacêutica. DE nº 5610*, Lisboa, 11 de Fevereiro de 2013.
- [270] A.T. Florence, D. Attwood, *Physicochemical principles of pharmacy*, 5rd ed., Pharmaceutical press, London, 2011.
- [271] Pubchem, *Alprazolam*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/alprazolam>.
- [272] V. Calisto, V.I. Esteves, *Psychiatric pharmaceuticals in the environment*, Chemosphere, 77 (2009) 1257-1274.
- [273] T. Kosjek, S. Perko, M. Zupanc, M.Z. Hren, T.L. Dragičević, D. Žigon, B. Kompare, E. Heath, *Environmental occurrence, fate and transformation of benzodiazepines in water treatment*, Water research, 46 (2012) 355-368.
- [274] A. Waggott, *Trace organic substances in the River Lee (Great Britain)*, 1981.
- [275] T.A. Ternes, *Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples*, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 20 (2001) 419-434.
- [276] K. Van Der Ven, W. Van Dongen, B.U. Maes, E.L. Esmans, R. Blust, W.M. De Coen, *Determination of diazepam in aquatic samples by capillary liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry*, Chemosphere, 57 (2004) 967-973.
- [277] S. Esteban, Y. Valcárcel, M. Catalá, M.G. Castromil, *Psychoactive pharmaceutical residues in the watersheds of Galicia (Spain)*, Gaceta sanitaria, 26 (2012) 457-459.
- [278] E. Gracia-Lor, J.V. Sancho, F. Hernández, *Multi-class determination of around 50 pharmaceuticals, including 26 antibiotics, in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry*, Journal of Chromatography A, 1218 (2011) 2264-2275.
- [279] S. Yuan, X. Jiang, X. Xia, H. Zhang, S. Zheng, *Detection, occurrence and fate of 22 psychiatric pharmaceuticals in psychiatric hospital and municipal wastewater treatment plants in Beijing, China*, Chemosphere, 90 (2013) 2520-2525.
- [280] N. Nudelman, C.G. Cabrera, *Spectrofluorimetric assay for the photodegradation products of alprazolam*, Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 30 (2002) 887-893.
- [281] N.S. Nudelman, C.G. Cabrera, *Isolation and structural elucidation of degradation products of alprazolam: photostability studies of alprazolam tablets*, Journal of pharmaceutical sciences, 91 (2002) 1274-1286.

- [282] C.G. Cabrera, R.G. De Waisbaum, N.S. Nudelman, *Kinetic and mechanistic studies on the hydrolysis and photodegradation of diazepam and alprazolam*, Journal of physical organic chemistry, 18 (2005) 156-161.
- [283] V. Calisto, M.R.M. Domingues, V.I. Esteves, *Photodegradation of psychiatric pharmaceuticals in aquatic environments—Kinetics and photodegradation products*, Water research, 45 (2011) 6097-6106.
- [284] Y. Valcárcel, F. Martínez, S. González-Alonso, Y. Segura, M. Catalá, R. Molina, J. Montero-Rubio, N. Mastroianni, M.L. De Alda, C. Postigo, *Drugs of abuse in surface and tap waters of the Tagus River basin: heterogeneous photo-Fenton process is effective in their degradation*, Environment international, 41 (2012) 35-43.
- [285] G. Hey, R. Grabic, A. Ledin, J. La Cour Jansen, H. Andersen, *Oxidation of pharmaceuticals by chlorine dioxide in biologically treated wastewater*, Chemical Engineering Journal, 185 (2012) 236-242.
- [286] S. Ostadhadi-Dehkordi, M. Tabatabaei-Sameni, H. Forootanfar, S. Kolahdouz, M. Ghazi-Khansari, M.A. Faramarzi, *Degradation of some benzodiazepines by a laccase-mediated system in aqueous solution*, Bioresource technology, 125 (2012) 344-347.
- [287] M. Sousa, C. Gonçalves, V.J. Vilar, R.A. Boaventura, M. Alpendurada, *Suspended TiO₂-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs*, Chemical Engineering Journal, 198 (2012) 301-309.
- [288] N. Tomić, M. Grujić-Brojčin, N. Finčur, B. Abramović, B. Simović, J. Krstić, B. Matović, M. Šćepanović, *Photocatalytic degradation of alprazolam in water suspension of brookite type TiO₂ nanopowders prepared using hydrothermal route*, Materials Chemistry and Physics, 163 (2015) 518-528.
- [289] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, *An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU*, Environment International, 75 (2015) 33-51.
- [290] A.R. Gonsalves, M. Pineiro, J.M. Martins, P.A. Barata, J.C. Menezes, *Identification of Alprazolam and its degradation products using LC-MS-MS*, ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry, (2010).
- [291] C. Beatriz, O.C. William, G.C. Cecilia, N.N. Sbarbati, *Stability studies of alprazolam tablets: effects of chemical interactions with some excipients in pharmaceutical solid preparations*, Journal of Physical Organic Chemistry, 22 (2009) 807-814.
- [292] A. Huidobro, C. Barbas, *Analytical study proving alprazolam degradation to its main impurity triazolaminoquinoleine through Maillard reaction*, Analytical and bioanalytical chemistry, 394 (2009) 1349-1359.
- [293] J. Trawiński, R. Skibiński, *Studies on photodegradation process of psychotropic drugs: a review*, Environmental Science and Pollution Research, 24 (2017) 1152-1199.
- [294] R. Bushra, N. Aslam, *An overview of clinical pharmacology of ibuprofen*, Oman Medical Journal, 25 (2010) 155.
- [295] G. Geisslinger, K.-P. Stock, G.L. Bach, D. Loew, K. Brune, *Pharmacological differences between R(-)-and S(+)-ibuprofen*, Agents and Actions, 27 (1989) 455-457.
- [296] R.M. Nanau, M.G. Neuman, *Ibuprofen-induced hypersensitivity syndrome*, Translational Research, 155 (2010) 275-293.

- [297] A.M. Evans, *Comparative pharmacology of S (+)-ibuprofen and (RS)-ibuprofen*, *Clinical rheumatology*, 20 (2001) 9-14.
- [298] K.C. Duggan, D.J. Hermanson, J. Musee, J.J. Prusakiewicz, J.L. Scheib, B.D. Carter, S. Banerjee, J. Oates, L.J. Marnett, *(R)-Profens are substrate-selective inhibitors of endocannabinoid oxygenation by COX-2*, *Nature chemical biology*, 7 (2011) 803.
- [299] A. Mills, S. Le Hunte, *An overview of semiconductor photocatalysis*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1997) 1-35.
- [300] C.K.S. Ong, P. Lirk, C.H. Tan, R.A. Seymour, *An Evidence-Based Update on Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs*, *Clinical Medicine and Research*, 5 (2007) 19-34.
- [301] N. Adhoum, L. Monser, M. Toumi, K. Boujlel, *Determination of naproxen in pharmaceuticals by differential pulse voltammetry at a platinum electrode*, *Analytica Chimica Acta*, 495 (2003) 69-75.
- [302] M. Gros, M. Petrovic, D. Barcelo, *Tracing pharmaceutical residues of different therapeutic classes in environmental waters by using liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry and automated library searching*, *Analytical Chemistry*, 81 (2008) 898-912.
- [303] M. Gros, S. Rodríguez-Mozaz, D. Barceló, *Fast and comprehensive multi-residue analysis of a broad range of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in surface and treated waters by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry*, *Journal of Chromatography A*, 1248 (2012) 104-121.
- [304] L. Ferrando-Climent, N. Collado, G. Buttiglieri, M. Gros, I. Rodriguez-Roda, S. Rodriguez-Mozaz, D. Barceló, *Comprehensive study of ibuprofen and its metabolites in activated sludge batch experiments and aquatic environment*, *Science of The Total Environment*, 438 (2012) 404-413.
- [305] M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, M.A. Llompart, C. García-Jares, I. Rodríguez, M. Gómez, T. Ternes, *Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant*, *Water Research*, 38 (2004) 2918-2926.
- [306] J.C.C. Silva, J.a.R. Teodoro, R.J.D.C.F. Afonso, S.F. Aquino, R. Augusti, *Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against Artemia Salina*, *Journal of Mass Spectrometry*, 49 (2014) 145-153.
- [307] J.B. Quintana, S. Weiss, T. Reemtsma, *Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor*, *Water research*, 39 (2005) 2654-2664.
- [308] K.M. Onosios, T.Y. Jim, E.J. Bouwer, *Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review*, *Biodegradation*, 20 (2009) 441-466.
- [309] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, *Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment*, *Environmental chemistry letters*, 12 (2014) 27-47.
- [310] F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas, J. Giménez, *Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation*, *Water research*, 42 (2008) 585-594.
- [311] A. Achilleos, E. Hapeshi, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinou, *UV-A and Solar Photodegradation of Ibuprofen and Carbamazepine Catalyzed by TiO₂*, *Separation Science and Technology*, 45 (2010) 1564-1570.

- [312] J. Choina, H. Kosslick, C. Fischer, G.-U. Flechsig, L. Frunza, A. Schulz, *Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental, 129 (2013) 589-598.
- [313] X.-S. Miao, B.G. Koenig, C.D. Metcalfe, *Analysis of acidic drugs in the effluents of sewage treatment plants using liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry*, Journal of chromatography A, 952 (2002) 139-147.
- [314] C.D. Metcalfe, B.G. Koenig, D.T. Bennie, M. Servos, T.A. Ternes, R. Hirsch, *Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants*, Environmental toxicology and chemistry, 22 (2003) 2872-2880.
- [315] R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas, *Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment*, Chemosphere, 50 (2003) 1319-1330.
- [316] N.M. Vieno, T. Tuhkanen, L. Kronberg, *Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water*, Environmental science & technology, 39 (2005) 8220-8226.
- [317] M.J.M. Bueno, A. Agüera, M.D. Hernando, M.J. Gómez, A.R. Fernández-Alba, *Evaluation of various liquid chromatography–quadrupole-linear ion trap-mass spectrometry operation modes applied to the analysis of organic pollutants in wastewaters*, Journal of Chromatography A, 1216 (2009) 5995-6002.
- [318] M. Dellagrecia, M. Brigante, M. Isidori, A. Nardelli, L. Previtiera, M. Rubino, F. Temussi, *Phototransformation and ecotoxicity of the drug Naproxen-Na*, Environmental Chemistry Letters, 1 (2003) 237-241.
- [319] M. Isidori, M. Lavorgna, A. Nardelli, A. Parrella, L. Previtiera, M. Rubino, *Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products*, Science of the Total Environment, 348 (2005) 93-101.
- [320] K. Press-Kristensen, A. Ledin, J.E. Schmidt, M. Henze, *Identifying model pollutants to investigate biodegradation of hazardous XOCs in WWTPs*, Science of the total environment, 373 (2007) 122-130.
- [321] G.R. Boyd, S. Zhang, D.A. Grimm, *Naproxen removal from water by chlorination and biofilm processes*, Water research, 39 (2005) 668-676.
- [322] M.C. Jiménez, M.A. Miranda, R. Tormos, *Photochemistry of naproxen in the presence of β -cyclodextrin*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 104 (1997) 119-121.
- [323] V.J. Pereira, K.G. Linden, H.S. Weinberg, *Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water*, Water Research, 41 (2007) 4413-4423.
- [324] F. Méndez-Arriaga, J. Gimenez, S. Esplugas, *Photolysis and TiO_2 photocatalytic treatment of naproxen: degradation, mineralization, intermediates and toxicity*, Journal of Advanced Oxidation Technologies, 11 (2008) 435-444.
- [325] N. Jallouli, L.M. Pastrana-Martínez, A.R. Ribeiro, N.F. Moreira, J.L. Faria, O. Hentati, A.M. Silva, M. Ksibi, *Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO_2 /UV-LED system*, Chemical Engineering Journal, 334 (2018) 976-984.
- [326] R. Molinari, F. Pirillo, V. Loddo, L. Palmisano, *Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO_2 and a nanofiltration membrane reactor*, Catalysis Today, 118 (2006) 205-213.

- [327] I. Ferrer, A. Ginebreda, M. Figueras, L. Olivella, L. Tirapu, M. Vilanova, D. Barceló, *Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with Vibrio fischeri*, Journal of Chromatography A, 938 (2001) 187-197.
- [328] F. Boscá, M.A. Miranda, L. Vañó, F. Vargas, *New photodegradation pathways for Naproxen, a phototoxic non-steroidal anti-inflammatory drug*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 54 (1990) 131-134.
- [329] F. Boscá, M.L. Marin, M.A. Miranda, *Photoreactivity of the nonsteroidal anti-inflammatory 2-arylpropionic acids with photosensitizing side effects*, Photochemistry and photobiology, 74 (2001) 637-655.
- [330] K.A. Musa, L.A. Eriksson, *Theoretical study of the phototoxicity of naproxen and the active form of nabumetone*, The Journal of Physical Chemistry A, 112 (2008) 10921-10930.
- [331] R. Marotta, D. Spasiano, I. Di Somma, R. Andreozzi, *Photodegradation of naproxen and its photoproducts in aqueous solution at 254 nm: a kinetic investigation*, Water research, 47 (2013) 373-383.
- [332] E. Arany, R.K. Szabó, L. Apáti, T. Alapi, I. Ilisz, P. Mazellier, A. Dombi, K. Gajda-Schrantz, *Degradation of naproxen by UV, VUV photolysis and their combination*, Journal of hazardous materials, 262 (2013) 151-157.
- [333] V.M. Vulava, W.C. Cory, V.L. Murphey, C.Z. Ulmer, *Sorption, photodegradation, and chemical transformation of naproxen and ibuprofen in soils and water*, Science of the Total Environment, 565 (2016) 1063-1070.
- [334] D. Kanakaraju, C.A. Motti, B.D. Glass, M. Oelgemöller, *TiO₂ photocatalysis of naproxen: effect of the water matrix, anions and diclofenac on degradation rates*, Chemosphere, 139 (2015) 579-588.
- [335] A. Matilainen, M. Sillanpää, *Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes*, Chemosphere, 80 (2010) 351-365.
- [336] N. Miranda-García, M.I. Maldonado, J. Coronado, S. Malato, *Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant*, Catalysis Today, 151 (2010) 107-113.
- [337] R. Lamsal, M.E. Walsh, G.A. Gagnon, *Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter*, Water Research, 45 (2011) 3263-3269.
- [338] Z. Shu, J.R. Bolton, M. Belosevic, M.G. El Din, *Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ advanced oxidation process*, Water Research, 47 (2013) 2881-2889.
- [339] J.M. Gallardoá Amores, V. Sanchezá Escribano, *Preparation, characterization and surface structure of coprecipitated high-area Sr x TiO₂+ x (0 ≤ x ≤ 1) powders*, Journal of Materials Chemistry, 6 (1996) 879-886.
- [340] A. Fernández-Alba, D. Hernando, A. Agüera, J. Cáceres, S. Malato, *Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency*, Water Research, 36 (2002) 4255-4262.
- [341] S.a.S. Melo, A.G. Trovó, I.R. Bautitz, R.F.P. Nogueira, *Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados*, Química nova, (2009) 188-197.

- [342] A. Romeiro, D. Freitas, M.E. Azenha, M. Canle, H.D. Burrows, *Effect of the calcination temperature on the photocatalytic efficiency of acidic sol–gel synthesized TiO₂ nanoparticles in the degradation of alprazolam*, Photochemical & Photobiological Sciences, 16 (2017) 935-945.
- [343] J. Thompson, L. Davidow, *A practical guide to Contemporary pharmacy practice.*, Wolters Kluwer Health/Lippincott Williams & Wilkins 2009.
- [344] J. Santaballa, E. Vulliet, *On the mechanism of TiO₂-photocatalyzed degradation of aniline derivatives*, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 175 (2005) 192-200.
- [345] A. Kaur, A. Umar, S.K. Kansal, *Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs*, Applied Catalysis A: General, 510 (2016) 134-155.
- [346] E. Hoffman, V. Stroobant, *Mass Spectrometry Principles and Applications.*, John Wiley & Sons, 2007.
- [347] K. Sehested, H. Corfitzen, H. Christensen, E. Hart, *Rates of reaction of oxygen (1-) ions, hydroxyl radicals, and atomic hydrogen with methylated benzenes in aqueous solution. Optical spectra of radicals*, The Journal of Physical Chemistry, 79 (1975) 310-315.
- [348] E. Illés, E. Takács, A. Dombi, K. Gajda-Schranz, G. Rácz, K. Gonter, L. Wojnárovits, *Hydroxyl radical induced degradation of ibuprofen*, Science of the total environment, 447 (2013) 286-292.
- [349] R.A. Kenley, J.E. Davenport, D.G. Hendry, *Gas-phase hydroxyl radical reactions. Products and pathways for the reaction of hydroxyl with aromatic hydrocarbons*, The Journal of Physical Chemistry, 85 (1981) 2740-2746.
- [350] M.E. Azenha, B.C. Collin, V.H. Rodrigues, H.D. Burrow, *Synthesis of N-doped titanium dioxide (TiO₂-xNx) as an efficient photocatalyst for pollutant degradation*, XXIV Encontro Nacional Sociedade Portuguesa de QuímicaCoimbra 2015, 248.
- [351] R. Xiao, M. Noerpel, H. Ling Luk, Z. Wei, R. Spinney, *Thermodynamic and kinetic study of ibuprofen with hydroxyl radical: A density functional theory approach*, International Journal of Quantum Chemistry, 114 (2013) 74-83.
- [352] M.M. Huber, S. Canonica, G.-Y. Park, U. Von Gunten, *Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes*, Environmental science & technology, 37 (2003) 1016-1024.
- [353] J. Madhavan, F. Grieser, M. Ashokkumar, *Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments*, Journal of Hazardous Materials, 178 (2010) 202-208.
- [354] G. Caviglioli, P. Valeria, P. Brunella, C. Sergio, A. Attilia, B. Gaetano, *Identification of degradation products of ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments*, Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 30 (2002) 499-509.
- [355] R. Szabó, C. Megyeri, E. Illés, K. Gajda-Schranz, P. Mazellier, A. Dombi, *Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions*, Chemosphere, 84 (2011) 1658-1663.
- [356] J. Castell, M. Gomez-L, M. Miranda, I. Morera, *Photolytic degradation of ibuprofen. Toxicity of the isolated photoproducts on fibroblasts and erythrocytes*, Photochemistry and Photobiology, 46 (1987) 991-996.
- [357] F. Wang, Y. Wang, Y. Feng, Y. Zeng, Z. Xie, Q. Zhang, Y. Su, P. Chen, Y. Liu, K. Yao, *Novel ternary photocatalyst of single atom-dispersed silver and carbon quantum dots co-loaded with ultrathin*

g-C₃N₄ for broad spectrum photocatalytic degradation of naproxen, Applied Catalysis B: Environmental, 221 (2018) 510-520.

[358] C.-Y. Wang, H. Groenzin, M.J. Shultz, *Comparative study of acetic acid, methanol, and water adsorbed on anatase TiO₂ probed by sum frequency generation spectroscopy*, Journal of the American Chemical Society, 127 (2005) 9736-9744.

[359] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*, Surface Science Reports, 63 (2008) 515-582.

[360] J.F. Montoya, I. Ivanova, R. Dillert, D.W. Bahnemann, P. Salvador, J. Peral, *Catalytic role of surface oxygens in TiO₂ photooxidation reactions: Aqueous benzene photooxidation with TiO₂ under anaerobic conditions*, The journal of physical chemistry letters, 4 (2013) 1415-1422.

[361] T.L. Villarreal, R. Gomez, M. Neumann-Spallart, N. Alonso-Vante, P. Salvador, *Semiconductor photooxidation of pollutants dissolved in water: a kinetic model for distinguishing between direct and indirect interfacial hole transfer. I. Photoelectrochemical experiments with polycrystalline anatase electrodes under current doubling and absence of recombination*, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 15172-15181.

[362] H. Misawa, K. Sawabe, S. Takahara, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Decarboxylation rates of benzoyloxyl radicals as determined by laser flash photolysis. Further insight into the mechanism for photodecomposition of dibenzoyl peroxides*, Chemistry Letters, 17 (1988) 357-360.

[363] J. Aßmann, M. Kling, B. Abel, *Watching photoinduced chemistry and molecular energy flow in solution in real time*, Angewandte Chemie International Edition, 42 (2003) 2226-2246.

[364] J.M. Domagala, *Structure-activity and structure-side-effect relationships for the quinolone antibacterials*, Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 33 (1994) 685-706.

[365] P. Ball, *Quinolone generations: natural history or natural selection?*, Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 46 (2000) 17-24.

[366] P. Appelbaum, P. Hunter, *The fluoroquinolone antibacterials: past, present and future perspectives*, International journal of antimicrobial agents, 16 (2000) 5-15.

[367] H.-R. Park, T.H. Kim, K.-M. Bark, *Physicochemical properties of quinolone antibiotics in various environments*, European journal of medicinal chemistry, 37 (2002) 443-460.

[368] G.Y. Leshner, E.J. Froelich, M.D. Gruett, J.H. Bailey, R.P. Brundage, *1,8-Naphthyridine Derivatives. A New Class of Chemotherapeutic Agents*, Journal of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry, 5 (1962) 1063-1065.

[369] J.S. Bakken, *The fluoroquinolones: How long will their utility last?*, Scandinavian Journal of Infectious Diseases, 36 (2004) 85-92.

[370] M. Martinez, P. Mcdermott, R. Walker, *Pharmacology of the fluoroquinolones: a perspective for the use in domestic animals*, The Veterinary Journal, 172 (2006) 10-28.

[371] J.M. Domagala, L.D. Hanna, C.L. Heifetz, M.P. Hutt, T.F. Mich, J.P. Sanchez, M. Solomon, *New structure-activity relationships of the quinolone antibacterials using the target enzyme. The development and application of a DNA gyrase assay*, Journal of medicinal chemistry, 29 (1986) 394-404.

[372] M. Neuman, *Clinical pharmacokinetics of the newer antibacterial 4-quinolones*, Clinical pharmacokinetics, 14 (1988) 96-121.

- [373] F. Van Bambeke, J.M. Michot, J. Van Eldere, P.M. Tulkens, *Quinolones in 2005: an update*, *Clinical Microbiology and Infection*, 11 (2005) 256-280.
- [374] D. Cheng, W.-R. Xu, C.-X. Liu, *Relationship of quantitative structure and pharmacokinetics in fluoroquinolone antibacterials*, *World journal of gastroenterology: WJG*, 13 (2007) 2496.
- [375] G.G. Zhanel, K. Ennis, L. Vercaigne, A. Walkty, A.S. Gin, J. Embil, H. Smith, D.J. Hoban, *A critical review of the fluoroquinolones*, *Drugs*, 62 (2002) 13-59.
- [376] Q. Zhang, L. Zhao, Y.-H. Dong, G.-Y. Huang, *Sorption of norfloxacin onto humic acid extracted from weathered coal*, *Journal of environmental management*, 102 (2012) 165-172.
- [377] A.C. Moffat, M.D. Osselton, B. Widdop, J. Watts, *Clarke's analysis of drugs and poisons*, Pharmaceutical press London 2011.
- [378] A.A. Lopes, K. Salgado, R. Martinelli, H. Rocha, *Aumento da frequência de resistência à norfloxacina e ciprofloxacina em bactérias isoladas em uroculturas*, *Revista da Associação Médica Brasileira*, 44 (1998) 196-200.
- [379] D.C. Hooper, *Mechanisms of fluoroquinolone resistance*, *Drug Resistance Updates*, 2 (1999) 38-55.
- [380] A. Robicsek, G.A. Jacoby, D.C. Hooper, *The worldwide emergence of plasmid-mediated quinolone resistance*, *The Lancet infectious diseases*, 6 (2006) 629-640.
- [381] H.-C. Su, J. Khatun, D.M. Kanavy, M.C. Giddings, *Comparative genome analysis of ciprofloxacin-resistant Pseudomonas aeruginosa reveals genes within newly identified high variability regions associated with drug resistance development*, *Microbial Drug Resistance*, 19 (2013) 428-436.
- [382] C.M. Parry, B. Basnyat, J.A. Crump, *The management of antimicrobial-resistant enteric fever*, *Expert Review of Anti-infective Therapy*, 11 (2013) 1259-1261.
- [383] V. Sutera, M. Levert, W.P. Burmeister, D. Schneider, M. Maurin, *Evolution toward high-level fluoroquinolone resistance in Francisella species*, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 69 (2013) 101-110.
- [384] V. Homem, L. Santos, *Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review*, *Journal of environmental management*, 92 (2011) 2304-2347.
- [385] S.F.D. Aquino, E.M.F. Brandt, C.a.D.L. Chernicharo, *Removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in sewage treatment plants: literature review*, *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 18 (2013) 187-204.
- [386] D. Zhang, R.M. Gersberg, W.J. Ng, S.K. Tan, *Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: a review*, *Environmental Pollution*, 184 (2014) 620-639.
- [387] C. Liu, V. Nanaboina, G.V. Korshin, W. Jiang, *Spectroscopic study of degradation products of ciprofloxacin, norfloxacin and lomefloxacin formed in ozonated wastewater*, *Water Research*, 46 (2012) 5235-5246.
- [388] M. Sui, S. Xing, L. Sheng, S. Huang, H. Guo, *Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst*, *Journal of hazardous materials*, 227 (2012) 227-236.
- [389] A.L. Batt, S. Kim, D.S. Aga, *Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations*, *Chemosphere*, 68 (2007) 428-435.

- [390] T.G. Vasconcelos, D.M. Henriques, A. König, A.F. Martins, K. Kümmerer, *Photo-degradation of the antimicrobial ciprofloxacin at high pH: identification and biodegradability assessment of the primary by-products*, Chemosphere, 76 (2009) 487-493.
- [391] N. De La Cruz, J. Giménez, S. Esplugas, D. Grandjean, L. De Alencastro, C. Pulgarin, *Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge*, Water research, 46 (2012) 1947-1957.
- [392] S. Babić, M. Periša, I. Škorić, *Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media*, Chemosphere, 91 (2013) 1635-1642.
- [393] H.-G. Guo, N.-Y. Gao, W.-H. Chu, L. Li, Y.-J. Zhang, J.-S. Gu, Y.-L. Gu, *Photochemical degradation of ciprofloxacin in UV and UV/H₂O₂ process: kinetics, parameters, and products*, Environmental Science and Pollution Research, 20 (2013) 3202-3213.
- [394] O.S. Keen, K.G. Linden, *Degradation of antibiotic activity during UV/H₂O₂ advanced oxidation and photolysis in wastewater effluent*, Environmental science & technology, 47 (2013) 13020-13030.
- [395] J.A. De Lima Perini, M. Perez-Moya, R.F.P. Nogueira, *Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 259 (2013) 53-58.
- [396] S. Rakshit, D. Sarkar, E.J. Elzinga, P. Punamiya, R. Datta, *Mechanisms of ciprofloxacin removal by nano-sized magnetite*, Journal of hazardous materials, 246 (2013) 221-226.
- [397] S. Martin, A. Shchukarev, K. Hanna, J.F. Boily, *Kinetics and Mechanisms of Ciprofloxacin Oxidation on Hematite Surfaces*, Environ Sci Technol, 49 (2015) 12197-12205.
- [398] X. Zhang, R. Li, M. Jia, S. Wang, Y. Huang, C. Chen, *Degradation of ciprofloxacin in aqueous bismuth oxybromide (BiOBr) suspensions under visible light irradiation: a direct hole oxidation pathway*, Chemical Engineering Journal, 274 (2015) 290-297.
- [399] M. El-Kemary, H. El-Shamy, I. El-Mehasseb, *Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles*, Journal of Luminescence, 130 (2010) 2327-2331.
- [400] T. An, H. Yang, G. Li, W. Song, W.J. Cooper, X. Nie, *Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water*, Applied Catalysis B: Environmental, 94 (2010) 288-294.
- [401] M.A. Gharaghani, M. Malakootian, *Photocatalytic degradation of the antibiotic ciprofloxacin by ZnO nanoparticles immobilized on a glass plate*, Desalination and Water Treatment, (2017) 304-314.
- [402] D.H. Kim, M.A. Anderson, *Solution factors affecting the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of formic acid using supported TiO₂ thin films*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 94 (1996) 221-229.
- [403] X. Yu, G.L. Zipp, G.R. Davidson Iii, *The effect of temperature and pH on the solubility of quinolone compounds: estimation of heat of fusion*, Pharmaceutical research, 11 (1994) 522-527.
- [404] I. Hayder, I.A. Qazi, M. Ali Awan, M. Arshad Khan, A. Turabi, *Degradation and inactivation of ciprofloxacin by photocatalysis using TiO₂ nanoparticles*, Journal of Applied Pharmacy, 4 (2012) 487-497.
- [405] A. Hassani, A. Khataee, S. Karaca, *Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite: Effect of operation parameters and artificial neural network modeling*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 409 (2015) 149-161.

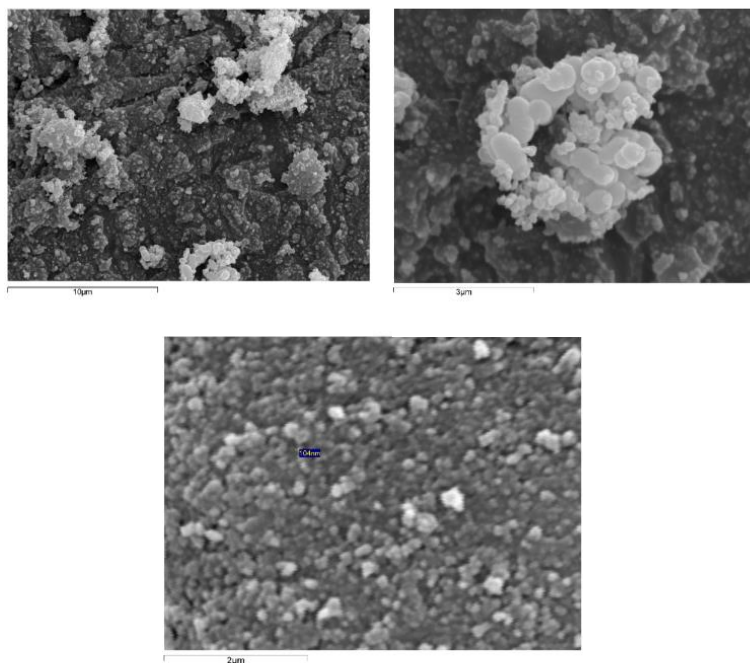
- [406] A. Hassani, A. Khataee, S. Karaca, C. Karaca, P. Gholami, *Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite*, *Ultrasonics Sonochemistry*, 35 (2016) 251-262.
- [407] A.R. Silva, P.M. Martins, S. Teixeira, S.a.C. Carabineiro, K. Kuehn, G. Cuniberti, M.M. Alves, S. Lanceros-Mendez, L. Pereira, *Ciprofloxacin wastewater treated by UVA photocatalysis: contribution of irradiated TiO₂ and ZnO nanoparticles on the final toxicity as assessed by Vibrio fischeri*, *RSC Adv.*, 6 (2016) 95494-95503.
- [408] A. Bertolini, A. Ferrari, A. Ottani, S. Guerzoni, R. Tacchi, S. Leone, *Paracetamol: new vistas of an old drug*, *CNS drug reviews*, 12 (2006) 250-275.
- [409] N. Kumar, S. Drabu, S.C. Mondal, *NSAID's and selectively CO_{x-2} inhibitors as potential chemoprotective agents against cancer: 1st Cancer Update*, *Arabian Journal of Chemistry*, 6 (2013) 1-23.
- [410] K. Toussaint, X. Yang, M. Zielinski, K. Reigle, S. Sacavage, S. Nagar, R. Raffa, *What do we (not) know about how paracetamol (acetaminophen) works?*, *Journal of clinical pharmacy and therapeutics*, 35 (2010) 617-638.
- [411] G. Goodman, *Goodman and Gilman's the pharmacological basis of therapeutics*, Macmillan, cop. 1985, New York et al. 2001.
- [412] A. Korolkovas, J.H. Burckhalter, *Química farmacêutica*, in: N. Guanabara (Ed.) *Química farmacêutica* 1988.
- [413] L. Zhnyakina, M. Tkachenko, A. Kosmynin, Y.V. Moshchenskii, *Features of Dissolution Kinetics in the Paracetamol-Urea System*, *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 35 (2001) 677-679.
- [414] L. Kalantzi, C. Reppas, J. Dressman, G. Amidon, H. Junginger, K. Midha, V. Shah, S. Stavchansky, D.M. Barends, *Biowaiver monographs for immediate release solid oral dosage forms: Acetaminophen (paracetamol)*, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 95 (2006) 4-14.
- [415] E.D.F.T.Q.O. Medicines, *The European Pharmacopoeia Sixth Edition*, 2008, ISBN.
- [416] L. Zhnyakina, M. Tkachenko, Y.V. Moshchenskii, I. Ivanova, *Phase equilibria in dispersed solid systems of ibuprofen with piracetam and urea as hydrophilic components*, *Pharmaceutical chemistry journal*, 42 (2008) 716-718.
- [417] R.N. Rao, A. Narasaraju, *Rapid separation and determination of process-related substances of paracetamol using reversed-phase HPLC with photo diode array as a detector*, *Analytical sciences*, 22 (2006) 287-292.
- [418] M.D.L.A. Oliva, R.A. Olsina, A.N. Masi, *Selective spectrofluorimetric method for paracetamol determination through coumarinic compound formation*, *Talanta*, 66 (2005) 229-235.
- [419] T. Belal, T. Awad, C.R. Clark, *Determination of Paracetamol and Tramadol Hydrochloride*, *Journal of Chromatographic Science*, 47 (2009) 849-854.
- [420] M. Parolini, A. Binelli, D. Cogni, C. Riva, A. Provini, *An in vitro biomarker approach for the evaluation of the ecotoxicity of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs)*, *Toxicology in vitro*, 23 (2009) 935-942.
- [421] M. Farré, M. Petrovic, M. Gros, T. Kosjek, E. Martinez, E. Heath, P. Osvald, R. Loos, K. Le Menach, H. Budzinski, *First interlaboratory exercise on non-steroidal anti-inflammatory drugs analysis in environmental samples*, *Talanta*, 76 (2008) 580-590.

- [422] P.E. Stackelberg, J. Gibs, E.T. Furlong, M.T. Meyer, S.D. Zaugg, R.L. Lippincott, *Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds*, Science of the Total Environment, 377 (2007) 255-272.
- [423] D. Vogna, R. Marotta, A. Napolitano, M. D'ischia, *Advanced Oxidation Chemistry of Paracetamol. UV/H₂O₂-Induced Hydroxylation/Degradation Pathways and 15N-Aided Inventory of Nitrogenous Breakdown Products*, The Journal of Organic Chemistry, 67 (2002) 6143-6151.
- [424] R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marotta, D. Vogna, *Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system*, Water Research, 37 (2003) 993-1004.
- [425] I. Dalmázio, T. Alves, R. Augusti, *An appraisal on the degradation of paracetamol by TiO₂/UV system in aqueous medium: product identification by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)*, Journal of the Brazilian Chemical Society, 19 (2008) 81-88.
- [426] E. Moctezuma, E. Leyva, C.A. Aguilar, R.A. Luna, C. Montalvo, *Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism*, Journal of Hazardous Materials, 243 (2012) 130-138.
- [427] L. Zhang, J. Hu, R. Zhu, Q. Zhou, J. Chen, *Degradation of paracetamol by pure bacterial cultures and their microbial consortium*, Applied microbiology and biotechnology, 97 (2013) 3687-3698.
- [428] N. Jallouli, K. Elghniji, H. Trabelsi, M. Ksibi, *Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO₂ nanoparticles and TiO₂/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation*, Arabian Journal of Chemistry, 10 (2017) S3640-S3645.
- [429] V. Nagulwar, Y. Dhurvey, K. Upadhye, S. Bakhle, R. Wadetwar, *UV spectrophotometric simultaneous estimation of valdecoxib and paracetamol in combined tablet dosage form*, Indian journal of pharmaceutical sciences, 68 (2006).

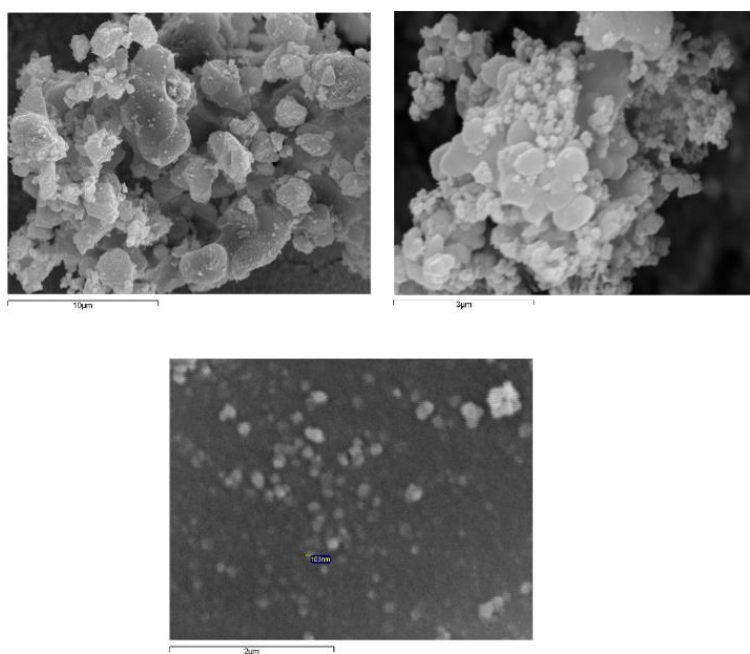
ANEXOS

Anexo I – Imagens de SEM dos diferentes catalisadores

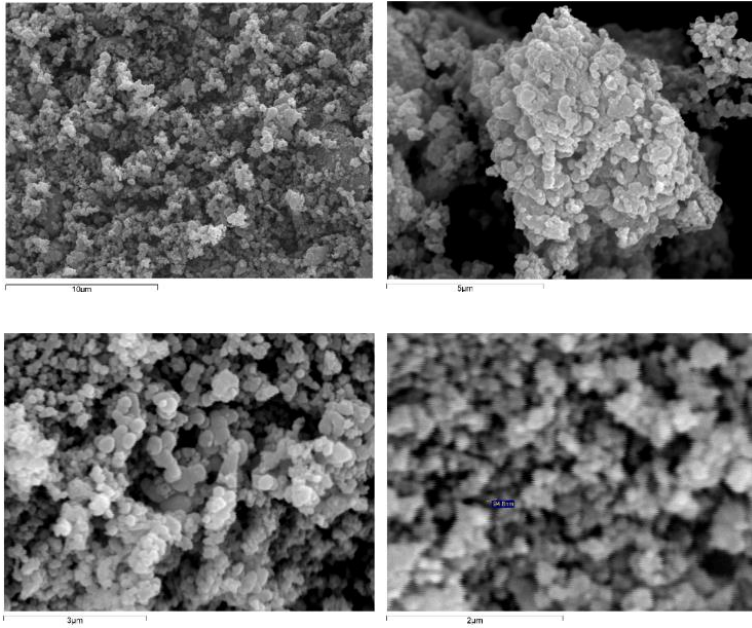
TiO₂ P25



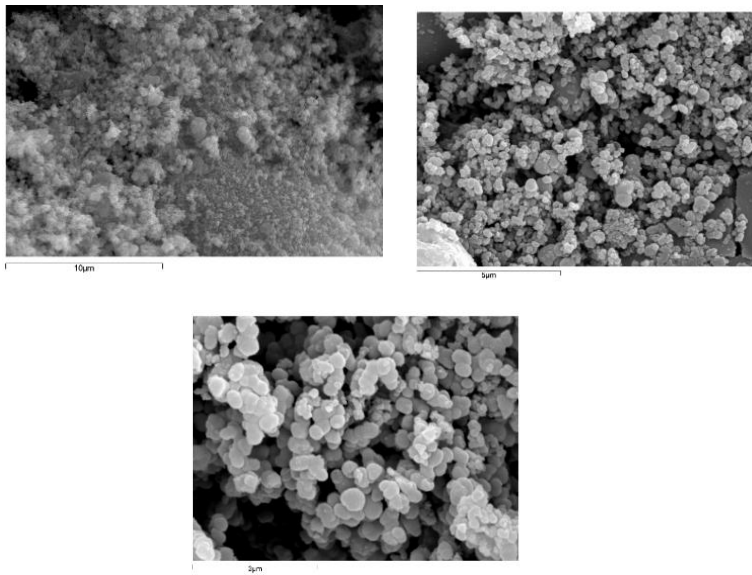
TiO₂ B



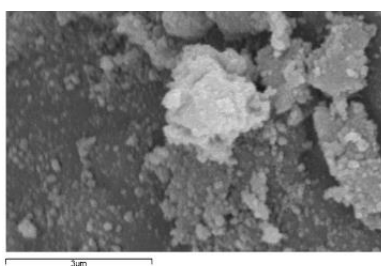
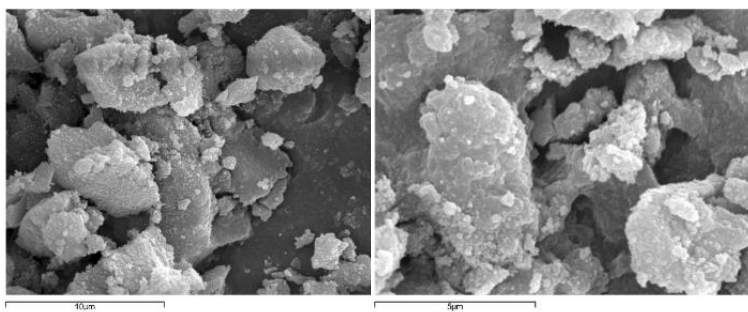
TiO₂ M



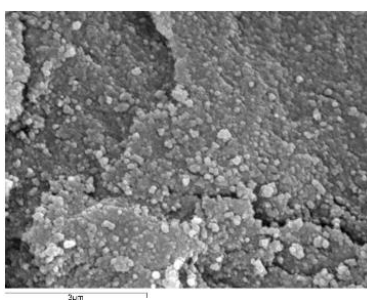
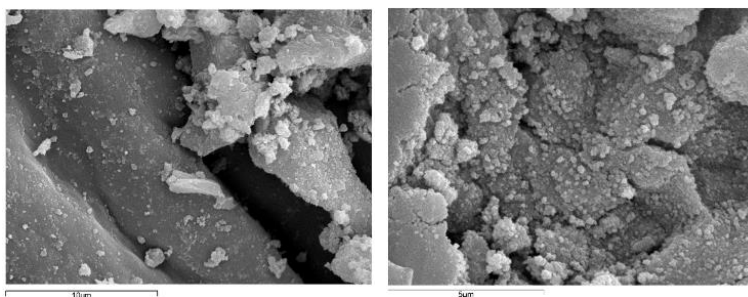
CA/TiO₂ Darco



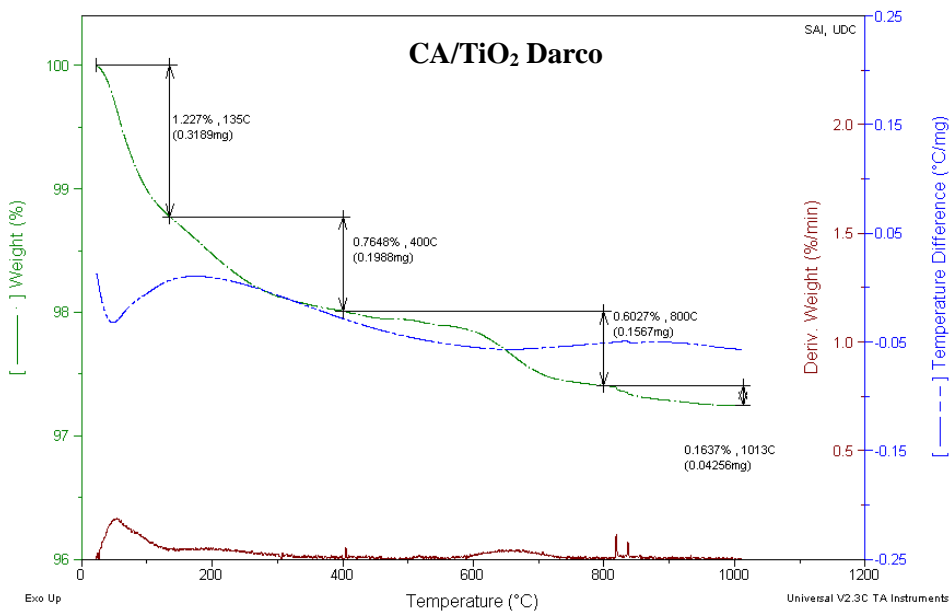
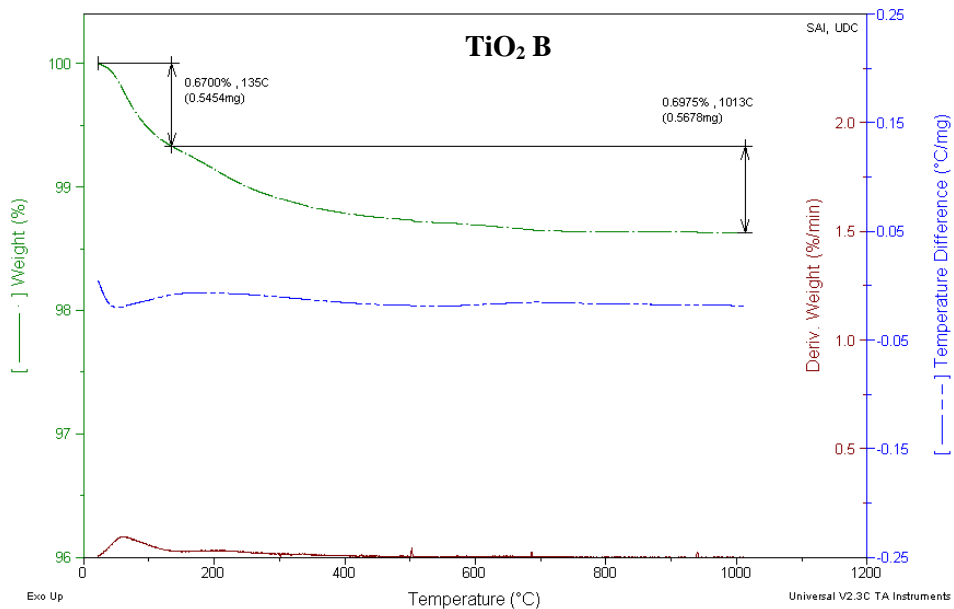
Co/TiO₂

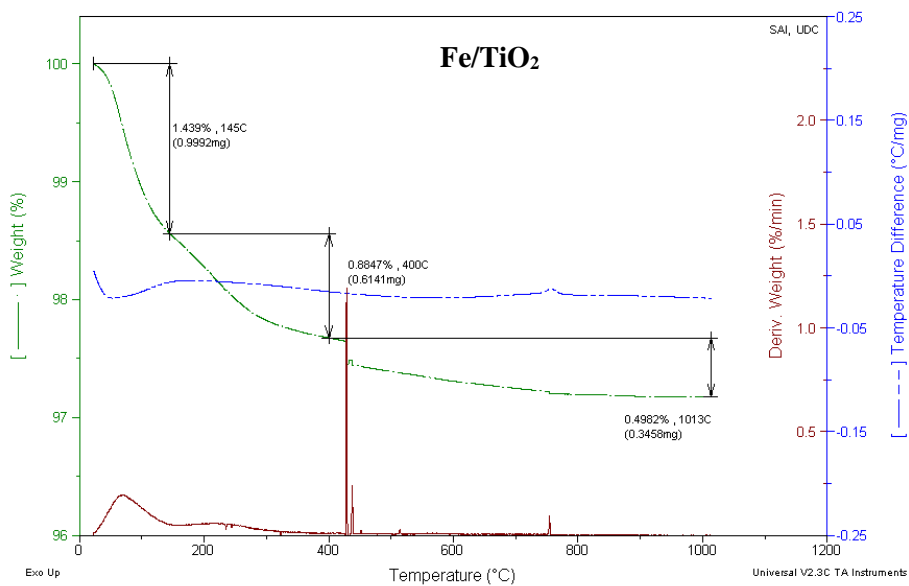
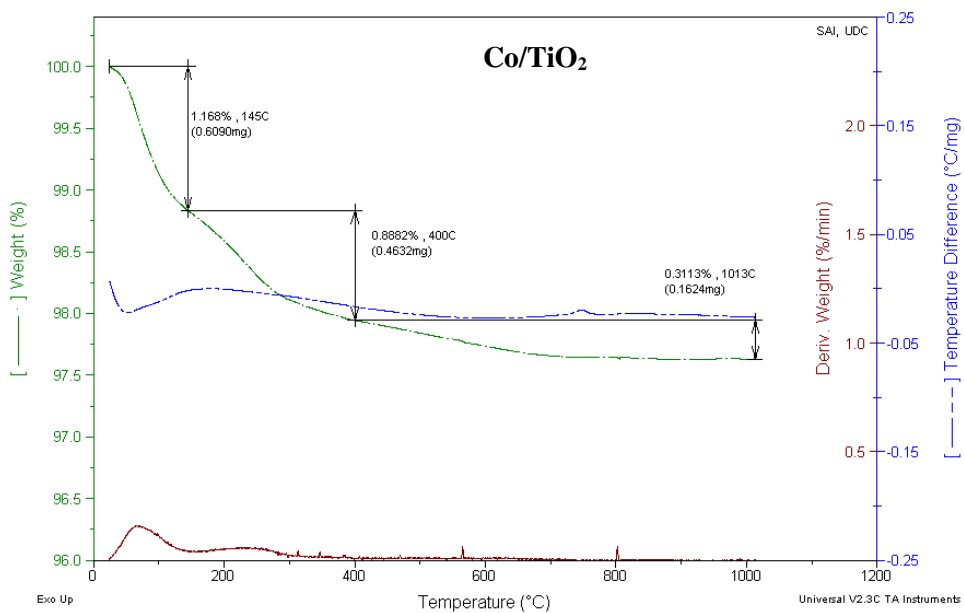


Fe/TiO₂



Anexo II - Curvas de TG/DTA obtidas para os diferentes catalisadores.





Anexo III – Tabelas de dados das concentrações e absorvância das soluções aquosas

Tabela 0.1 Dados da concentração e da absorvância das soluções aquosas de bentazona.

Concentração (mol.dm ⁻³)	Abs (224.5 nm)	
	Ensaio 1	Ensaio 2
5.0x10 ⁻⁶	0.188	0.179
1.25x10 ⁻⁵	0.438	0.437
1.50x10 ⁻⁵		0.494
2.00x10 ⁻⁵	0.676	
2.51x10 ⁻⁵	0.862	0.844
3.01x10 ⁻⁵	1.018	1.010
4.01x10 ⁻⁵		1.380
5.0x10 ⁻⁵	1.643	1.641

Tabela 0.2 Dados da concentração e da absorvância das soluções aquosas de alprazolam.

Concentração (mol.dm ⁻³)	Abs		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
0.30x10 ⁻⁵	0.136	0.146	0.206
0.45x10 ⁻⁵	0.235	0.206	0.270
0.75x10 ⁻⁵	0.358	0.422	0.375
1.20x10 ⁻⁵	0.484	0.511	0.575
1.50x10 ⁻⁵	0.590	0.628	0.693
1.80x10 ⁻⁵	0.853	0.746	0.845
2.25x10 ⁻⁵	1.050	0.935	1.045
3.00x10 ⁻⁵	1.260	1.324	1.304
3.75x10 ⁻⁵	1.570	1.628	1.647

Tabela 0.3 Dados da concentração e da absorvância das soluções aquosas de ibuprofeno.

Concentração (mol.dm ⁻³)	Abs (Ensaio 1)	Abs (Ensaio 2)	Abs (Ensaio 3)
5.5x10 ⁻⁶	0.034	0.034	
1.1x10 ⁻⁵	0.076	0.076	
1.5x10 ⁻⁵	0.135		
2.2x10 ⁻⁵	0.189	0.189	
2.75x10 ⁻⁵	0.231	0.231	
3.0x10 ⁻⁵	0.278	0.287	0.301
3.3x10 ⁻⁵	0.289	0.289	
3.8x10 ⁻⁵	0.337	0.337	
4.4x10 ⁻⁵	0.388	0.388	
4.95x10 ⁻⁵	0.433	0.433	
5.5x10 ⁻⁵	0.481	0.481	
6x10 ⁻⁵	0.555	0.560	0.550
7.5x10 ⁻⁵	0.713	0.681	0.703
9x10 ⁻⁵	0.822	0.808	0.819
1.05x10 ⁻⁴	0.953	0.943	0.950
1.2x10 ⁻⁴	1.124	1.084	1.119
1.35x10 ⁻⁴	1.234	1.185	1.231
1.5x10 ⁻⁴	1.350	1.320	1.351

Tabela 0.4 Dados da concentração e da absorvância das soluções aquosas do naproxeno.

Concentração (mol.dm ⁻³)	Abs (Ensaio 1)	Abs (Ensaio 2)	Abs (Ensaio 3)
1.5x10 ⁻⁶	0.161	0.148	0.157
3x10 ⁻⁶	0.259	0.266	0.253
4.5x10 ⁻⁶	0.381	0.366	0.380
6x10 ⁻⁶	0.517	0.494	0.495
7.5x10 ⁻⁶	0.602	0.602	0.585
9x10 ⁻⁶	0.712	0.712	0.722
1.05x10 ⁻⁵	0.838	0.838	0.824
1.2x10 ⁻⁵	0.954	0.954	0.944
1.35x10 ⁻⁵	1.048	1.048	1.046
1.5x10 ⁻⁵	1.164	1.164	1.153

Tabela 0.5 Dados da concentração e da absorvância das soluções aquosas de ciprofloxacina

Concentração (mol.dm⁻³)	Abs
1.52x10⁻⁶	0.168
3.04x10⁻⁶	0.312
6.08x10⁻⁶	0.598
7.60x10⁻⁶	0.810
9.12x10⁻⁵	0.935
1.22x10⁻⁵	1.274
1.52x10⁻⁵	1.624

Tabela 0.6 Dados da concentração e da absorvância das soluções aquosas de paracetamol.

Concentração (mol.dm⁻³)	Abs
4.50x10⁻⁵	0.443
6.00x10⁻⁵	0.584
7.50x10⁻⁵	0.751
9.00x10⁻⁵	0.886
1.05x10⁻⁴	1.033
1.35x10⁻⁴	1.348
1.50x10⁻⁴	1.490

Anexo IV – Mecanismos da degradação da Ciprofloxacina

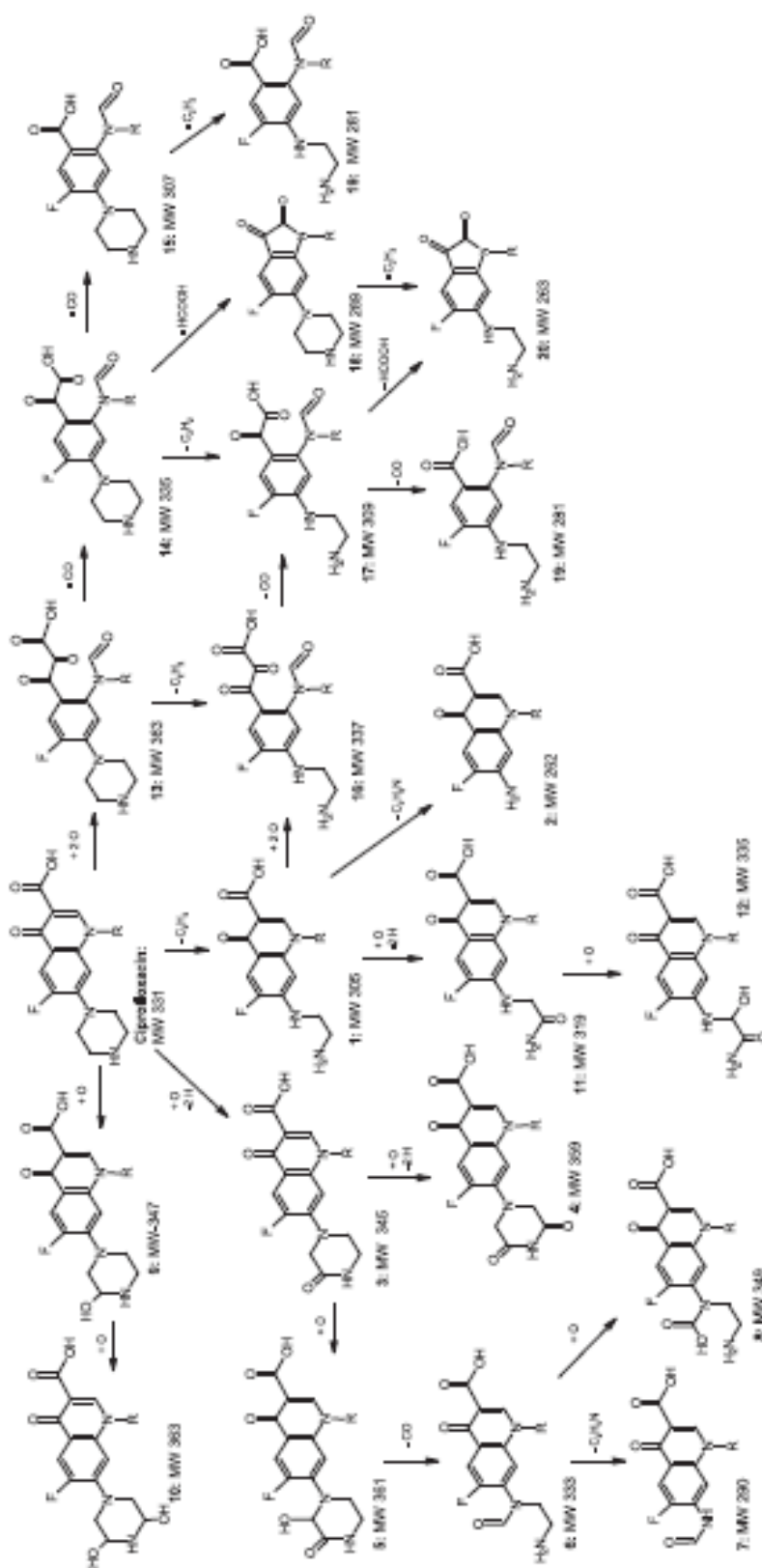


Figura 0.1 Mecanismo sugerido por Liu et al.[387] para a degradação da ciprofloxacina por ozonólise.

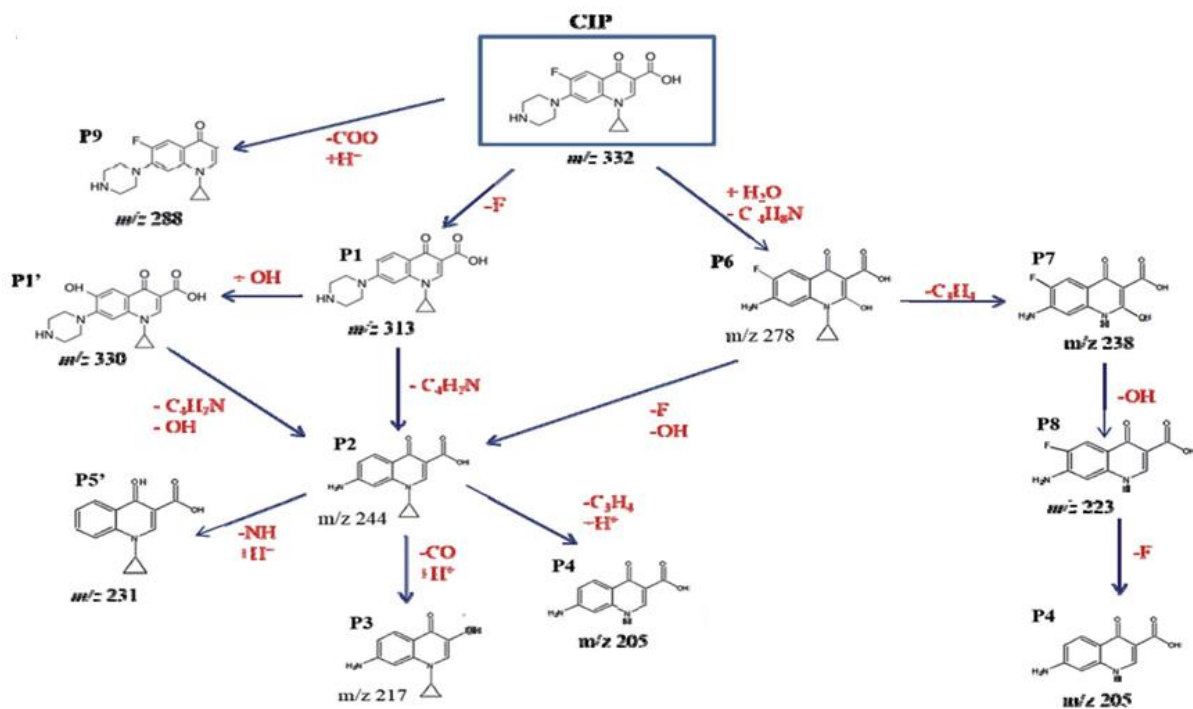
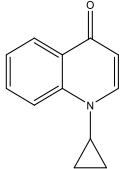
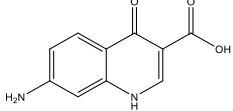
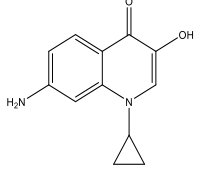
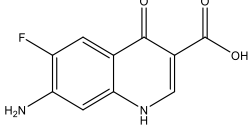
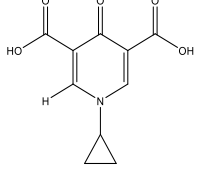
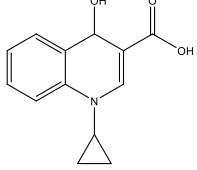
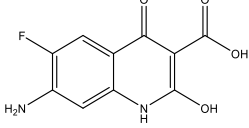
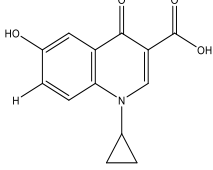
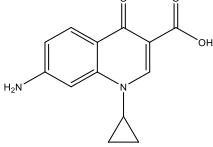
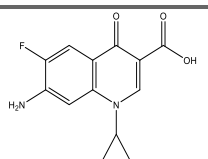
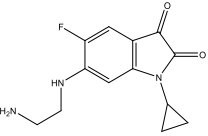
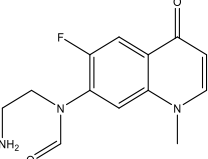
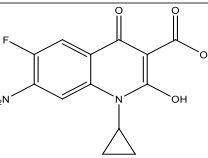
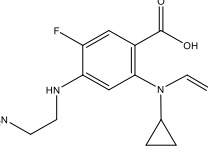
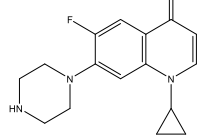
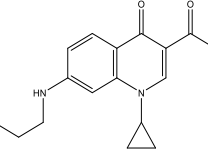
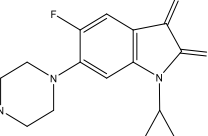
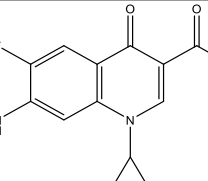
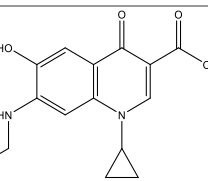
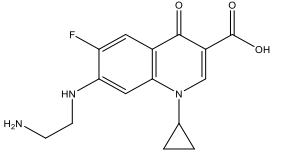
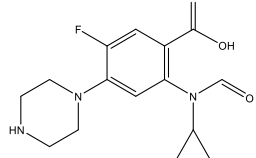
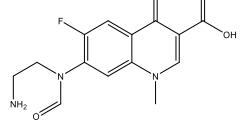
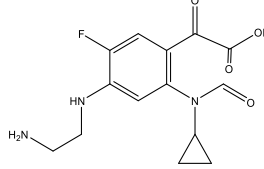
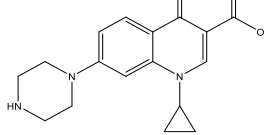
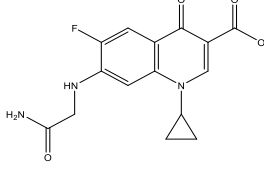
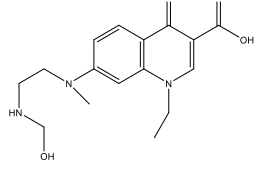
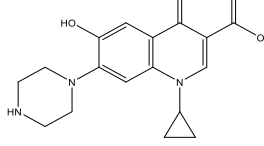
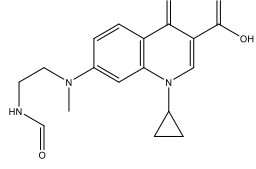
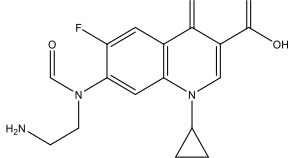


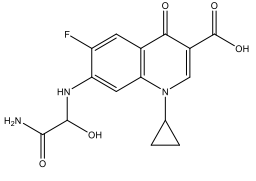
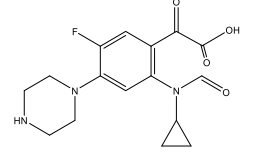
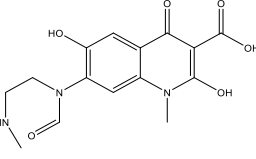
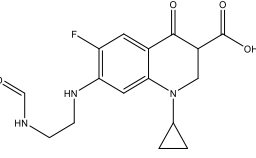
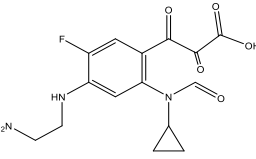
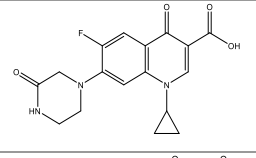
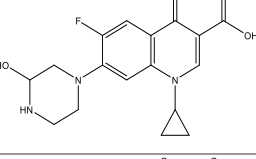
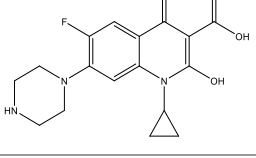
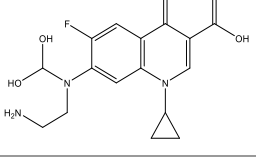
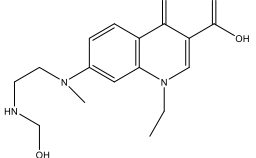
Figura 0.3 Mecanismo de degradação fotocatalítica da ciprofloxacina após 45 min com ZnO [407]

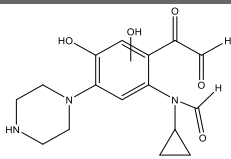
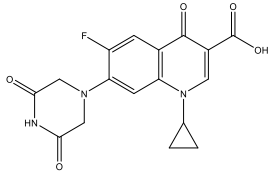
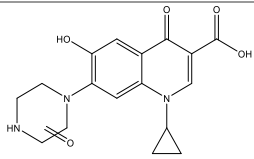
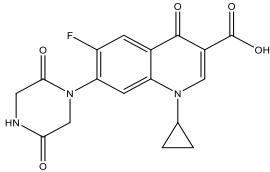
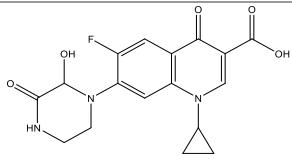
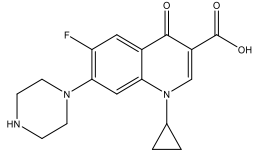
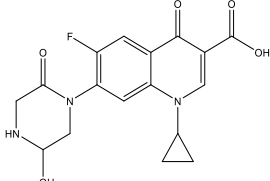
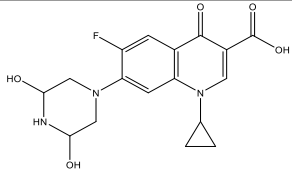
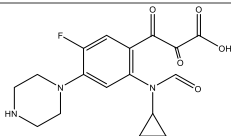
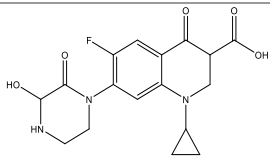
Tabela 0.7 Produtos de degradação da ciprofloxacina identificados pelos diversos autores.

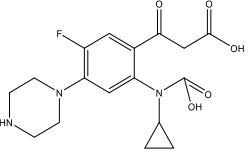
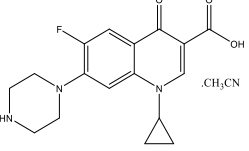
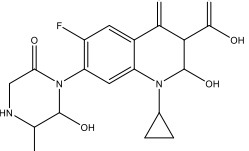
Estrutura química	m/z	Referências
	185	[407]
	204	[407]
	216	[407]
	222	[407]
	223	[392]
	231	[407]
	238	[407]
	244	[392]
	244	[407]

Estrutura química	m/z	Referências
	262	[387, 392, 393, 398, 400]
	263	[387, 393]
	263	[393]
	278	[407]
	281	[387]
	287	[390, 393, 407]
	287	[390]
	289	[387]
	290	[387, 398]
	304	[393]

Estrutura química	m/z	Referências
	305	[387, 390, 393, 398, 400]
	307	[387]
	307	[393]
	309	[387]
	313	[407]
	319	[387]
	319	[392]
	329	[390, 393, 407]
	329	[390]
	333	[387, 398]

Estrutura química	m/z	Referências
	335	[387]
	335	[387]
	335	[393]
	335	[398]
	337	[387]
	345	[387]
	347	[387]
	347	[393, 397, 400]
	349	[387]
	349	[392]

Estrutura química	m/z	Referências
	349	[400]
	359	[387]
	359	[393]
	359	[393]
	361	[387]
	361	[393]
	361	[393]
	363	[387]
	363	[387]
	363	[398]

Estrutura química	m/z	Referências
	365	[393]
	372	[400]
	395	[393]