



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química - Mestrado e Doutorado



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TiO₂ DOPADO COM BORO E SUA APLICAÇÃO PARA A FOTODEGRADAÇÃO DO β- BLOQUEADOR METOPROLOL

Rodrigo Pereira Cavalcante

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior
Coorientador: Prof. Dr. Renato Falcão Dantas

Campo Grande - 2016

Unidade XI – Instituto de Química – UFMS
Cidade Universitária, s/n *Caixa Postal 549 Fone/Fax 067xx3345-7009 Fone 067xx3345-7010
79070-900* Campo Grande (MS)*
<http://www.ufms.br> e-mail: pgquimica.propp@ufms.br



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química - Mestrado e Doutorado



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TiO₂ DOPADO COM BORO E SUA APLICAÇÃO PARA A FOTODEGRADAÇÃO DO β-BLOQUEADOR METOPROLOL

Rodrigo Pereira Cavalcante

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior
Coorientador: Prof. Dr. Renato Falcão Dantas

Campo Grande - 2016



FICHA CATALOGRÁFICA

Cavalcante, Rodrigo Pereira

Síntese e caracterização de TiO_2 dopado com boro e sua aplicação para a fotodegradação do β -bloqueador Metoprolol. – Campo Grande, 2015.
175f.

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior

Coorientador: Prof. Dr. Renato Falcão Dantas

Tese de Doutorado – Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

1. Fotocatálise;
2. Método sol-gel;
3. TiO_2 -B;
4. Matéria Orgânica;
5. Biodegradabilidade;
6. Agentes Sequestrantes de Radicais.



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO E DOUTORADO

TERMO DE DEFESA

() – Dissertação (X) – Tese () – Qualificação

ALUNO
Rodrigo Pereira Cavalcante

TÍTULO DO TRABALHO
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TiO_2 DOPADO COM BORO E SUA APLICAÇÃO PARA A FOTODEGRADAÇÃO DO β -BLOQUEADOR METOPROLOL.

Defesa de Tese de Doutorado em Química/UFMS, submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado e Doutorado, do Instituto de Química da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (**Resolução nº 227/2015**), como parte dos requisitos necessários para titulação no curso.

COMISSÃO EXAMINADORA		
NOME	INSTITUIÇÃO DE ENSINO	ASSINATURA
Amilcar Machulek Junior	UFMS	
Eliandro Faoro	UFGD	
Paula Loureiro Paulo	UFMS	
Silvio César de Oliveira	UFMS	
Gleison Antonio Casagrande	UFMS	

Campo Grande, 20 de janeiro de 2016

Aos meus pais, Lúcia e Benoni, a eles todos os créditos...

AGRADECIMENTOS

À Deus e a Nossa Senhora Aparecida por te me protegido, me guiado e pelo dom da inteligência.

Ao Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior por toda a orientação, dedicação, atenção ao longo deste trabalho, pela total confiança depositada em mim e, sobretudo, pela oportunidade que me concedeu de fazer o doutorado sanduíche que foi a melhor experiência da minha vida, tanto profissional como pessoal.

Ao Prof. Dr. Renato Falcão Dantas, pela orientação no doutorado sanduíche e coorientação no Brasil e por toda a ajuda e dicas em minha estada em Barcelona.

Aos amigos do Grupo de Fotoquímica e Eletroquímica Aplicada, Lucas, Rebeca, Andréa, Thalita, Débora, Dani, Dirce, Fábio, Dayana, Ana Floriano, Diego, Paula e Ana Pereira.

Aos Professores Dr. Silvio César, Gleison Casagrande, Lincoln Oliveira e Heberton Wender por todo apoio.

A aluna de iniciação científica Thalita, por toda a ajuda e dedicação.

Ao Celestino e Ademar, secretários do Programa de Pós-Graduação – Instituto de Química, UFMS.

Aos meus amigos Michel, Alisson, Lucas, Luíz, Paulinha, Richard, Suely, Bia e Glau.

Aos meus amigos da “vila dos químicos” (Cris, Sil, Isis, Will, Franklin e Pedro).

A Dayana e Fábio Gozzi pela amizade e ótima companhia durante a estada em Barcelona.

Ao Prof. Dr. Jaime Giménez, por ter confiando em mim, pela orientação no período de sanduíche. Também agradeço pela sua confiança, liberdade, bondade e apoio que me ofereceu em todo o tempo de realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Santiago Esplugas, por ter proporcionado tudo que precisei para desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Jordi Esquena do Conselho Superior de Investigações Científicas – CSIC, da universidade de Barcelona, por ceder o equipamento para realização das medidas de potencial zeta e a sua aluna María Martínez Rodríguez, pela ajuda na realização dos mesmos.

Ao Prof. Dr. Joan Bertomeu Balaguero do Grupo de Energia Solar da Faculdade de Física da Universidade de Barcelona, por ceder o equipamento e apoiar nas realizações das medidas de reflectância difusa.

Aos meus queridos companheiros do Grupo de Engenharia de Processos Oxidativos Avançados da Universidade de Barcelona, por toda ajuda, dicas, jantas, pelo dia no parque de diversões PortAventura, pelo dia da esquiada (meu primeiro contato com a neve..hahha), e pela inesquecível despedida que me fizeram.. Obrigado por tudo.. “echo todos mucho de menos”, em especial a Anto, Miréia, Xavi, Ana, Núria, Raul, Mari Angeles, Ángel, Rui, Joyce, Renato, Marc, Maycon, Óscar, Nardi, Roger, Sergi, Mirian, Carlos e Meme.

A minhas grandes amigas, Antonella de Luca e Miréia Marcé que foram indispensáveis durante a realização deste trabalho em Barcelona. Obrigado por tornar os inúmeros experimentos mais divertidos, por toda a ajuda e carinho que sempre tiveram e tem comigo. “Amistad sin fronteras”. Espero que sejam muito felizes no caminho que tenham por percorrer. Minha sincera gratidão.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado sanduíche, a CAPES pela bolsa de doutorado no Brasil e a FUNDECT pelo apoio financeiro.

E por fim, agradeço principalmente à minha família, e minha irmã que amo muito, sem o apoio de vocês nada teria sentido.

À todos que confiaram em mim, meus sinceros agradecimentos.

Rodrigo Pereira Cavalcante

“El agua es el alma madre de la vida y la matriz, no hay vida sin agua”.

Albert Szent Gyorgy

SUMÁRIO

RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xviii
CAPÍTULO 1:INTRODUÇÃO.....	20
1.1. CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS.....	21
1.1.1. CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POR FÁRMACOS.....	23
1.1.1.1. β -BLOQUEADORES: INFORMAÇÕES GERAIS E OCORRÊNCIA NO MEIO AMBIENTE.....	26
1.1.1.1.1. METOPROLOL (MET).....	27
1.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	28
1.2.1. PROCESSOS HETEROGÊNEOS.....	31
1.2.1.1. SEMICONDUTOR, DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO_2).....	34
1.2.1.1.1. SÍNTESE DE TiO_2 POR SOL-GEL.....	37
CAPÍTULO 2:OBJETIVOS.....	41
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	41
CAPÍTULO 3: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TiO_2 DOPADO COM BORO E SUA PERFORMANCE PARA A DEGRADAÇÃO DE METOPROLOL.....	43
3.1. TiO_2 DOPADO COM BORO.....	44
3.2. METODOLOGIA.....	45
3.2.1. REAGENTES PRINCIPAIS.....	45
3.2.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	45
3.2.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES.....	46
3.2.3.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	47
3.2.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO ($\text{MET}_{\text{carac}}$).....	47
3.2.3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	48
3.2.3.4. DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE POR BET.....	51
3.2.3.5. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA.....	52
3.2.3.6. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X.....	53
3.2.3.7. POTENCIAL ZETA.....	54
3.2.4. INVESTIGAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS FOTOCATALISADORES.....	56
3.2.5. MEDIDAS ANALÍTICAS.....	57
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
3.3.1. RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	57
3.3.1.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	58
3.3.1.2. DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL POR BET	61
3.3.1.3. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE BANDGAP (E_{bg}) POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA.....	63

3.3.1.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	64
3.3.1.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET _{CARAC}).....	65
3.3.1.6. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS).....	67
3.3.1.7. POTENCIAL ZETA.....	72
3.3.2. INVESTIGAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS FOTOCATALISADORES ATRAVÉS DA FOTODEGRADAÇÃO DO FÁRMACO METOPROLOL.....	74
3.4. CONCLUSÕES.....	76
CAPÍTULO 4: TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO DE METROPOLOL COM TIO₂/B: EFEITO DA MATRIZ DA ÁGUA, AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA E IDENTIFICAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS.....	78
4.1. TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM METOPROLOL...	79
4.2. METODOLOGIA.....	80
4.2.1. COLETA DA AMOSTRA DO EFLUENTE E PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE MET.....	80
4.2.1.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	81
4.2.2. EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO.....	83
4.2.3. MEDIDAS ANALÍTICAS.....	83
4.2.3.1. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)....	83
4.2.3.2. CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	83
4.2.3.3. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO).....	83
4.2.3.4. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO ₅).....	84
4.2.3.5. TESTES DE TOXICIDADE.....	86
4.2.3.6. ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM IONIZAÇÃO POR ELETROSPRAY (ESI-MS).....	87
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
4.3.1. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TIO ₂ /5%B E DA MATRIZ NA REMOÇÃO DE MET.....	87
4.3.2. MINERALIZAÇÃO E OXIDAÇÃO.....	90
4.3.3. AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE E REMOÇÃO DA TOXICIDADE.....	91
4.3.4. INTERMEDIÁRIOS FORMADOS DURANTE A REAÇÃO E CAMINHOS DE DEGRADAÇÃO.....	93
4.4. CONCLUSÕES.....	101
CAPÍTULO 5: INVESTIGAÇÃO DAS PRINCIPAIS ESPÉCIES ATIVAS ENVOLVIDAS NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE METOPROLOL.....	102
5.1. AS PRINCIPAIS ESPÉCIES ATIVAS ENVOLVIDAS NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO.....	103
5.2. METODOLOGIA.....	105

5.2.1. REAGENTES PRINCIPAIS.....	105
5.2.2. EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO.....	106
5.2.2.1. EFEITO DOS INIBIDORES DE RADICAIS.....	106
5.2.3. MEDIDAS ANALÍTICAS.....	107
5.2.3.1. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)....	107
5.2.3.2. ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM IONIZAÇÃO POR ELETROSPRAY (ESI-MS).....	107
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	107
5.3.1. CONTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES ATIVAS NA DEGRADAÇÃO DE MET: COMPARAÇÃO COM DIFERENTES TIPOS DE CATALISADOR.....	107
5.3.1.1. EFEITO DO OXIGÊNIO.....	107
5.3.1.2. O PAPEL DOS RADICAIS SUPERÓXIDOS ($O_2^{\bullet}$).....	110
5.3.1.3. O PAPEL DOS RADICAIS HIDROXILAS ($HO^{\bullet}$).....	112
5.3.1.4. O EFEITO DAS LACUNAS (h_{BV}^+).....	115
5.3.1.5. COMPARAÇÃO DO EFEITO DE CADA ESPÉCIE ATIVA NA DEGRADAÇÃO DE MET.....	117
5.3.2. RELAÇÃO ENTRE AS ESPÉCIES ATIVAS E OS INTERMEDIÁRIOS FORMADOS NA DEGRADAÇÃO DE MET UTILIZANDO O CATALISADOR $TiO_2/5\%B$	118
5.3.2.1. CONTRIBUIÇÃO DO OXIGÊNIO NA FORMAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS DURANTE A REAÇÃO.....	128
5.3.2.2. SUBPRODUTOS FORMADOS NA DEGRADAÇÃO DE MET PRINCIPALMENTE PELA PARTICIPAÇÃO DOS RADICAIS $HO^{\bullet}$ E LACUNAS.....	131
5.3.2.3. SUBPRODUTOS FORMADOS NA DEGRADAÇÃO DE MET PRINCIPALMENTE PELA PARTICIPAÇÃO DOS RADICAIS $O_2^{\bullet}$ E LACUNAS.....	133
5.3.2.4. SUBPRODUTOS FORMADOS NA DEGRADAÇÃO DE MET PRINCIPALMENTE PELA PARTICIPAÇÃO DE RADICAIS $O_2^{\bullet}$	136
5.3.2.5. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE CADA ESPÉCIE ATIVA NO CAMINHO DE DEGRADAÇÃO DE MET.....	138
5.4. CONCLUSÕES.....	140
CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO GERAL.....	142
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	145
8. APÊNDICE.....	164
8.1. ACTINOMETRIA QUÍMICA.....	165
8.2. IDENTIFICAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS: ESPECTROS DE MASSAS OBTIDOS DA DEGRADAÇÃO DE MET UTILIZANDO O CATALISADOR $TiO_2/5\%B$.....	167
8.3. DADOS OBTIDOS DOS ESPECTROS DE MASSA DOS INTERMEDIÁRIOS FORMADOS NA DEGRADAÇÃO DE MET NA PRESENÇA DOS DIFERENTES AGENTES SEQUESTRANTES.....	169
8.4. PUBLICAÇÕES.....	173

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1:	Distribuição de água existente na terra. Fonte: (u.s. geological survey).....	21
FIGURA 2:	Classificação geral dos contaminantes encontrados no meio ambiente (KOT-WASIK et al., 2007).....	23
FIGURA 3:	Destino e transporte dos fármacos no ambiente (Adaptado de SANTOS et al., 2010).....	25
FIGURA 4:	Estrutura química geral dos β -bloqueadores.....	26
FIGURA 5:	Estrutura molecular do MET.....	27
FIGURA 6:	Número de publicações sobre POAs desde o ano de 1998 (fonte: http://www.sciencedirect.com/ , palavra-chave “advanced oxidation processes”), Data de pesquisa: 06/12/2015.....	30
FIGURA 7:	Classificação dos POAs (Adaptado de POYATOS et al., 2010).....	31
FIGURA 8:	Número de publicações sobre fotocatalise desde o ano de 1998 (fonte: http://www.sciencedirect.com/ , palavra-chave “photocatalysis”), Data de pesquisa: 06/12/2015.....	32
FIGURA 9:	Esquema representativo da partícula de um semicondutor na presença do poluente orgânico representado por “P”. (Adaptado de RAUF e ASHRAF, 2009; CHONG et al., 2010).....	34
FIGURA 10:	Número de publicações sobre TiO_2 desde o ano de 1998 (fonte: http://www.sciencedirect.com/ , palavra-chave “photocatalysis AND TiO_2 semiconductor”), Data de pesquisa: 06/12/2015.....	35
FIGURA 11:	Estrutura cristalinas do TiO_2 , (a) Anatase, (b) Rutila, (c) bruquita. (Retirado de PELAEZ et al., 2012).....	36
FIGURA 12:	Fluxograma do processo para a preparação de fotocatalisadores baseados em TiO_2 pelo método de sol-gel (AKPAN e HAMEED, 2010).....	37
FIGURA 13:	Síntese sol-gel de TiO_2 dopado com B.....	46
FIGURA 14:	A) Esquema Simplificado de um Microscópio Eletrônico de Varredura. Adaptado de (DEDAVID et al., 2007); B) Fotografia do equipamento utilizado.....	47
FIGURA 15:	A) Esquema Simplificado de um Microscópio Eletrônico de Transmissão. Adaptado de (REIMER, 1997); B) Fotografia do equipamento utilizado.....	48
FIGURA 16:	A) Esquema do funcionamento de um difratometro de raio X. Adaptado de (BLEICHER e SASAKI, 2000); B) Fotografia do equipamento utilizado.....	49
FIGURA 17:	Classificação das isotermas de Brunauer.....	51
FIGURA 18:	Equipamento utilizado TriStar 300 para medidas de BET.....	52
FIGURA 19:	Espectrofotômetro UV-Vis de reflectância difusa.....	53

FIGURA 20:	A) Esquema do funcionamento de um difratometro de raio X. Adaptado de (BLEICHER e SASAKI, 2000); B) Fotografia do equipamento utilizado.....	54
FIGURA 21:	Variação do Potencial Zeta de uma solução em função do pH.....	55
FIGURA 22:	Equipamento Malvern Nano ZS utilizado para as medidas de potencial zeta.....	56
FIGURA 23:	Instalação com simulador solar e reator tubular.....	56
FIGURA 24:	Difratogramas de raio X das amostras de TiO_2 puro e dopados com diferentes teores de boro.....	58
FIGURA 25:	Difratograma de Raios X refinados pelo método de Rietveld para a amostra de TiO_2 dopada com 5%B. Os padrões calculados e observados são representados, respectivamente, como linha vermelha e círculos pretos e o resíduo como linha azul.	60
FIGURA 26:	Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para os óxidos sintetizados.....	62
FIGURA 27:	Espectros de absorbância UV-Vis para os catalisadores. O gráfico interior mostra a absorbância em função da energia (eV) para o $\text{TiO}_2/5\%B$ com extrapolação da curva para a determinação do E_{bg}	63
FIGURA 28:	Imagens de MEV das amostras (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2 + 2\% B$, (c) $\text{TiO}_2 + 5\% B$, (d) $\text{TiO}_2 + 9\%$	65
FIGURA 29:	Imagens de MET e distribuição de tamanho de partículas para as amostras: (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2 + 2\% B$, (c) $\text{TiO}_2 + 5\% B$, (d) $\text{TiO}_2 + 9\%B$	66
FIGURA 30:	Espectros exploratórios de XPS do TiO_2 puro e das amostras dopadas com B.....	67
FIGURA 31:	Espectros de alta resolução do pico Ti 2p para as amostras: (A) TiO_2 puro, (B) $\text{TiO}_2 + 2\% B$, (C) $\text{TiO}_2 + 5\% B$, (D) $\text{TiO}_2 + 9\% B$	69
FIGURA 32:	Espectros de alta resolução do pico O1s para as amostras: (A) TiO_2 puro, (B) $\text{TiO}_2 + 2\% B$, (C) $\text{TiO}_2 + 5\% B$, (D) $\text{TiO}_2 + 9\% B$	71
FIGURA 33:	Espectros de alta resolução do pico B1s para as amostras: (A) TiO_2 puro, (B) $\text{TiO}_2 + 2\% B$, (C) $\text{TiO}_2 + 5\% B$, (D) $\text{TiO}_2 + 9\% B$	72
FIGURA 34:	Potential zeta versus pH para as amostras de TiO_2 puro e dopadas com B.....	73
FIGURA 35:	Curvas de degradação de MET por TiO_2 e TiO_2/B . $[\text{MET}]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0.4 \text{ g L}^{-1}$	75
FIGURA 36:	A) Ilustração do processo de decantação secundária da estação e B) Ilustração da coleta da amostra.....	81
FIGURA 37:	Sistema Oxitop® utilizado para as análises de DBO_5	86
FIGURA 38:	Bactérias marinhas luminiscentes <i>Vibrio Fischeri</i> (Fonte: http://www.ou.edu/cas/botany-micro/faculty/pictures/vibrio.jpg)...	86
FIGURA 39:	Efeito da concentração de $\text{TiO}_2/B(5\% \text{ m/m})$ na degradação de MET (50 mg L^{-1}) em soluções preparadas em (A) AP e (B) AS....	88

FIGURA 40:	Oxidação (DQO) e Minereralização (COT) para a degradação fotocatalítica de MET utilizando (A) 0,4 g L ⁻¹ de TiO ₂ /5%B com solução de MET preparado em AP e (B) 2,0 g L ⁻¹ de TiO ₂ /5%B com com solução de MET preparado em AS.....	91
FIGURA 41:	Evolução da biodegradabilidade de MET promovida por TiO ₂ dopado com 5% B. O gráfico interno compara a biodegradabilidade da solução inicial e após 180 minutos de tratamento para ambas as matrizes.....	92
FIGURA 42:	Evolução da toxicidade para MET promovida por TiO ₂ dopado com 5% B. O gráfico interno compara a redução da toxicidade após 180 minutos de tratamento para ambas as matrizes.....	93
FIGURA 43:	Proposta de caminho de degradação fotocatalítica de MET utilizando TiO ₂ dopado com 5%B.....	100
FIGURA 44:	Influência do oxigênio dissolvido na degradação fotocatalítica de MET. [MET] ₀ = 50 mg L ⁻¹ , [catalisador] = 0.4 g L ⁻¹	109
FIGURA 45:	Efeito da adição de BQ na degradação fotocatalítica de MET. [MET] ₀ = 50 mg L ⁻¹ , [catalisador] = 0.4 g L ⁻¹	111
FIGURA 46:	Efeito do álcool <i>t</i> -BuOH na degradação fotocatalítica de MET. [MET] ₀ = 50 mg L ⁻¹ , [catalisador] = 0,4 g L ⁻¹	114
FIGURA 47:	Efeito da adição de AcF na degradação fotocatalítica de MET. [MET] ₀ = 50 mg L ⁻¹ , [catalisador] = 0,4 g L ⁻¹	116
FIGURA 48:	Proposta de caminho de degradação fotocatalítica de MET utilizando TiO ₂ /5%B em solução aquosa saturada com ar.....	130
FIGURA 49:	Proposta de caminho de degradação fotocatalítica de MET utilizando TiO ₂ /5%B na presença de predominância de radicais HO [•] e lacunas.....	132
FIGURA 50:	Proposta de caminho de degradação fotocatalítica de MET utilizando TiO ₂ /5%B com contribuição predominante dos radicais O ₂ ^{•-} e h _{BV} ⁺	135
FIGURA 51:	Proposta de caminho de degradação fotocatalítica de MET utilizando TiO ₂ /5%B com contribuição predominante dos radicais O ₂ ^{•-}	137
FIGURA 52:	Comparação de diferentes propostas de caminhos de degradação fotocatalítica de MET utilizando TiO ₂ /5%B na ausência e presença dos diferentes sequestrantes específicos de radicais.....	139
FIGURA 53:	Taxa de degradação de o-NB produzido pela fotólise (lâmpada de Xenon 1000 W).....	166
FIGURA 54:	Espectros de massas dos subprodutos da degradação fotocatalítica de MET utilizando TiO ₂ dopado com 5%B obtidos após 90 e 180 minutos de irradiação.....	167

LISTA DE TABELAS

TABELA 1:	Fármacos mais comuns detectados em águas residuais (KLAVARIOTI et al., 2009).....	25
TABELA 2:	Tamanho do Cristal da fase anatase e proporções das fases cristalinas para os catalisadores.....	59
TABELA 3:	Parâmetros de célula unitária refinado para as três fases apresenta em TiO ₂ /B (5% m/m).	61
TABELA 4:	Parâmetros estruturais dos catalisadores analisados por isotermas de adsorção de N ₂	62
TABELA 5:	Valores de E _{bg} para os fotocatalisadores.....	64
TABELA 6:	Valores dos diâmetros médios (D _m) estimados das partículas dos fotocatalisadores.....	67
TABELA 7:	Energias de ligação (eV) e contribuição dos espectros de alta resolução do Ti2p para os diferentes catalisadores.....	70
TABELA 8:	Porcentagem atômica, obtida por XPS do Boro presente no TiO ₂	72
TABELA 9:	Parâmetros físico-químicos do efluente.....	82
TABELA 10:	Valores de constante cinética (k) para remoção de MET utilizando TiO ₂ dopado com 5% B em AP e AS.....	90
TABELA 11:	Intermediários detectados para a degradação fotocatalítica de MET por TiO ₂ dopado com 5%B (m/m).....	97
TABELA 12:	Características dos catalisadores (OHNO et al., 2001; GUMY et al., 2006).....	106
TABELA 13:	Valores de % de remoção de MET e constante cinética (k) com diferentes catalisadores na presença e ausência de borbulhamento de ar.....	109
TABELA 14:	Valores de % de remoção de MET e constante cinética (k) com diferentes catalisadores na presença e ausência da BQ.....	112
TABELA 15:	Valores de % de remoção de MET e constante cinética (k) com diferentes catalisadores na presença e ausência do álcool <i>t</i> -BuOH.	114
TABELA 16:	Valores de % de remoção de MET e constante cinética (k) com diferentes catalisadores na presença e ausência de AcF, como sequestrante.....	116
TABELA 17:	Porcentagem de inibição devido aos agentes sequestradores e a taxa de contribuição de cada espécie ativa durante a degradação fotocatalítica de MET para os diferentes catalisadores.....	118
TABELA 18:	Intermediários detectados para a degradação fotocatalítica de MET por TiO ₂ /5%B na presença de diferentes agentes sequestrantes de espécies ativas.....	120
TABELA 19:	Informações obtidas referentes aos dos intermediários formados na degradação de MET utilizando TiO ₂ /5%B na presença de oxigênio.....	169
TABELA 20:	Informações obtidas dos intermediários formados na degradação de MET utilizando TiO ₂ /5%B na presença de BQ.....	170

TABELA 21:	Informações obtidas dos intermediários formados na degradação de MET utilizando $\text{TiO}_2/5\% \text{B}$ na presença de <i>t</i> -BuOH.....	171
TABELA 22:	Informações obtidas dos intermediários formados na degradação de MET utilizando $\text{TiO}_2/5\% \text{B}$ na presença de AcF.....	172

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIATÓES

AcF: Ácido fórmico

AP: Água ultrapura

AS: Água de uma estação de tratamento secundário

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BQ: *p*-Benzoquinona

CE: Contaminante emergente

CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT: Carbono Orgânico Total

DBO_5 : Demanda Bioquímica de Oxigênio

DRX: Difração de Raios X

DQO: Demanda Química de Oxigênio

E_{bg} : Energia de bandgap

$\text{EC}_{50,15\text{min}}$: Concentração da amostra que causa 50% de inibição do metabolismo da bactéria

ETEs: Estações de Tratamento de Esgotos

$\text{HO}^\bullet$: Radical Hidroxila

$\text{HO}_2^\bullet$: Radical Hidroperoxila

h_{BV}^+ : lacuna

k: Constante cinética de pseudo-primeira ordem

m/z: Relação massa-carga

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

$\text{MET}_{\text{carac}}$: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MET: Metoprolol

$\text{O}_2^{\bullet-}$: Radical superóxido

t-BuOH: Álcool terc-butanol

XPS: Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

RESUMO

CAVALCANTE, R. P. **Síntese e Caracterização de TiO₂ dopado com Boro e sua Aplicação para a Fotodegradação do β -Bloqueador Metoprolol**. 2015. 175f. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande – MS.

Fotocatalisadores de TiO₂ puro e dopado com boro foram sintetizados pelo método sol-gel. Ácido bórico foi usado como fonte de boro e tetraisopropóxido de titânio como precursor de TiO₂. As proporções nominais de boro/titânio utilizados foram de 0 a 9% m/m. Os óxidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e MET_{carac}), espectros de absorção UV-visível, área superficial específica BET, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (XPS) e potencial Zeta. Os β -bloqueadores são considerados contaminantes emergentes porque eles são frequentemente detectados no ambiente. Entre estes β -bloqueadores, o Metoprolol (MET) é um dos mais comumente utilizados para o tratamento de uma variedade de doenças cardiovasculares. Consequentemente, há um interesse crescente em processos confiáveis para a remoção destes poluentes. Neste contexto, a reatividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados foi avaliada pela fotodegradação do MET utilizando um simulador solar com uma lâmpada de Xenônio (fluxo de fótons de $2,99 \times 10^{-6}$ Einstein s⁻¹) como fonte de irradiação. Os resultados mostraram que o TiO₂ dopado com 5% B exibiram maior fotodegradação (70% de remoção de MET) do que o TiO₂ puro (48% de remoção de MET) em 180 min de experimento. Alguns fatores foram responsáveis pelo desempenho fotocatalítico do TiO₂ dopado com B, que incluem a área superficial elevada, a estrutura mesoporosa, estrutura cristalina anatase-rutilo, formação de Ti(III), a introdução de boro como uma espécie B-O-Ti, e uniformidade no tamanho e na superfície das partículas. Investigou-se o efeito da concentração do catalisador dopado com 5% B na remoção de MET em água ultrapura (AP) e água de uma estação de tratamento secundário (AS) de um efluente municipal. Os parâmetros analisados foram, a remoção de MET, carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) e toxicidade aguda. A concentração do fotocatalisador ótima foi determinada em ambas as matrizes. Após 180 minutos de irradiação, 70% e 45% de MET foram removidos utilizando 0,4 g L⁻¹ do catalisador em AP e 2,0 g L⁻¹ do catalisador em AS, respectivamente. Uma melhora significativa da biodegradabilidade (DBO₅/DQO) também foi atingida. A ecotoxicidade aguda foi reduzida quando MET foi degradado e nenhum produto tóxico foi formado no final do processo. Vários intermediários formados durante a remoção de MET foram identificados e um possível caminho de degradação foi proposto para MET utilizando o fotocatalisador TiO₂/5%B. A fotocatalise com TiO₂ dopado com B pode ser considerada como uma alternativa interessante para a degradação de MET, levando a alta remoção e potencial de utilização de energia solar, assim minimizando os custos de funcionamento. Adicionalmente, a contribuição das principais espécies ativas para a degradação fotocatalítica de MET foi examinada por meio de diferentes agentes sequestrantes específicos. De acordo com isto, comparou-se também o efeito dos diferentes tipos de catalisadores: TiO₂ puro e dopado com 5% B pelo processo sol-gel; TiO₂ P25 da Evonik, antiga Degussa; TiO₂ PC500 CristalACTiV™, sobre o mecanismo de degradação fotocatalítica do MET. Com o intuito de capturar as espécies ativas durante as reações fotocatalíticas, ácido fórmico (AcF) terc-butanol (*t*-BuOH),

oxigênio (saturação com ar) ou *p*-benzoquinona (BQ) foram adicionados a solução de MET contendo o catalisador. A degradação de MET por fotocatalise é explicada, principalmente, pela participação dos radicais $\text{HO}^\bullet$ e, em menor medida, pela contribuição dos radicais superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e as lacunas (h_{BV}^+) nos sistemas utilizando TiO_2 P25, $\text{TiO}_2/5\%\text{B}$ SG e TiO_2 PC500. No entanto, no sistema utilizando o catalisador TiO_2 SG não observou a participação dos radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$. Oxigênio desempenha um papel fundamental no incremento da taxa de degradação de MET. A relação entre os intermediários formados durante a degradação fotocatalítica e as espécies ativas foi discutida utilizando a análise qualitativa dos intermediários e os caminhos de degradação na presença e/ou ausência dos agentes sequestrantes. Durante o processo de decomposição fotocatalítica de MET, vários subprodutos são produzidos ao longo do tempo de reação com os diferentes agentes sequestrantes. Os radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ atacam preferencialmente os anéis aromáticos que podem sofrer reações de clivagem. Os radicais $\text{HO}^\bullet$ levam a formação de compostos mono-, di-, tri- e tetra-hidroxilados e seus derivados. Diferentes intermediários do lado etanolamina também foram identificados, provavelmente devido à perda do grupo hidroxila e a perda da porção isopropílica e/ou a oxidação do grupo hidroxila. O ataque por h_{BV}^+ levam a formação de produtos resultantes de dimerização da molécula de MET. Possíveis caminhos de degradação foram propostos utilizando o catalisador $\text{TiO}_2/5\%\text{B}$ para cada espécie ativa analisada.

Palavras-chaves: Fotocatálise, Método sol-gel, $\text{TiO}_2\text{-B}$, Matéria Orgânica, Biodegradabilidade, Agentes Sequestrantes de Radicais.

ABSTRACT

CAVALCANTE, R. P. **Synthesis and Characterization of B-doped TiO₂ and their application for the Photodegradation of the β -Blocker Metoprolol.** 2015. 175p. Doctoral Thesis – Ph.D. Program in Chemistry, Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande – MS.

Pure and B-doped TiO₂ photocatalysts were synthesized by sol–gel method. Boric acid was used as boron source and titanium tetra-isopropoxide as TiO₂ precursor. Nominal boron/titania proportions were in the range 0–9% (w/w). The powder was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), UV–vis absorption spectra, BET specific surface area, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and zeta potential. The β -blockers are considered emerging contaminants because they are frequently detected in the environment. Among these β -blockers, the Metoprolol (MET) is one of the most commonly used for the treatment of variety of cardiovascular diseases, consequently an increasing interest in reliable processes for pollutant removal. In this context, the photocatalytic reactivity of the synthesized catalysts was evaluated by its use in metoprolol (MET) photodegradation using a solar simulator with xenon lamp (photon flux of 2.99×10^{-6} Einstein s⁻¹) as irradiation source. Results showed that the 5% (w/w) B-doped TiO₂ exhibited greater photodegradation (70% MET removal) than pure TiO₂ (48% MET removal). Some factors were responsible for the photocatalytic performance of B-doped TiO₂ which include the high surface area, mesoporous structure, anatase–rutile crystalline structure, formation of Ti(III), introduction of boron as a B–O–Ti species and uniformity in particles surface size. Investigated the effectiveness of the concentration of the catalyst doped with 5% B on the removal of MET in ultrapure water (UW) and municipal secondary effluent (SE). The analyzed parameters were MET removal, total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD₅) and acute toxicity (Microtox®). The optimal photocatalyst concentration was determined in both matrices. After 180 min of irradiation, 70% and 45% of MET were removed using 0.4 g L⁻¹ catalyst in UW and 2.0 g L⁻¹ catalyst in SE, respectively. A substantial improvement of biodegradability (BOD₅/COD) was also achieved. The acute eco-toxicity decreased when MET was degraded and no toxic products were formed at the end of the process. Several reaction intermediates generated during the MET removal were identified and a possible degradation pathway was proposed for the TiO₂/5%B(w/w) reaction. Photocatalysis with B-doped TiO₂ can be considered as an interesting MET degradation alternative, leading to higher removals and potential to use solar energy, thus, minimizing the operating costs. Additionally, the contribution of the main active species to the photocatalytic degradation of MET was examined by using different specific scavengers. According to this, we also compared the effect of different types of TiO₂ catalyst: TiO₂ Pure and 5% B-doped TiO₂ synthesized by sol-gel method; P25 supplied by Degussa (now Evonik) and CristalACTiV™ PC500 on the mechanism of photocatalytic degradation of MET. In order to capture reactive species during the photocatalytic reactions, formic acid (AcF), *tert*-butanol (*t*-BuOH) oxygen (air saturation) or *p*-benzoquinone (BQ) were added to the MET solutions containing catalyst. The MET degradation by photocatalysis is mainly explained by the participation of HO• radicals and to a lesser extent by the contribution of O₂•- radicals and h_{BV}⁺ in systems using TiO₂ P25, TiO₂/5%B SG e TiO₂ PC500. However, the

system using the catalyst TiO_2 SG not observed contribution of $\text{O}_2^{\bullet-}$ radicals. Oxygen seems to play an important role during the observed degradation of MET. The relation between the intermediates formed during the photocatalytic degradation and species actives was discussed using the qualitative analysis of the intermediates and degradation pathway in the presence and/or absence of scavengers. During the photocatalytic process of MET decomposition, several by-products are produced along the reaction time using scavengers different. The $\text{O}_2^{\bullet-}$ radicals attack preferentially aromatic rings which undergo ring-opening reactions. The $\text{HO}^{\bullet}$ radicals lead to the formation of mono-, di-, tri-, and tetra-hydroxylated and its derivatives. Different intermediates of the ethanolamine side were also identified probably due to the loss of the hydroxyl group and the loss of isopropyl moiety and/or the oxidation of the hydroxyl group. The $h\nu_B^+$ attack leads to formation of products resulting from the dimerization of the MET molecule. One possible degradation pathway was proposed using the $\text{TiO}_2/5\%\text{B(w/w)}$ catalyst for each active species.

Keywords: Photocatalysis, Sol–gel method, TiO_2 -B, Organic matter, Biodegradability, Scavengers.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

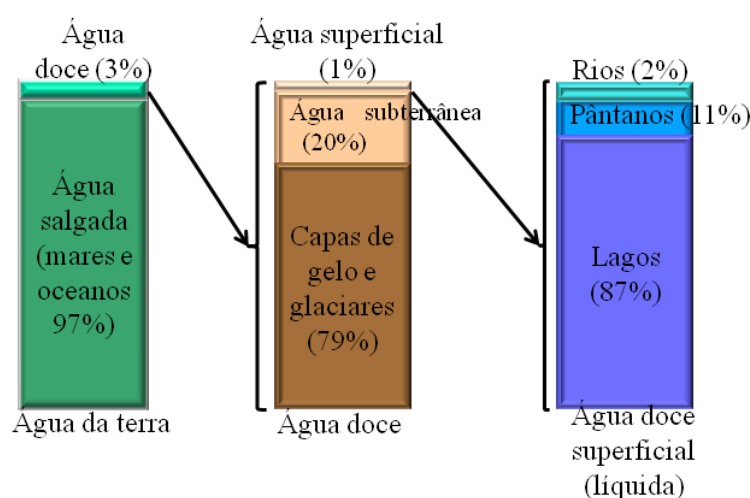
1. INTRODUÇÃO

1.1 CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS

A água é uma das substâncias mais comuns em nosso planeta. Todos os seres vivos dependem da água para sua existência, seja na forma de precipitações fluindo pela superfície ou no subsolo.

Cerca de 70% da superfície da terra é recoberta por água em estado líquido. Do total desse volume, 97% é água salgada (mares e oceanos). Assim somente 3% da água do planeta é doce. Desta pequena quantidade, somente 1% é de fácil acesso ao ser humano (<http://water.usgs.gov/edu/watercyclefreshstorage.html>). A Figura 1 mostra esta distribuição de água existente na terra. Entende-se que apesar de habitar em um “Planeta Azul”, a água não é um bem tão abundante como parece à primeira vista.

FIGURA 1: Distribuição de água existente na terra. Fonte: (u.s. geological survey).



Apesar da expectativa de que as fontes de água no mundo sejam suficientes para abastecer a população global de nove bilhões de pessoas em 2050, o contínuo consumo excessivo e o impacto das alterações climáticas estão diminuindo a sua disponibilidade no planeta. De acordo com a UNESCO, o planeta irá enfrentar um déficit de 40% no abastecimento de água em 2030, a menos que a sociedade melhore “drasticamente” o gerenciamento do abastecimento de água. A demanda por água deve disparar em 55% em 2050, enquanto 20% das águas subterrâneas do planeta já estão superexploradas (<http://nacoesunidas.org/demanda-por-agua->

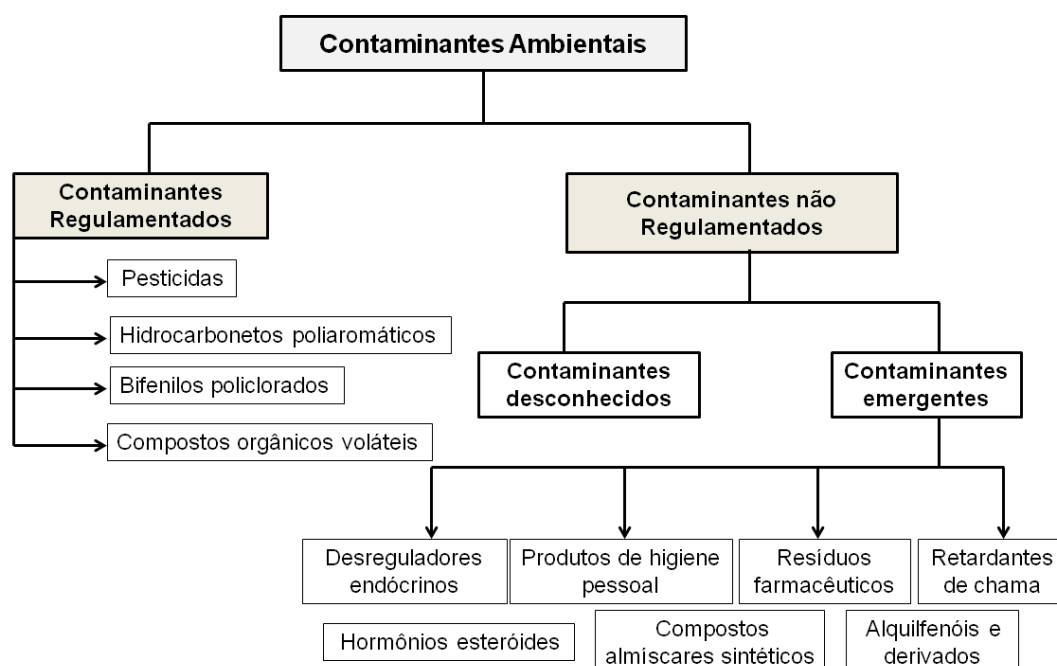
disparara-55-entre-a-populacao-mundial-em-2050-alerta-fao/), como resultado das atividades industriais e crescimento populacional (GOZZI et al., 2012).

Estima-se que quase 750 milhões de pessoas, sobretudo as mais pobres e vulneráveis, não tem acesso à água potável. Para se ter uma ideia, a cada ano morrem mais pessoas relacionadas ao uso de águas contaminadas do que em guerras. Para as crianças, a falta de acesso à água potável pode ser trágica. Em média, quase mil crianças morrem todos os dias em consequência de doenças diarréicas associadas à água imprópria para o consumo, saneamento deficiente ou falta de higiene (<http://nacoesunidas.org/quase-750-milhoes-de-pessoas-ainda-nao-tem-acesso-a-agua-potavel-adequada-alerta-unicef/>). Neste contexto, um dos problemas mais graves que afetam a população em todo o mundo é a poluição hídrica (MALATO et al., 2009).

Um dos principais grupos de contaminantes responsáveis pela poluição hídrica são os contaminantes emergentes (CE), ou seja, substâncias químicas de origem natural ou sintéticas potencialmente tóxicas que tem o potencial de atingir o meio ambiente, principalmente compartimentos de água, causando efeitos adversos sobre o ecossistema e a saúde humana. São exemplos de CE os pesticidas, produtos farmacêuticos, desreguladores endócrinos, plastificantes, produtos de higiene pessoal, retardantes de chama, aditivos industriais, entre outros (ROBERT e MALATO, 2002; KLAUVARIOTI et al., 2009; OLLER et al., 2011). A Figura 2 mostra uma classificação geral dos contaminantes específicos presentes no meio ambiente (KOT-WASIK et al., 2007).

Estes contaminantes são diretamente despejados no ambiente aquático, através de várias fontes, tais como, as indústrias farmacêuticas, os efluentes hospitalares, a agricultura. Nas estações de tratamento de esgotos (ETEs), estes compostos não são completamente removidos. Assim seu destino é o meio ambiente, especialmente os compartimentos de água (KÜMMERER, 2009; OLLER et al., 2011).

FIGURA 2: Classificação geral dos contaminantes encontrados no meio ambiente (KOT-WASIK et al., 2007):



1.1.1. CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POR FÁRMACOS

Entre os diversos tipos de contaminantes gerados pela atividade humana destaca-se os resíduos de serviços de saúde, ou seja, os restos provenientes de todo tipo de operações e atividades oriundas da prestação de assistência médica, sanitária, farmacêuticas, enfermagens, odontológicas, análises clínicas e áreas de atuações congêneres (KAJITVICHYANUKUL e SUNTRONVIPART, 2006; VERLICCHI et al., 2010).

No Brasil, devido à falta de uma política que discipline a questão dos resíduos sólidos no país, órgãos como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA e o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA têm assumido o papel de orientar, definir regras e regular a conduta dos diferentes agentes que geram resíduos de serviços de saúde.

Dentre os vários pontos importantes das resoluções da ANVISA (RDC nº 306, de 7 de dezembro de 2004) e do CONAMA (Resolução nº 358, de 29 de abril de 2005) destacam-se: a responsabilidade dos geradores pelo gerenciamento dos resíduos até a disposição final. Essa resolução regulamenta os procedimentos para os resíduos gerados no meio hospitalar quanto aos riscos, como potenciais

poluidores do meio ambiente e, portanto prejudiciais à saúde pública. Nesta resolução, os resíduos são classificados segundo suas características biológicas, físicas, químicas, estado da matéria e origem, em diferentes grupos (A, B, C, D e E). Dentre estes, o Grupo B é o que contém substâncias químicas que podem apresentar riscos à saúde pública ou ao meio ambiente, destacando-se os resíduos de fármacos.

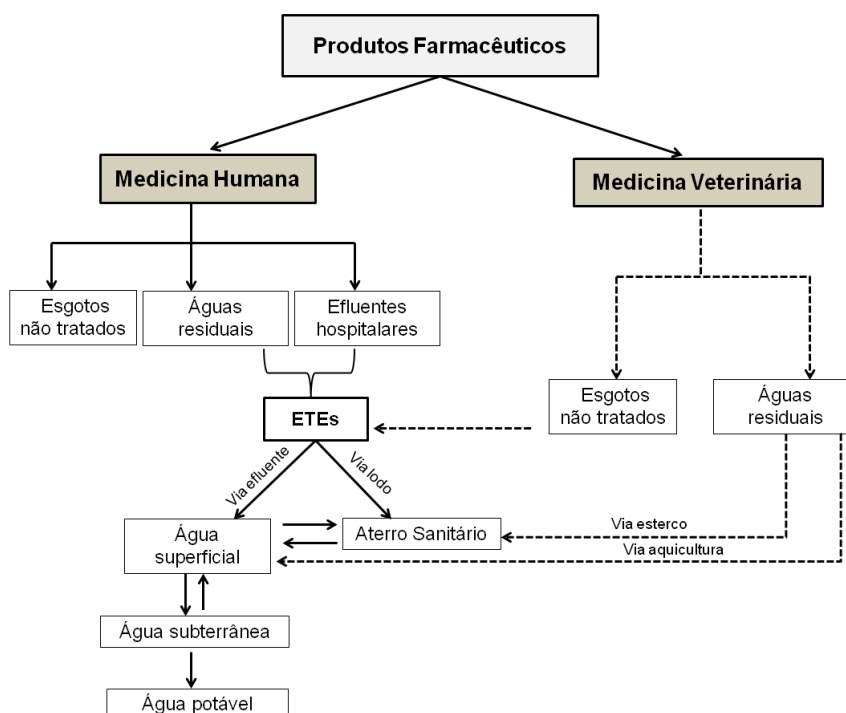
Os fármacos são produtos químicos naturais ou sintéticos que se encontra nos medicamentos, responsável pelo efeito terapêutico, com prescrição humana e veterinária (<http://www.anvisa.gov.br/hotsite/genericos/profissionais/conceitos.htm>).

O uso intensivo de produtos farmacêuticos, embora benéfico para a saúde humana, tem atraído muita atenção da comunidade científica uma vez que no ambiente estes compostos podem apresentar efeitos indesejados na flora, fauna e nos seres humanos (REYES et al., 2006). Alguns dos efeitos adversos para a saúde provocados por poluentes de origem farmacêutica incluem a toxicidade em meio aquático, o desenvolvimento a resistência de bactérias patogênicas, genotoxicidade e desregulação endócrina (YANG et al., 2008).

Estes compostos alcançam vias fluviais por várias fontes, tais como indústrias farmacêuticas, efluentes hospitalares, descarte doméstico, excreção dos humanos e animais, e tratamento inadequado dos efluentes (YANG et al., 2008).

As ETEs equipadas com o processo de lodo ativado, osmose reversa ou processo biológico podem efetivamente realizar remoção de carbono e nitrogênio, e diminuir a carga microbiana do efluente. Porém, estes métodos convencionais não foram especificamente designados para a remoção eficiente dos compostos persistentes, tais como os fármacos e pesticidas. Como resultado, retornam para as águas superficiais (rios, lagos, estuários, entre outros) e, eventualmente, para as águas subterrâneas em concentração de ng L^{-1} para $\mu\text{g L}^{-1}$ (ABELLÁN et al., 2009; IOANNOU et al., 2011; GONZÁLEZ et al., 2008). A Figura 3 mostra um esquema do possível caminho dos fármacos no meio ambiente.

FIGURA 3: Destino e transporte dos fármacos no ambiente (Adaptado de SANTOS et al., 2010).



A Tabela 1 mostra a classificação de acordo com a atividade terapêutica dos grupos de fármacos que são mais comumente encontrados no meio ambiente.

TABELA 1: Fármacos mais comuns detectados em águas residuais (adaptado de KLAUVARIOTI et al., 2009).

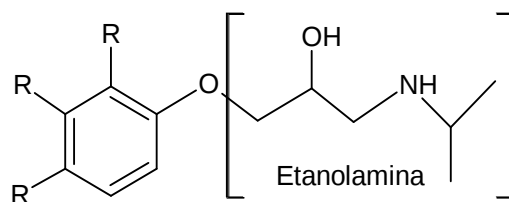
Uso terapêutico		Tipo e nome do fármaco
Antibióticos		- Sulfonamidas: sulfametoxazol; - Fluoroquinolonas: Ofloxacina, Ciprofloxacina; - Bacteriostáticos: Trimetoprima - Grupo da penicilina: Penicilina G
Analgésicos/ Antipiréticos	Analgésicos/Antipiréticos Anti-inflamatórios não esteroides (AINEs)	Acetaminofeno, Diclofenaco, Naproxeno, Ibuprofeno, Cetoprofeno, Carbamazepina
Fármacos para o sistema nervoso	Antiepilépticos/Estimulantes	Cafeína
Cardiovasculares	B-Bloqueadores Redutores de colesterol e triglicerídeos	- Propanolol, Metoprolol, Atenolol - Ácido clofibríco, Gemfibrozil, Bezafibrato
Tratamentos endócrinos	Hormônios esteróides	Etinilestradiol, Estrona, Estradiol, Estrilol
compostos de apoio de diagnóstico	Meios de Contraste de raio-X Iodado	Iopromida; iomeprol

1.1.1.1. β -BLOQUEADORES: INFORMAÇÕES GERAIS E OCORRÊNCIA NO MEIO AMBIENTE

Um das principais classes de fármacos que são identificados como contaminantes emergentes são a dos β -bloqueadores (WILDE et al., 2014). Estes compostos são um grupo de fármacos altamente consumidos em todo o mundo. É utilizado para o tratamento de diversas doenças cardiovasculares, tais como: hipertensão, doença arterial coronariana e arritmias (ABRAMOVIĆ et al., 2011; RUBIROLA et al., 2014).

As estruturas químicas dos β -bloqueadores possuem dois grupos funcionais comuns, o anel aromático e uma etanolamina (na maioria dos casos etanolamina n-isopropil) de cadeia lateral que se liga ao anel aromático por uma ligação éter (Figura 4). Apesar dos β -bloqueadores possuírem estruturas análogas, os diferentes substituintes no anel aromático levam a diferentes farmacocinéticas e um modo de ação alternativo (WILDE et al., 2014). Os β -bloqueadores mais utilizados são Atenolol (ATE), Propranolol (PRO) e Metoprolol (MET). Eles são bases fracas com uma constante de acidez (pK_a) de cerca de 9,6, com protonação que ocorre em pH ambiente ($pH = 6,0$ a $8,0$), e são moderadamente hidrofóbicos (WILDE et al., 2014).

FIGURA 4: Estrutura química geral dos β -bloqueadores.



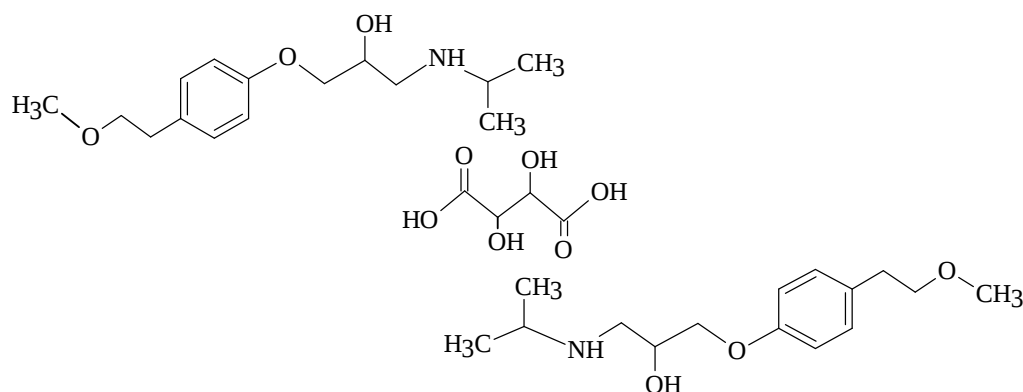
Os β -bloqueadores são amplamente utilizados, não só em hospitais, mas também em usos domésticos no tratamento diário dos pacientes. Além disso, estes compostos são considerados como sendo "pseudo-persistente", com efeitos adversos desconhecidos resultantes da exposição em longo prazo (WILDE et al., 2014). Estudos demonstram que os processos de tratamento de águas convencionais, são ineficazes na eliminação destes compostos (PAXEUS, 2004; WESTERHOFF et al., 2005; HUERTA-FONTELA et al., 2011). De acordo com PAXEUS, 2004 somente 10% de ATE e MET são removidos por processos convencionais utilizando lodo ativado. Consequentemente, devido à baixa remoção

são detectados em ETes, em efluentes hospitalares, e em águas superficiais em concentrações na ordem de ng L^{-1} para $\mu\text{g L}^{-1}$ (ROMERO et al., 2013; WILDE et al., 2014).

1.1.1.1.1. METOPROLOL (MET)

Metoprolol pode se apresentar sob as formas dos ésteres succinato, tartarato e fumarato. O tartarato de metoprolol (MET {1-[4-(2-metoxietil)fenoxi]-3-(propano-2-ilamino)-tartarato de propan-2-ol (2:1)} (Figura 5) é um dos β -bloqueadores mais comumente utilizados (ABRAMOVIĆ et al., 2011; WILDE et al., 2014; ROMERO et al., 2015) e é disponível sob as formas de comprimidos, para administração oral, e solução injetável, para administração intravenosa.

FIGURA 5: Estrutura molecular do MET.



Este fármaco é caracterizado por uma utilização crescente nos últimos anos. Estudos realizados por ALDER et al., 2010 mostra que o uso de MET aumentou por um fator de 4 nos últimos anos. Por exemplo, nos Estados Unidos os β -bloqueadores estão entre os 200 fármacos mais prescritos, com MET em segundo lugar (SCHEURER et al., 2010), e como consequência sua presença em efluentes aquosos também aumentou e continuará aumentando (ALDER et al., 2010; RIVAS et al., 2010). Pesquisadores, tais como PIRAM et al., 2008 e LIU et al., 2009, demonstram que MET apresenta lenta fototransformação direta e/ou hidrólise.

A sua presença foi detectada em efluentes de ETes em concentrações em torno de 730 ng L^{-1} (MAURER et al., 2007), efluentes hospitalares em concentrações de $417\text{-}2232 \text{ ng L}^{-1}$ (THOMAS et al., 2007) e em águas superficiais em concentrações

de 2200 ng L⁻¹ (OWEN et al., 2007). MET está entre os 20 fármaco mais comum encontrados nas águas da Europa (HUGHES et al., 2013; RUBIROLA et al., 2014).

Devido à sua alta ocorrência e impacto potencial, MET deve ser removido das águas antes da sua descarga e/ou reutilização, assim, tratamentos alternativos devem ser testados. Neste contexto várias tecnologias avançadas têm sido recentemente utilizadas como tratamento de efluentes e de inúmeros compostos orgânicos. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm merecido destaque, apresentando resultados satisfatórios para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos altamente tóxicos, incluindo os fármacos, visto que os processos biológicos não podem ser aplicáveis com sucesso para remoção destes compostos emergentes (KLAVARIOTI et al., 2009; MALATO et al., 2009; MÉNDEZ-ARRIAGA, 2010).

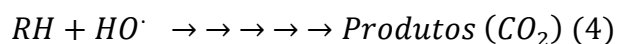
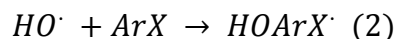
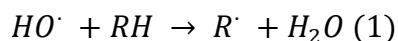
1.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Os POAs são métodos eficientes para a destruição de uma extensa variedade de compostos orgânicos em água, solo e ar, que são resistentes aos métodos convencionais. POAs são baseados em processos físico-químicos que produzem poderosas espécies oxidantes, tais como (primeiramente, mas não exclusivamente) os radicais hidroxila (HO[•]), que são capazes de degradar praticamente todas as substâncias orgânicas presente nos efluentes e compartimentos de água. São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independente da presença de outros. Este radical pode ser gerado por reação fotoquímica (por exemplo, pela utilização de um catalisador apropriado e/ou luz ultravioleta) ou por outras formas de energia (incluindo a luz solar), sendo altamente eficaz para a oxidação de emergentes contaminantes, transformando-os em produtos inofensivos (menos tóxicos e mais biodegradáveis) (LEGRINI et al., 1993; DOMÈNECH et al. 2001; GOGATE e PANDIT, 2004; SONNTAG, 2008; MATILAINEN e SILLANPÄÄ, 2010).

O radical HO[•] tem um alto potencial padrão de redução de cerca de 2,8 V, o qual é maior do que os outros oxidantes convencionais, com exceção ao flúor, tornando-o extremamente eficaz na oxidação de uma grande variedade de compostos orgânicos com constantes de velocidade geralmente na ordem de 10⁶-

$10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (LEGRINI et al., 1993; ANDREOZZI et al., 1999; HOMEM e SANTOS, 2011).

As principais vias de reação do radical $\text{HO}^\bullet$ com compostos orgânicos incluem: (i) a abstração de hidrogênio a partir de carbono alifático (Equação 1), (ii) adição de radicais $\text{HO}^\bullet$ em duplas ligações e anéis aromáticos (Equação 2) e (iii) a transferência de elétrons (Equação 3). Essas reações produzem radicais orgânicos, levando a reações intermediárias, e finalmente, à formação de dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (Equação 4) (LEGRINI et al., 1993; MATILAINEN e SILLANPÄÄ, 2010; MACHULEK et al, 2012).

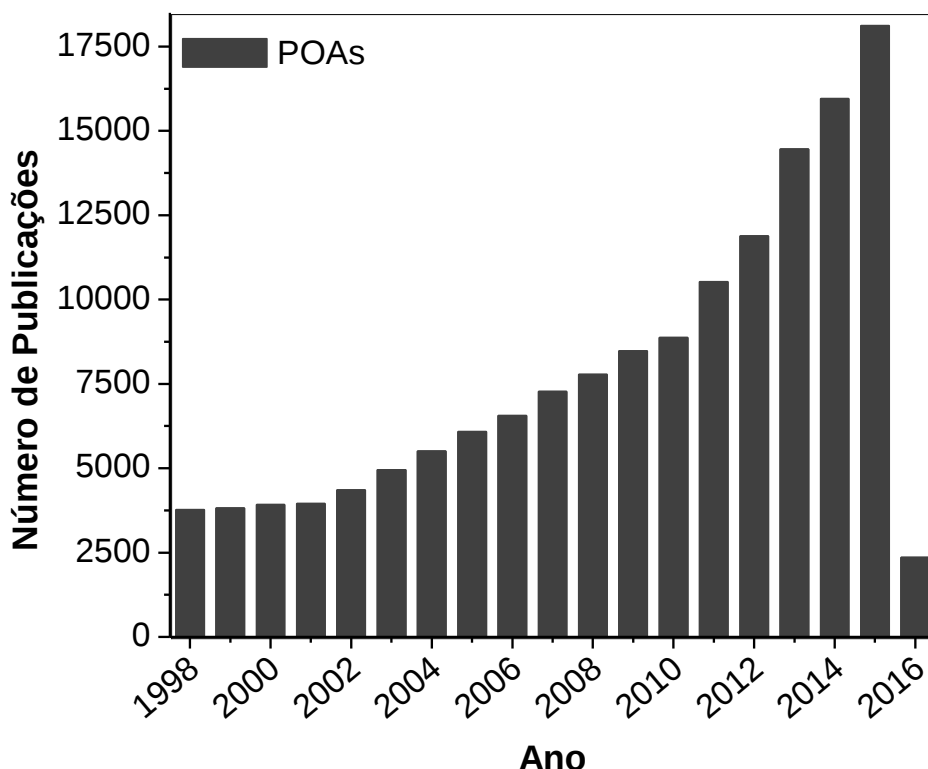


O tratamento de águas superficiais e residuais são as áreas mais comuns para a pesquisa relacionada com POAs. Entretanto, estes métodos também possuem outras aplicações diversas, tais como o tratamento das águas subterrâneas, descontaminação de solos, lodos acondicionadas no tratamento de esgotos municipais, produção de água ultrapura, tratamento de compostos orgânicos voláteis e controle de odor (ASHFAQ e KHATOON, 2014).

Entre as principais vantagens dos POAs, em relação aos outros processos de remediação pode-se destacar: (i) a capacidade de destruição do poluente e não somente a transferência de fase; (ii) a grande capacidade de oxidação de compostos recalcitrantes e não biodegradáveis; (iii) a operação em temperatura ambiente e possibilidade de utilização da luz solar, o que pode resultar em uma economia de custos consideráveis, especialmente para aplicações em grande escala; (iv) a possibilidade de uso combinado com outros processos de tratamento (pré ou pós-tratamento); (v) as altas velocidades de reação, normalmente minutos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; KLAVARIOTI et al., 2009; PETROVIC et al., 2011).

As publicações referentes aos POAs aumentaram continuamente ao longo dos últimos anos ultrapassando um total de mais de 15.900 publicações em 2014. A Figura 6 mostra a evolução do número de publicações por ano.

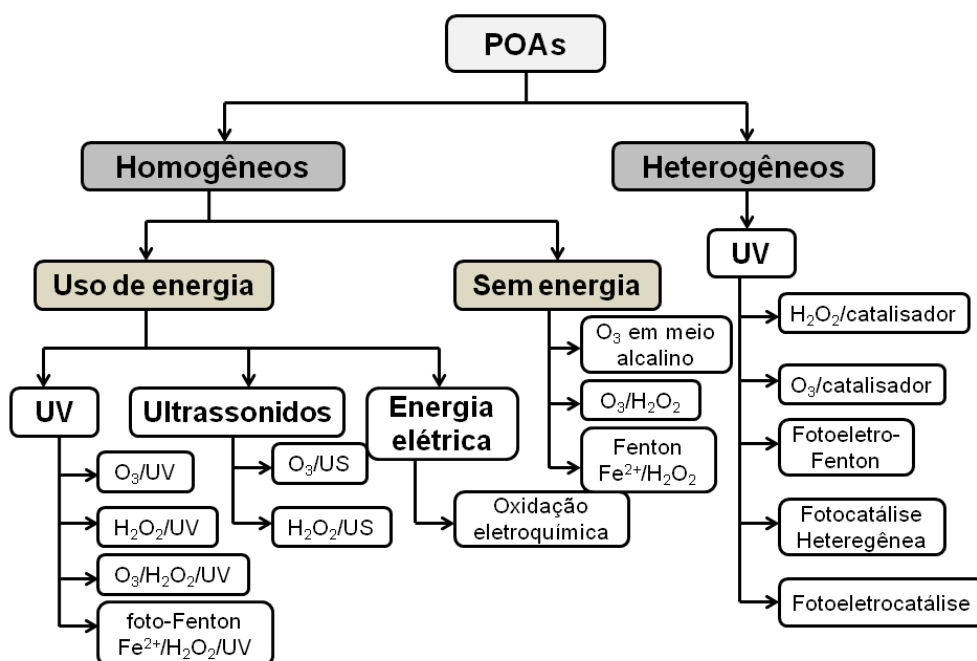
FIGURA 6: Número de publicações sobre POAs desde o ano de 1998 (fonte: <http://www.sciencedirect.com/>, palavra-chave “advanced oxidation processes”), Data da pesquisa: 06/12/2015.



A versatilidade dos POAs também é favorecida pela existência de várias vias para produção dos radicais $\text{HO}^\bullet$, o que permite uma alta capacidade de adaptação a qualquer problema específico de recuperação ambiental (ANDREOZZI et al., 1999). Dependendo da maneira que os radicais são gerados, POAs são classificados em duas classes principais: heterogêneos e homogêneos, ambos com uso ou não de radiação UV (HUANG et al., 1993). A Figura 7 mostra esta classificação, com os principais tipos de POAs que incluem a reação de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe(II)}$) (PIGNATELLO et al., 2006; PONTES et al., 2010; OTURAN et al., 2011), foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2\text{-[Fe(II)/Fe(III)]/UV}$) (MACHULEK et al., 2007; MACHULEK et al., 2009; CAVALCANTE et al., 2013; DE LUCA et al., 2014; DE LUCA et al., 2015), O_3 (DANTAS et al., 2007; DANTAS et al., 2008) $\text{O}_3\text{/UV}$ (RAO e CHU, 2009; RAO e CHU, 2010), $\text{O}_3\text{/H}_2\text{O}_2$ (MANIERO et al., 2008; CHELME-AYALA et al., 2011),

UV/H₂O₂ (JUSTO et al., 2013; SOUZA et al., 2014) e processos heterogêneos baseados em TiO₂, como semicondutor (DE LA CRUZ et al., 2013a; ROMERO et al., 2011; RAMOS et al., 2015).

FIGURA 7: Classificação dos POAs (Adaptado de POYATOS et al., 2010).



Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada, principalmente nas últimas décadas.

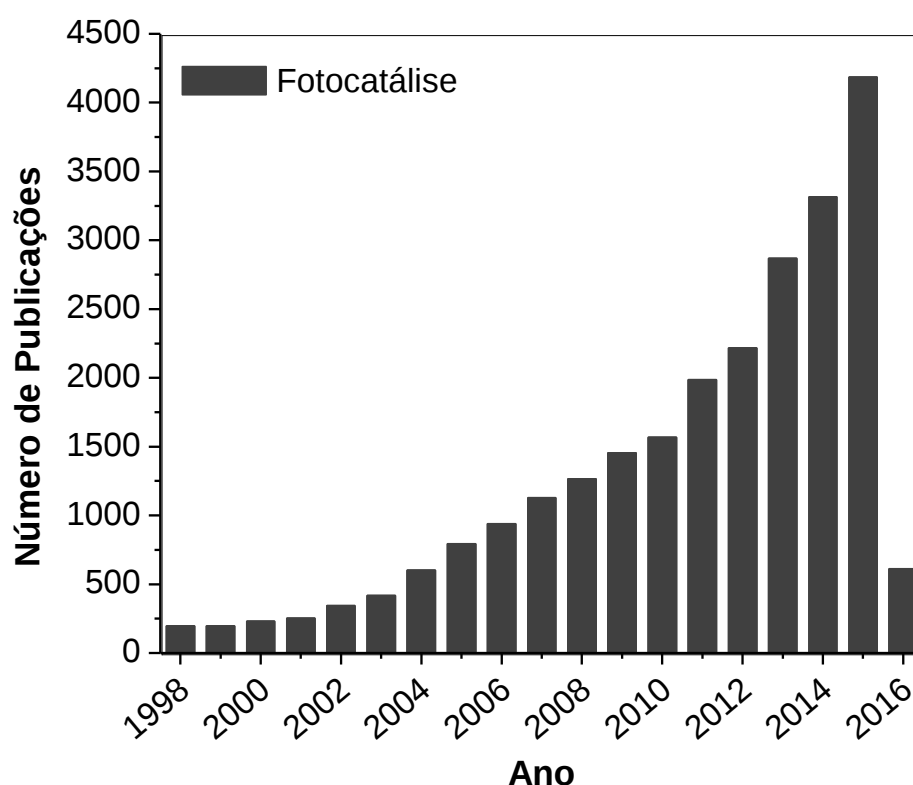
1.2.1. PROCESSOS HETEROGÊNEOS

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de 70 quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de FUJISHIMA e HONDA descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO₂ irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos (ABRAMS e WILCOXON, 2005; GAYA e ABDULLAH, 2008).

Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea mostrou ser um dos meios mais eficazes para degradar vários tipos de contaminantes orgânicos (GAYA e ABDULLAH, 2008). É mais eficaz em comparação com outros POAs porque os semicondutores são baratos e podem facilmente degradar vários compostos orgânicos a partir de sistemas em fase aquosa ou a gás (RAUF e ASHRAF, 2009; IBHADON e FITZPATRICK, 2013).

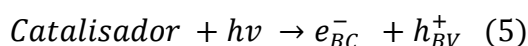
O número de publicações que tratam de fotocatalise heterogênea aumentou continuamente ao longo dos últimos anos. A Figura 8 mostra a evolução do número de publicações por ano.

FIGURA 8: Número de publicações sobre fotocatalise desde o ano de 1998 (fonte: <http://www.sciencedirect.com/>, palavra-chave “photocatalysis”), Data da pesquisa: 06/12/2015.



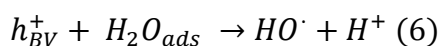
A fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor de óxido metálico (catalisador) por luz solar ou luz artificial (ANDREOZZI et al., 1999; GAYA e ABDULLAH, 2008). Semicondutores são sólidos caracterizados por possuírem duas bandas energéticas separadas entre si por uma lacuna de alguns eV: uma banda de maior energia, chamada de banda de valência (BV), e uma banda de menor energia, chamada de banda de condução (BC). A diferença energética entre elas é chamada

de banda proibida ou bandgap (E_{bg}) (LITTER, 1999; SOBCZYŃSKI e DOBOSZ, 2001; MALATO et al., 2009). O processo fotocatalítico se inicia quando a superfície do material semiconductor absorve fótons com energia igual ou maior que E_{bg} , promovendo a passagem de elétrons (e^-_{BC}) da BV para a BC do material, gerando lacunas positivas (h^+_{BV}) na banda de valência deste sólido, (Equação 5) (HOFFMANN et al., 1995; MALATO et al., 2009; RAUF e ASHRAF, 2009).

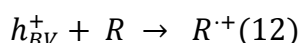
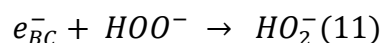
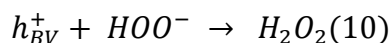
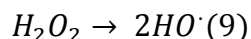


As espécies portadoras das cargas geradas (e^-_{BC} e h^+_{BV}) podem sofrer recombinação interna em alguns nanossegundos (dissipando a energia absorvida na forma de calor) ou pode migrar para a superfície do catalisador gerando sítios oxidantes e redutores capazes de reagir com espécies doadoras ou aceptoras de elétrons adsorvidas na superfície do semiconductor ou presentes na interface sólido-líquido, tais como água, ions hidróxila (HO^-), ou espécies reativas geradoras de oxigênio *in situ* (HOFFMANN et al., 1995; MALATO et al., 2009; IBHADON e FITZPATRICK, 2013). Assim, subsequente reação redox catódica e anódica podem ser inicializadas.

As lacunas fotogeradas podem oxidar diretamente os poluentes orgânicos ou reagir com moléculas de H_2O ou OH^- gerando radicais $HO^\bullet$ (Equação 6), enquanto os elétrons fotogerados podem reduzir o oxigênio adsorvido sobre a superfície do catalisador ou dissolvido na água gerando radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (Equação 7) (RAUF e ASHRAF, 2009; AHMED et al., 2010; NAKATA e FUJISHIMA, 2012). Estas espécies são as principais responsáveis pela destruição dos poluentes orgânicos presentes no meio reacional.

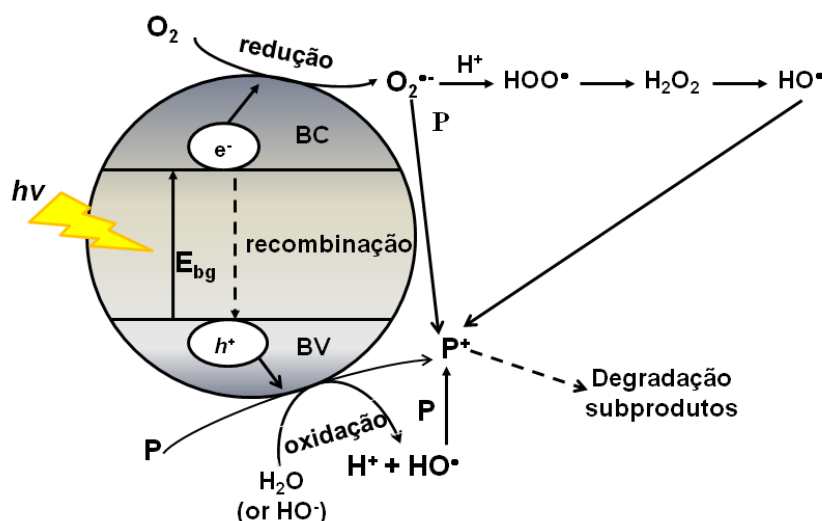


Uma série de reações secundárias (Equações 8-12) podem ocorrer (CHONG et al., 2010; WANG et al., 2014):



Uma representação esquemática do semiconductor é apresentada na Figura 9.

FIGURA 9: Esquema representativo da partícula de um semiconductor na presença do poluente orgânico representado por “P”. (Adaptado de RAUF e ASHRAF, 2009; CHONG et al., 2010).



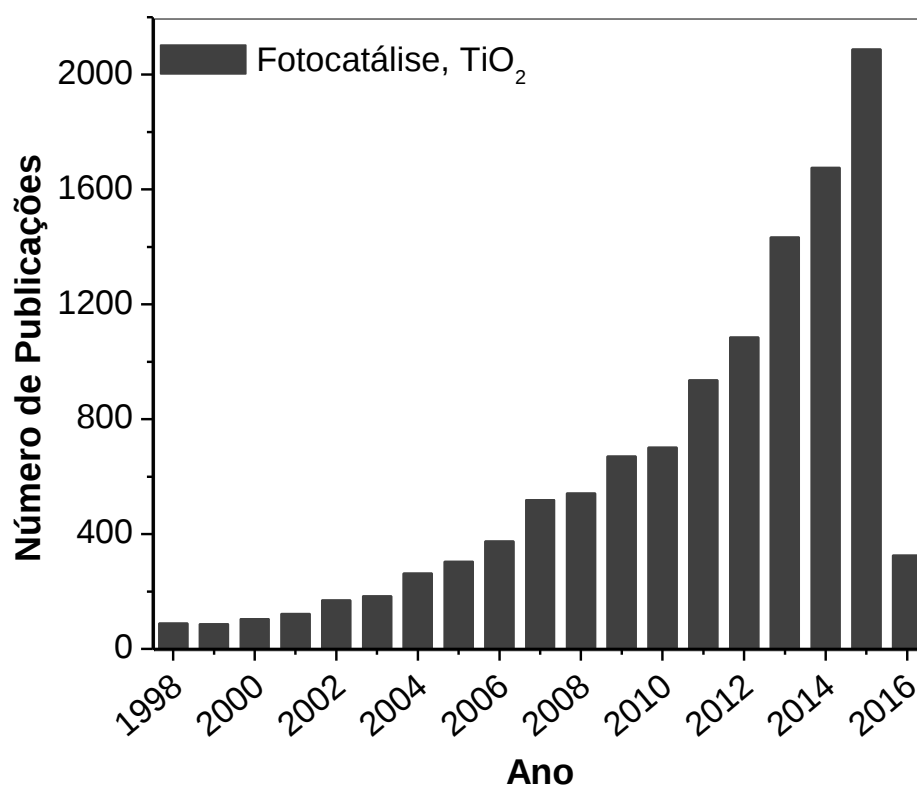
1.2.1.1. SEMICONDUTOR, DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

Existem vários semicondutores que podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica, como TiO₂, WO₃, SnO₂, ZnO, CdS, entre outros. Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita, como por exemplo, o semiconductor CdS que apesar de absorver radiação de até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando cádmio e enxofre, inviabilizando sua

utilização em processos de descontaminação. Entre os semicondutores, TiO_2 é o mais amplamente usado. TiO_2 é um típico semicondutor do tipo *n* devido a deficiência de oxigênio (PELAEZ et al., 2012). Este semicondutor tem várias propriedades favoráveis, entre elas destaca-se: (i) sua considerável atividade fotocatalítica; (ii) alta estabilidade; (iii) baixo custo; (iv) pouca toxicidade; (v) encontrado comercialmente e sintetizado por vários métodos; (vi) possibilidade de ativação por luz solar; (vii) insolubilidade em água; (viii) muito resistente à maioria dos produtos químicos e a fotocorrosão; (ix) e a capacidade de fotogerar lacunas altamente oxidantes (MILLS e HUNTE, 1997; DAPENG e JIUHUI, 2009; KLAVARIOTI et al., 2009; AHMED et al., 2010).

A Figura 10 mostra a evolução das publicações relacionadas com a fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como catalisador, refletindo o potencial de aplicação deste óxido com mais de 1.600 publicações no ano de 2014.

FIGURA 10: Número de publicações sobre TiO_2 desde o ano de 1998 (fonte: <http://www.sciencedirect.com/>, palavra-chave “photocatalysis AND TiO_2 semiconductor”), Data da pesquisa: 06/12/2015.

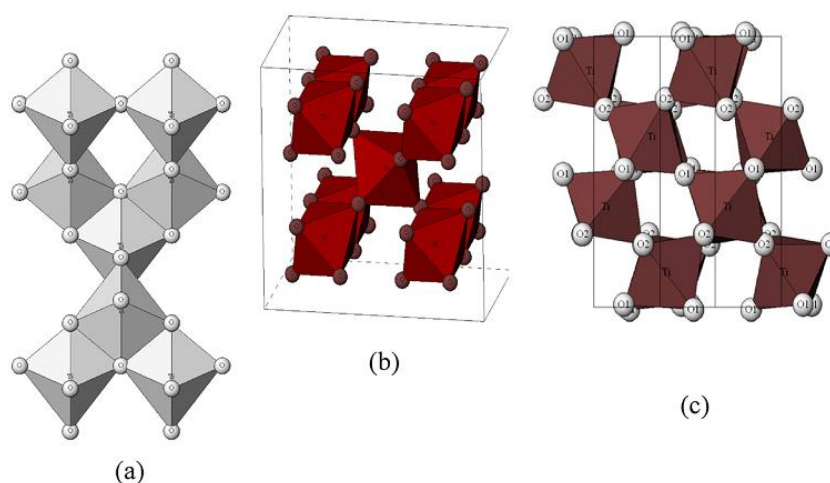


O dióxido de titânio cristalino é encontrado em três diferentes estruturas: anatase, rutilo e bruquita. Entretanto, as formas anatase e rutilo são mais

investigadas em fotocatalise (THIRUVENKATACHARI et al., 2008; GUPTA e TRIPATHI, 2011).

Em todas as formas, o átomo de titânio (Ti^{4+}) encontra-se coordenado a seis átomos de oxigênio (O_2^-), formando configurações octaédricas (LINSEBIGLER et al., 1995; PELAEZ et al., 2012). Na anatase os octaedros compartilham cantos (vértices), resultando em uma estrutura tetragonal, na fase rutila compartilham arestas formando estrutura tetragonal, sendo que na fase rutila cada octaedro está em contato com 10 octaedros vizinhos e na fase anatase com apenas 8. Por sua vez, os vértices e arestas são compartilhados na fase bruquita formando uma estrutura ortorrômbica (Figura 11). Essas diferenças nas estruturas resultam em uma diferente densidade e diferente energia de bandgap. A E_{bg} é aproximadamente 3,2, 3,0, e ~3.2 eV para anatase, rutila e bruquita, respectivamente (THIRUVENKATACHARI et al., 2008; PELAEZ et al., 2012;).

FIGURA 11: Estrutura cristalinas do TiO_2 , (a) Anatase, (b) Rutila, (c) bruquita. (Retirado de PELAEZ et al., 2012)



As estruturas mais importantes para fins fotocatalíticos são a fase anatase e a rutila, entretanto a fase anatase é a mais estudada e utilizada nas inúmeras aplicações deste semicondutor, presumivelmente devido a maior capacidade de adsorção de superfície (FUJISHIMA et al., 2008). Como descrito anteriormente as partículas de TiO_2 têm um espaçamento entre as bandas de 3,2 eV, correspondendo a um comprimento de onda UV de 385 nm (HURUM et al., 2003; FUJISHIMA et al., 2008; YU et al., 2009).

Na maioria dos trabalhos de fotocatalise é utilizado TiO_2 P25 Evonik (antiga Degussa) contendo 80-70% de fase anatase e 30-20% rutilo, mostrando uma

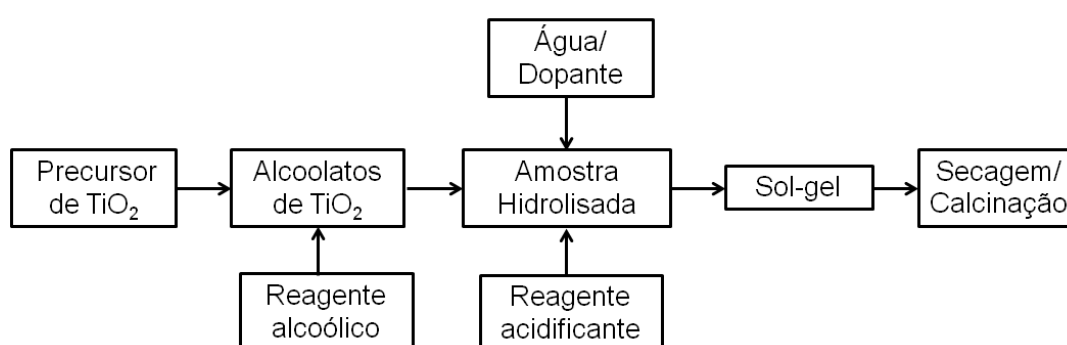
excelente atividade (LITTER, 1999; THIRUVENKATACHARI et al., 2008; PRIETO-RODRIGUEZ et al., 2012).

O interesse em fotocatalisadores baseados em TiO_2 levou ao desenvolvimento de vários métodos para a preparação de destes catalisadores, tais como, precipitação química (HEWER et al., 2011), síntese sol-gel (SANTIAGO-MORALES et al., 2013; RAMOS et al., 2015), método hidrotermal (KHAN e CAO, 2013), reação contínua (KIM e KIM, 2002), condensação de vapor químico (CHIN et al., 2011), síntese molten-salt (DOCTERS et al., 2004), anodização eletroquímica (OSUGI et al., 2008).

1.2.1.1.1. SÍNTESE DE TiO_2 POR SOL-GEL

Dentre os vários métodos de síntese de TiO_2 destaca-se o método sol-gel (fluxograma de síntese mostrado na Figura 12), que apresenta várias vantagens sobre os outros métodos de fabricação, tais como, a obtenção de pós cristalino nanométricos com elevado grau de pureza; simplicidade no processo de síntese; possibilidade de controlar a estequiometria; facilidade e flexibilidade na introdução de dopantes em altas concentrações; e homogeneidade (AKPAN e HAMEED, 2010).

FIGURA 12: Fluxograma do processo para a preparação de fotocatalisadores baseados em TiO_2 pelo método de sol-gel (AKPAN e HAMEED, 2010).



O processo sol-gel envolve primeiramente a formação de um sol, seguida pela formação de um gel. Um sol, que é a suspensão de partículas sólidas, pode ser obtido pela hidrólise e condensação de um precursor como um sal inorgânico ou um alcóxido de metal. A etapa de condensação das partículas do sol em uma rede

tridimensional produz o gel, que é um material bifásico como um sólido encapsulando um solvente (CARNEIRO, 2007).

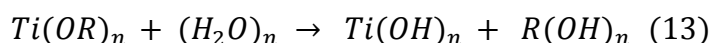
O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em fluído enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear das partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem as reações de polimerização. Nesse caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (HIRATSUKA et al., 1995).

A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica. Os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos (HIRATSUKA et al., 1995).

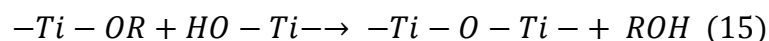
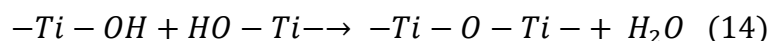
Em processos sol-gel, geralmente TiO_2 é preparado por precipitação através da hidrólise e policondensação de um alcoóxido de titânio para formar oxi-polímeros que então são transformados em uma rede de óxido (SU et al., 2004; CHEN e MAO, 2007). Geralmente emprega-se $Ti(etóxido)_4$, $Ti(isopropóxido)_4$ e $Ti(n-butóxido)_4$ como fontes de titânio (YANG et al., 2002; OKUDERA e OKOGAWA, 2003).

As reações químicas principais do processo são as reações de hidrólise e policondensação (Equações 13-15). A hidrólise do grupo alcóxido, com a formação de grupos do tipo $Ti-OH$, ocorre devido à substituição nucleofílica de grupamentos alcóxido ($O-R$) por grupos hidroxila (HO) e a condensação do grupo $Ti-OH$, que produz ligações $Ti-O-Ti$ e subprodutos (H_2O ou ROH), levando a formação de um gel (BRINKER e SCHERER, 1990).

1. Hidrólise:



2. Policondensação aquosa e/ou alcoólica:



em que R representa um grupo alquil. Neste mecanismo apenas a primeira etapa é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes que as reações de hidrólise terminem, tornando o mecanismo relativamente complexo.

A textura e as propriedades do produto final, descrito em termos das propriedades macroscópicas (área superficial específica, porosidade, morfologia, etc.), dependem das condições de reação, tais como as razão molar dos reagentes, pH, tempo, temperatura de reação, tempo de reação e secagem (CORRIU, 2001). Controlando estes parâmetros é possível variar a estrutura, morfologia e as propriedades do material.

Uma das principais vantagens da síntese por método sol-gel é a facilidade de incorporação de diferentes elementos (Ag, Fe, Bi, Co, Mn, Zn, ou outros metais de transição) e não metais (B, C, N, S) na matriz do titânio (KHAN et al., 2008; AKPAN e HAMEED, 2010; LIANG et al., 2013). Esta estratégia é empregada para melhorar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 , tanto por reduzir as reações de recombinação dos sítios oxidativos e redutivos na superfície do semicondutor, como por estender a banda de absorção do TiO_2 para a região do visível.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Em busca de novos catalisadores baseados em TiO_2 o objetivo deste trabalho foi sintetizar nanopartículas de TiO_2 e TiO_2 dopado com boro para o emprego em fotocatalise heterogênea, utilizando o β -bloqueador MET como contaminante emergente.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com este objetivo geral, o trabalho dividiu-se em três blocos que estão divididos em capítulos:

- No primeiro bloco os objetivos foram: (i) sintetizar TiO_2 puro e dopado com diferentes proporções de B; (ii) Caracterizar os materiais utilizando as técnicas tradicionais, tais como microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão ($\text{MET}_{\text{carac}}$), área superficial específica (BET), difração de raios X em pó (DRX), espectroscopia de reflectância difusa, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e potencial zeta e, (iii) examinar a eficiência dos fotocatalisadores frente a degradação do contaminante emergente metoprolol (MET) sob radiação solar simulada.
- No segundo bloco os objetivos foram: (i) verificar o efeito da concentração do catalisador que apresentou melhor resposta fotocatalítica (TiO_2 dopado com 5%B) para remoção de MET em água ultrapura (AS) e água secundária de uma estação de tratamento de esgotos (AS); e (ii) identificar os intermediários formados propondo um caminho reacional que segue MET em sua degradação por $\text{TiO}_2/5\%\text{B(m/m)}$. Para as condições ótimas em ambas as matrizes, a mineralização, a oxidação, a biodegradabilidade e a toxicidade foram analisadas e a cinética de degradação determinada.
- No terceiro bloco, a atenção foi focada para melhor compreender a contribuição das diferentes espécies ativas na fotodegradação de MET utilizando diferentes agentes sequestrantes de radicais. De acordo com isto, também foi comparado o efeito de diferentes tipos de nanopartículas de TiO_2 (TiO_2 puro e dopado com 5%

B sintetizado pelo método sol-gel; TiO_2 P25 da Evonik, antiga Degussa e TiO_2 PC 500 CristalACTiV™) na contribuição das espécies ativas para a degradação de MET. Adicionalmente, a relação entre os intermediários formados durante a degradação fotocatalítica utilizando o catalisador otimizado ($\text{TiO}_2/5\%\text{B}$) e as espécies ativas foram discutidas utilizando a análise qualitativa dos intermediários.

**CAPÍTULO 3: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TiO_2
DOPADO COM BORO E SUA PERFORMANCE PARA A
DEGRADAÇÃO DE METOPROLOL**

3.1 TiO₂ DOPADO COM BORO

A excitação do TiO₂ gera pares elétron/lacuna (e^-/h^+). Estes pares podem, posteriormente, degradar os compostos orgânicos diretamente e/ou participarem de reações redox com espécies adsorvidas na superfície do catalisador, tais como a H₂O, HO⁻ e O₂. Estas reações redox geram espécies ativas que consequentemente atacam o composto alvo (DE LA CRUZ et al., 2013b; MALATO et al., 2009).

Entretanto, formas alternativas de aumentar o rendimento quântico deste processo fotocatalítico são de extrema importância, contribuindo para o aumento na eficiência da fotocatalise heterogênea. Neste contexto, a incorporação de diferentes elementos na matriz do titânio tem despertado significativa atenção por causa da sua capacidade de modificar as propriedades eletrônicas da superfície que favorece a eficiência da fotocatalise, bem como melhora a separação das espécies portadoras de cargas (DEVI e KAVITHA, 2013).

TiO₂ dopado com não metais, tais como nitrogênio, flúor, iodo, enxofre e boro tem recebido atenção especial, uma vez que estudos têm demonstrado que estes catalisadores exibem alta atividade fotocatalítica (ZALESKA et al., 2008a).

Vários autores (XU et al., 2006; KHAN et al., 2008; ZALESKA et al., 2008a; GRABOWSKA et al., 2009; ZALESKA et al., 2009; LIANG et al., 2013; BAGWASI et al., 2013) relataram que a dopagem de TiO₂ com boro melhora a atividade fotocatalítica do catalisador.

ZALESKA et al., 2008a investigaram a influência do procedimento de preparação na fotoatividade de TiO₂ dopado com B. Os pós foram preparados pelo método sol-gel utilizando ácido bórico trietilo ester como precursor de boro. A atividade fotocatalítica dos óxidos foi determinada através da decomposição de fenol em luz visível e UV. Os resultados mostraram que TiO₂ dopado com B apresentou alta atividade para a oxidação de fenol sob luz visível atribuída a ligação Ti-O-B e alto teor de carbono da superfície. Em outro trabalho, ZALESKA et al., 2009 sintetizou TiO₂ dopado com B pelo método de impregnação utilizando ácido bórico trietilo ester como precursor de boro e também verificou a eficiência dos óxidos na degradação do fenol sob luz visível. O efeito da porcentagem de boro e temperatura de calcinação foi estudado. Eles observaram que maior fotoatividade foi obtida para a amostra dopada com 2% (m/m) e calcinada a 400 °C e atribuíram a melhora

fotocatalítica à incorporação eficaz de boro com ligação B-O-Ti e espécies carbonadas como ligações C-C e C-OH na superfície do TiO₂.

KHAN et al., 2008 sintetizou uma série de nanopartículas de TiO₂ dopada com B e co-dopada com Fe e B pelo método sol-gel. Os catalisadores sintetizados apresentaram boa eficiência na remoção de tolueno sob luz visível e UV. A alta atividade obtida foi atribuída a vários fatores tais como, diminuição do tamanho do cristal, alta área superficial, estrutura mesoporosa e formação de Ti(III).

LIANG et al., 2013 sintetizou partículas de TiO₂ dopados com B com diferentes porcentagens de B por hidrólise direta de titanato de tetrabutila em solução de ácido bórico pelo método de síntese hidrotérmica. A degradação do corante rodamina B foi utilizada como teste para avaliar a eficiência catalítica em um simulador solar e um excelente desempenho fotocatalítico foi alcançado. O aumento da eficiência foi atribuído ao aumento da área superficial específica, a nova ligação química com a dopagem e a diminuição da E_{bg}.

Estes são os exemplos mais representativos de TiO₂ dopado com B. Não foi encontrado na literatura nenhum trabalho de TiO₂ dopado com B para aplicação de contaminantes mais persistentes, tais como fármacos.

3.2. METODOLOGIA

3.2.1. REAGENTES PRINCIPAIS

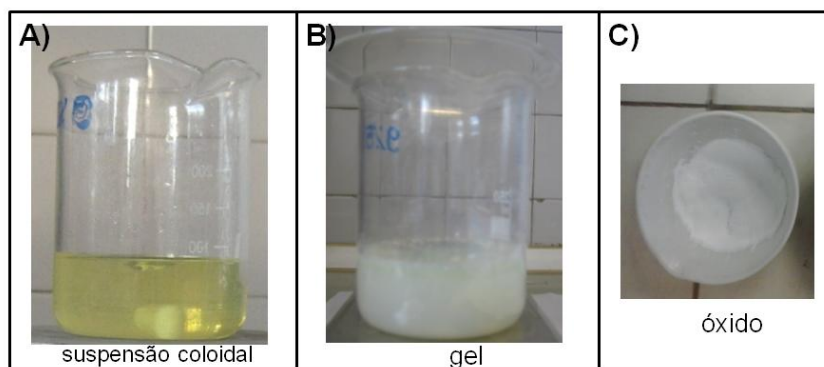
Todos reagentes utilizados exibem grau analítico. Tartarato de Metoprolol na formulação padrão (MET (CAS nº 56392-17-7/(C₁₅H₂₅NO₃)₂C₄H₆O₆, MM: 684,81 g mol⁻¹) e isopropóxido de titânio (IV) (97 %) foram comprados da Sigma-Aldrich. Ácido bórico, 2-propanol, ácido acético glacial, ácido nítrico (65% v/v) o-nitrobenzaldeído (98%) e etanol (96% v/v) foram adquiridos da Panreac Quimica Inc. (Espanha). Acetonitrila foi comprado da Fisher Chemical (Espanha).

3.2.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram sintetizados pelo método sol-gel (JORGE et al.,2005; CAVALHEIRO et al.,2008). O procedimento consistiu na mistura de isopropóxido de

titânio (IV) com ácido acético glacial (razão molar de 1:4), sob agitação constante para formação de um complexo. Após homogeneização da mistura, foi adicionado o álcool isopropílico em razão volumétrica álcool/isopropóxido de 1:1, permanecendo sob agitação por 1 h (Solução A). O ácido acético atua como agente complexante para controlar o processo de hidrólise. Uma solução de ácido nítrico em água contendo ácido bórico foi preparada, de acordo com as razões molares $H_2O/Ti = 25$, $H^+/Ti = 0,5$; e em diferentes % em massa de boro para TiO_2 : 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e 9,0%, dependendo da porcentagem de boro desejada. A solução B foi adicionada lentamente à solução A com agitação constante e vigorosa, em que permaneceu sob agitação por mais 2 h (Figura 13A). O sistema foi mantido a 40 °C durante aproximadamente 48 h para o processo de gelatinização (Figura 13B). A solução resultante foi seca a 100 °C durante 24 h. Após a secagem, o material foi triturado em almofariz e calcinado a 450 °C por 4 horas (Figura 13C).

FIGURA 13: Síntese sol-gel de TiO_2 dopado com B.



Para fins de comparação, TiO_2 puro foi preparado pelo mesmo procedimento sem a adição do ácido bórico.

3.2.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES

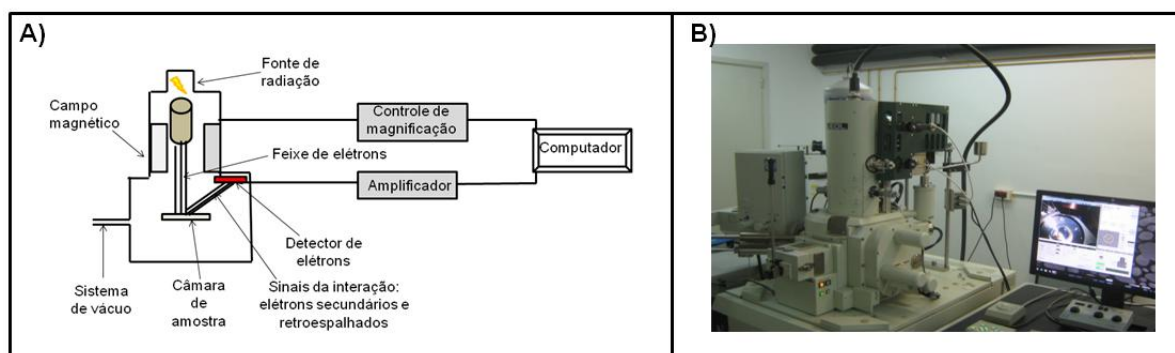
Através de emprego de métodos e técnicas instrumentais adequadas é possível relacionar as diferenças encontradas nas respostas fotocatalíticas com as propriedades físicas e químicas dos materiais, tais como o tipo da estrutura, o tipo de fase existente, a área superficial, as propriedades morfológicas e ópticas, entre

outras. A seguir são descritas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

3.2.3.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O MEV é uma técnica de caracterização microestrutural, ou seja, para verificar a morfologia das partículas. Esta técnica tem como base a interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a amostra a ser analisada, gerando uma série de sinais, que trazem informações sobre a superfície do material. (DEDAVID et al.,2007). Um esquema é apresentado na Figura 14A. O microscópio eletrônico utilizado foi um JEOL JSM-7100F (Figura 14B). As amostras foram colocadas sobre fitas de carbono, e depois metalizadas com ouro por evaporação de alto vácuo, e então submetidas à análise.

FIGURA 14: A) Esquema Simplificado de um Microscópio Eletrônico de Varredura. Adaptado de (DEDAVID et al.,2007); B) Fotografia do equipamento utilizado.



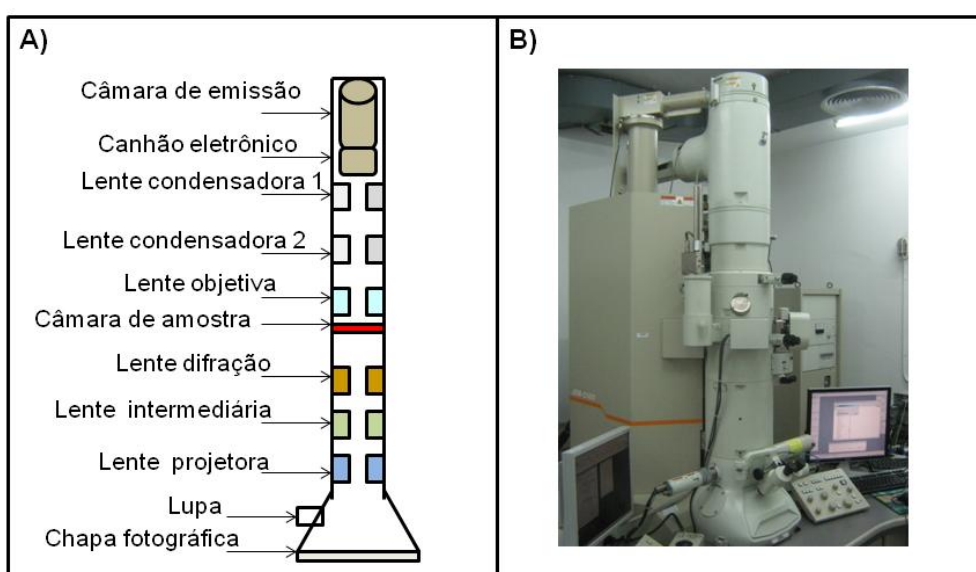
3.2.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET_{carac})

Na MET_{carac} a imagem observada é a projeção de uma determinada espessura do material sendo, portanto diferenciada com relação ao observado na morfologia superficial por MEV. Além do poder de resolução, a MET_{carac} permite a possibilidade de investigar o que existe no interior dos materiais, uma vez que os elétrons fornecedores da imagem atravessam toda a amostra (REIMER, 1997). A Figura 15A apresenta um esquema do microscópio eletrônico de transmissão. Esta técnica foi realizada para observar a morfologia e o tamanho das partículas.

Para as análises de MET_{carac} as amostras foram dispersas em etanol com o

auxílio do ultrassom e depositadas nas grades de microscopia com o auxílio de uma pipeta Pasteur. A determinação do diâmetro médio das partículas nas diferentes amostras foram realizadas por contagem das partículas obtidas das imagens de MET_{carac} em diferentes locais das amostras utilizando o software *ImageJ* (ABRAMOFF et al., 2004), sendo utilizadas 5 imagens obtidas e contadas um total de 331 partículas para cada catalisador.

FIGURA 15: A) Esquema Simplificado de um Microscópio Eletrônico de Transmissão. Adaptado de (REIMER, 1997); B) Fotografia do equipamento utilizado.



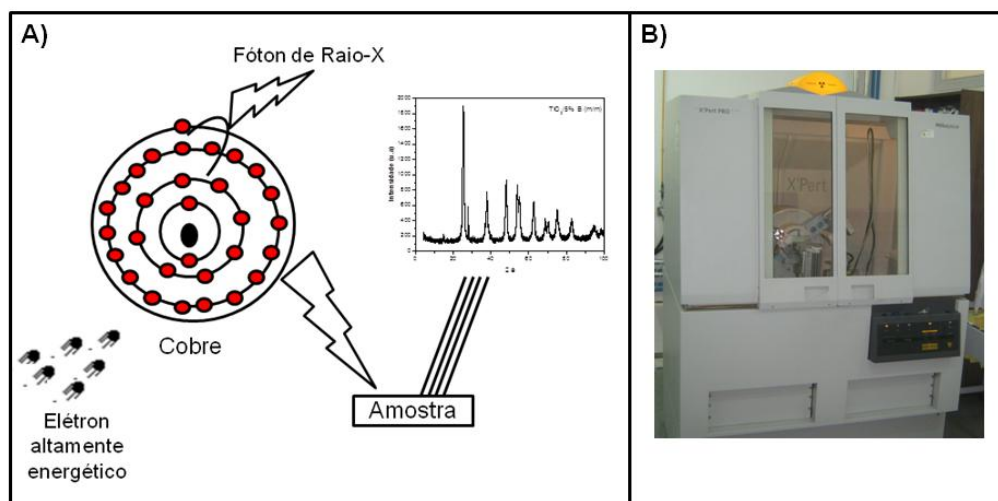
3.2.3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X é utilizada para se obter características estruturais dos materiais, permitindo determinar as fases cristalinas formadas no processo de síntese. O funcionamento do difratômetro consiste basicamente na geração de raios X através de bombardamentos de elétrons em um alvo metálico (por exemplo, cobre), fazendo com que os elétrons mais internos sejam ejetados do átomo constituinte do metal, e conseqüentemente, os elétrons das camadas externas decaem emitindo os raios X. Os raios X atingem a amostra e são espalhados coerentemente, dando informações sobre a estrutura cristalina do material (BLEICHER e SASAKI, 2000). A Figura 16A apresenta um esquema do difratômetro de raios X.

As estruturas cristalinas dos materiais foram investigadas em um difratômetro

Multi-Purpose (Figura 16B), empregando o método de pó, com fonte de radiação $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), acelerado por um potencial de 45 kV e uma corrente de 40 mA, a radiação foi monocromatizada por Ge (111). Foi feita a varredura do tipo $\theta/2\theta$ de 4 a 100° em intervalos de $0,017^\circ$ e tempo de medida de 50 segundos/ passo.

FIGURA 16: A) Esquema do funcionamento de um difratômetro de raio X. Adaptado de (BLEICHER e SASAKI, 2000); B) Fotografia do equipamento utilizado.



O tamanho dos cristais da fase anatase foram calculados a partir da posição e altura do seu pico principal da difração de raios X utilizando a equação de Scherrer (Equação 16).

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (16)$$

Onde:

K = Constante de Scherrer (0,89)

λ = Longitude de onda da radiação incidente ($\text{Cu}_{K\alpha}$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

B = Largura do pico a meia altura.

θ = posição do pico.

A proporção das fases cristalinas foi estimada a partir das intensidades dos picos de difração usando as equações de ZHANG e BANFIELD, 2000, (Equações 17-18).

$$W_A = \frac{K_A I_A}{K_A I_A + I_R} \quad (17)$$

$$W_R = \frac{I_R}{K_A I_A + I_R} \quad (18)$$

Onde:

W_A e W_R = Proporções da fase anatase e rutilo.

I_A e I_R = Intensidades integradas dos picos principais da fase anatase e rutilo.

$K_A = 0,886$

O método de Rietveld tem como característica fundamental o ajuste computacional de um difratograma a um padrão difratométrico permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais. O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser definido como um conjunto de picos, cada um tratado de forma individual, cujas características dos picos: altura, posição, largura de pico, forma e área são dependentes do tipo de átomos envolvidos e de sua posição no agrupamento atômico que forma um cristal. Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com o difratograma obtido e a diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada de refinamento estrutural (NOGUEIRA et al., 2014).

O Refinamento Rietveld (Rietveld, 1969) foi calculado utilizando o programa GSAS, com interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001). Função do perfil de pico foi modelada utilizando uma convolução da função Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt, com assimetria dos picos ajustada pela função de FINGER et al., 1994.

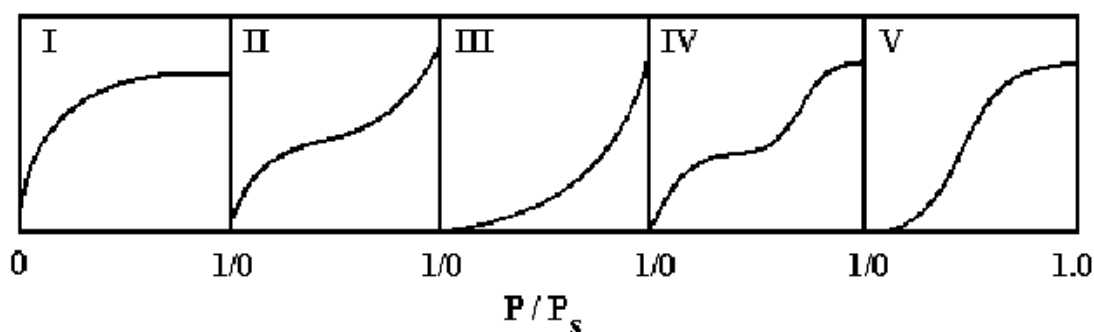
Para descontar a ampliação instrumental dos picos de difração, a referência LaB₆ NIST SRM-660a foi medida. A varredura foi feita do tipo $\theta/2\theta$ de 20 a 152° em intervalos de 0,017° e tempo de medida de 384 segundos/passo, com o tempo de 384 segundos por passo de medição. Os parâmetros instrumentais obtidos por refinação esta amostra foi utilizada como padrão de entrada para o refinamento da amostra de TiO₂ dopada com 5%B.

3.2.3.4. DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE POR BET

A determinação da área superficial e porosidade dos catalisadores foram determinadas pela análise de adsorção de nitrogênio através de isotermas de Stephen Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller (BET) (BRUNAUER, EMMETT & TELLER, 1938). É uma teoria matemática com o objetivo de descrever a adsorção física da molécula de um gás (N_2) sobre uma superfície sólida. Através da medida do volume do gás adsorvido na amostra é possível medir a área superficial específica. Este procedimento relaciona o volume de N_2 adsorvido na amostra e através de equações matemáticas de gases é possível calcular a área superficial específica. Brunauer dividiu as isotermas de adsorção física em cinco tipos (Figura 17).

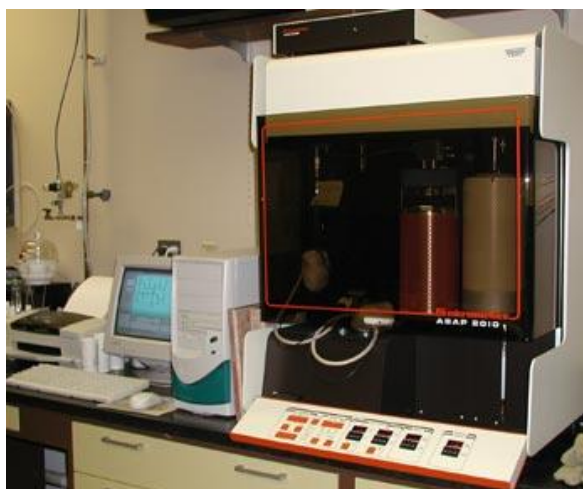
- **Isoterma do Tipo I:** caracterizado pelo fato de a absorção ocorrer a baixas pressões relativas. Característico de sólidos microporosos.
- **Isotermas do tipo II e III:** são válidas apenas para sólidos macroporosos ou não-porosos.
- **Isotermas do tipo IV e V:** são válidas para materiais porosos. Mostra um aumento da quantidade adsorvida importante para pressões intermédias.

FIGURA 17: Classificação das isotermas de Brunauer.



As análises foram realizadas utilizando um instrumento TriStar 300 (Figura 18). As amostras foram degaseificadas a 150 °C por 15 h e as medições realizadas a 77 K.

FIGURA 18: Equipamento utilizado TriStar 300 para medidas de BET.



3.2.3.5. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

Quando incide luz sobre uma amostra sólida utilizando um espectrofotômetro de reflectância, pode ocorrer reflexão especular, ou seja, a luz é refletida simetricamente, ou pode ocorrer reflexão difusa, onde ela é refletida em diferentes direções. A intensidade da luz espalhada no material é comparada a uma referência que não absorve e a razão entre a luz espalhada pela amostra e pela referência é registrada em função do comprimento de onda (NOWAK et al., 2009).

Para a obtenção dos espectros eletrônicos por refletância difusa UV-Vis das amostras foi utilizado um espectrômetro UV-Vis Lambda 950 (Figura 19) equipado com uma esfera integradora para refletância difusa. A esfera de integração é um corpo oco revestido com material de alta refletividade e superfície não polida, normalmente constituído de óxido de magnésio ou sulfato de bário. A radiação refletida é coletada pela superfície interna da esfera e refletida para o detector. O preparo das amostras envolveu a confecção de uma pastilha do óxido através de uma prensa hidráulica, em altas pressões e a varredura foi feita em comprimentos de onda entre 200 e 800 nm.

FIGURA 19: Espectrofotometro UV-Vis de reflectância difusa.

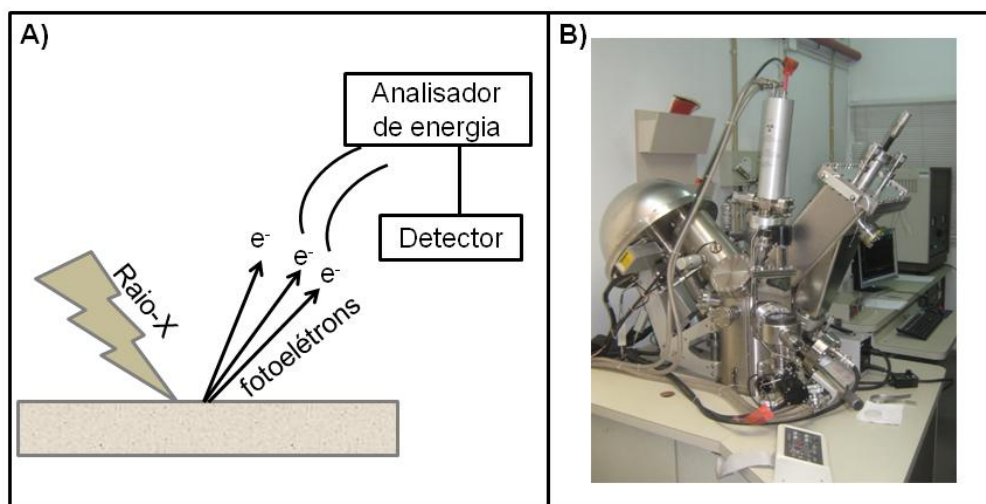


3.2.3.6. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS):

Os experimentos de XPS fornecem dados dos elementos presentes na amostra. Todos os elementos podem ser analisados, exceto H e He devido à sua falta de elétrons. Na técnica de XPS a identificação dos elementos é realizada diretamente a partir das energias cinéticas dos fotoelétrons ejetados, após a amostra ter sido bombardeada com raios X, dado que esta energia se relaciona diretamente com a energia de ligação do elétron ejetado. As energias cinéticas do fotoelétron são características de cada elemento; assim a distribuição de energia dos elétrons emitidos revela todos os elementos presentes na superfície (WATTS e WOLSTENHOLME, 2003). A Figura 20A mostra o esquema de um equipamento de imagem de XPS.

A técnica de XPS foi empregada para investigar a presença de boro nas amostras dopadas. Os experimentos foram realizados em um espectromicroscópio da Multitechnique PHI 5500, Figura 20B (Physical Electronics) com uma fonte monocromática de raios X (radiação $K\alpha$ do alumínio, com energia de 1486,6 eV e 350 W). Todas as medidas foram feitas em alto vácuo com pressão entre 5×10^{-9} e 2×10^{-8} torr. Como referência de energia de ligação foi usado o valor de 284,8 eV para o pico C 1s de hidrocarboneto (C-C ou C-H).

FIGURA 20: A) Esquema do funcionamento de um difratômetro de raio X. Adaptado de (BLEICHER e SASAKI, 2000); B) Fotografia do equipamento utilizado.



3.2.3.7. POTENCIAL ZETA

Do ponto de vista teórico, todos os materiais macroscópicos ou particulados em contato com um líquido, adquirem uma carga elétrica em sua superfície. O desenvolvimento de uma carga líquida na superfície da partícula atinge a distribuição dos íons na região interfacial circundante (vizinhança), resultando num aumento da concentração dos íons (íons de carga oposta à da partícula) perto da superfície, assim uma dupla camada elétrica surge em torno de cada partícula (BEDÊ, 2010; PEREIRA, 2010).

Essa dupla camada é composta por uma região interna em que os íons se encontram fortemente ligados à superfície e uma região externa onde a distribuição dos íons é determinada pelo equilíbrio entre forças eletrostáticas e temperatura. O potencial nesta camada externa decresce com o afastamento da partícula até atingir o valor nulo (potencial denominado de zero). Ao aplicar um campo elétrico as nanopartículas e a camada interna vão mover-se como uma unidade e o potencial no plano de cisalhamento entre essa unidade e o meio circundante é chamado Potencial Zeta (BEDÊ, 2010; PEREIRA, 2010).

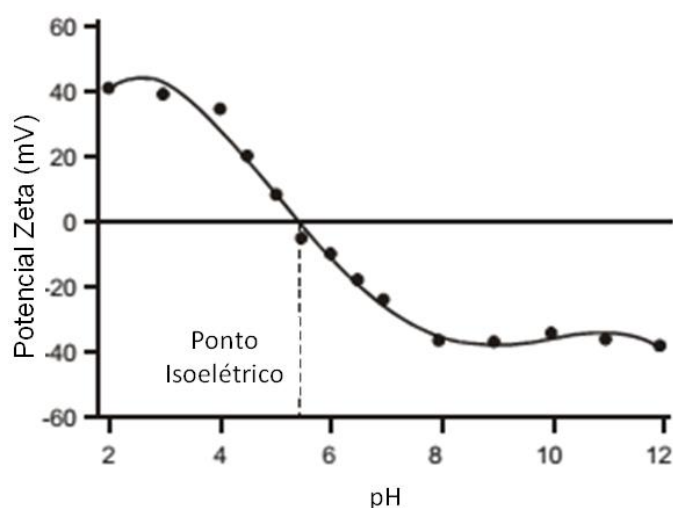
Esse potencial é função de algumas variáveis tais como, a carga superficial da partícula, de qualquer camada adsorvida na interface com o meio, da natureza e composição do meio que a circunda. Como esse potencial reflete a carga efetiva nas

partículas, ele se relaciona com a repulsão eletrostática entre elas e com a estabilidade da suspensão (BEDÊ, 2010).

O fator mais importante que afeta o potencial zeta é o pH. Um valor de potencial zeta por si só, sem controle do pH é um número praticamente sem sentido (ZETASIZER NANO USER MANUAL, 2013).

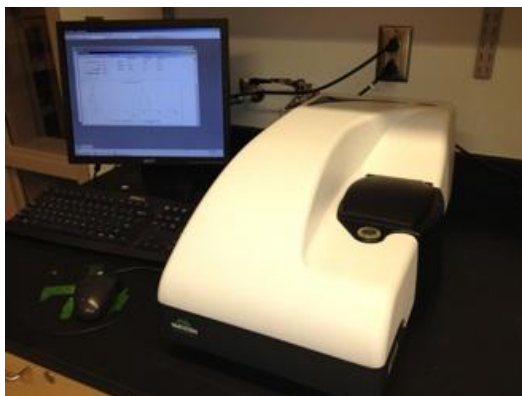
A variação do potencial em função do pH da solução que se deseja analisar, é ilustrado na Figura 21. O ponto onde a curva passa pelo potencial zeta zero é chamado de ponto isoelétrico e é muito importante em termos práticos. Normalmente, é o ponto em que o sistema coloidal é menos estável (ZETASIZER NANO USER MANUAL, 2013).

FIGURA 21: Variação do Potencial Zeta de uma solução em função do pH.



As medidas de potencial zeta (por meio da mobilidade electroforética) foram realizadas para os óxidos em valores de pH variando de 2,0 a 10,0 utilizando um equipamento Malvern Nano ZS (Figura 22). As suspensões coloidais de TiO_2 e TiO_2 dopado com boro foram preparadas utilizando 3,0 mg do catalisador e 50 mL de água deionizada. O pH das suspensões foi ajustado por adição de ácido clorídrico e/ou solução de hidróxido de sódio.

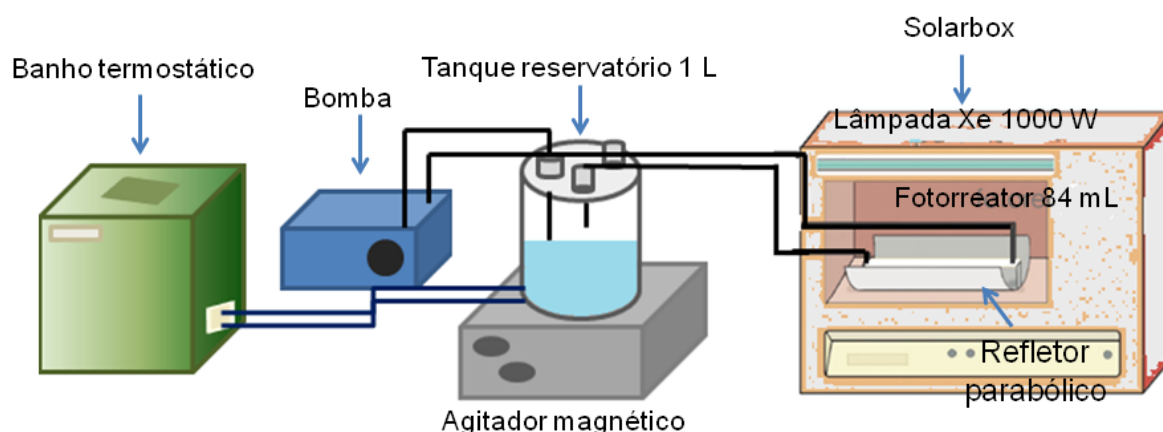
FIGURA 22: Equipamento Malvern Nano ZS utilizado para as medidas de potencial zeta.



3.2.4. INVESTIGAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS FOTOCATALISADORES

A Figura 23 apresenta um esquema da instalação de laboratório utilizada para os experimentos de degradação do fármaco MET. A instalação é composta de um simulador solar (Solarbox, Co.fo.me.gra 220 V,50 Hz) com uma lâmpada de Xenônio (Xe-OP, Phillips 1 kW) com um fluxo de fótons de $2,99 \times 10^{-6}$ Einstein s^{-1} determinado por actinometria de o-Nitrobenzaldeído (ver apêndice 7.1), segundo procedimento descrito por De la Cruz et al., 2013a.

FIGURA 23: Instalação com simulador solar e reator tubular



Primeiramente, a solução aquosa de MET de formulação padrão (50 mg L^{-1}) foi colocada no tanque reservatório (1L) sob agitação. Em seguida foi adicionada $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador. A suspensão aquosa foi continuamente circulada com auxílio de uma bomba peristáltica (Ecoline VC-280 II, Ismatec) com um fluxo de $0,65 \text{ L min}^{-1}$ para o fotorreator tubular de vidro (Duran, 24 cm de comprimento $\times$ 2,11 centímetros

de diâmetro) acoplado no eixo de um espelho parabólico de alumínio polido, instalado dentro do simulador solar (Solarbox Co.fo.me.gra, 220, 50 Hz) com a lâmpada de Xenônio localizada no topo da Solarbox e um filtro (<280 nm) localizada abaixo da lâmpada. Após recirculação da solução, a lâmpada foi acionada e iniciou os experimentos com duração de 180 minutos. Os experimentos foram realizados sem o controle do pH (pH $\sim 6,3$). A fim de manter a solução a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, a temperatura do tanque de agitação foi controlada com um banho ultra-termostato (Haake K10). Alíquotas de amostras foram coletadas em tempos pré-determinados durante o período de reação. Em seguida a amostra foi filtrada com micro-filtro (Millipore, Millex-GV, tamanho de poro de $0,45\text{ }\mu\text{m}$) com auxílio de uma seringa. Para assegurar a reprodutibilidade, os experimentos foram realizados em triplicata para cada catalisador investigado.

3.2.5. MEDIDAS ANALÍTICAS

O monitoramento da diminuição da concentração de MET nos experimentos foi determinado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) utilizando um cromatógrafo Agilent 1200 Infinity Series sob as seguintes condições: detector de fotodiodos Waters 996 com detecção em absorvância de $221,9\text{ nm}$; coluna fase reversa C18 (SEA18 $5\mu\text{m}$ $15\times 0,46$, Teknokroma); fase móvel composta de água deionizada (pH $3,00$ ajustado com H_3PO_4):acetonitrila na proporção de $78:22$, respectivamente; vazão de $0,850\text{ mL min}^{-1}$. Nestas condições experimentais, determinou-se uma curva analítica do MET no intervalo de concentração de $0,5$ a $60,0\text{ mg L}^{-1}$. A curva analítica obtida foi: $\text{Área} = -9,81294 + 128,70069 [\text{MET mg L}^{-1}]$, $R = 0,99981$.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO

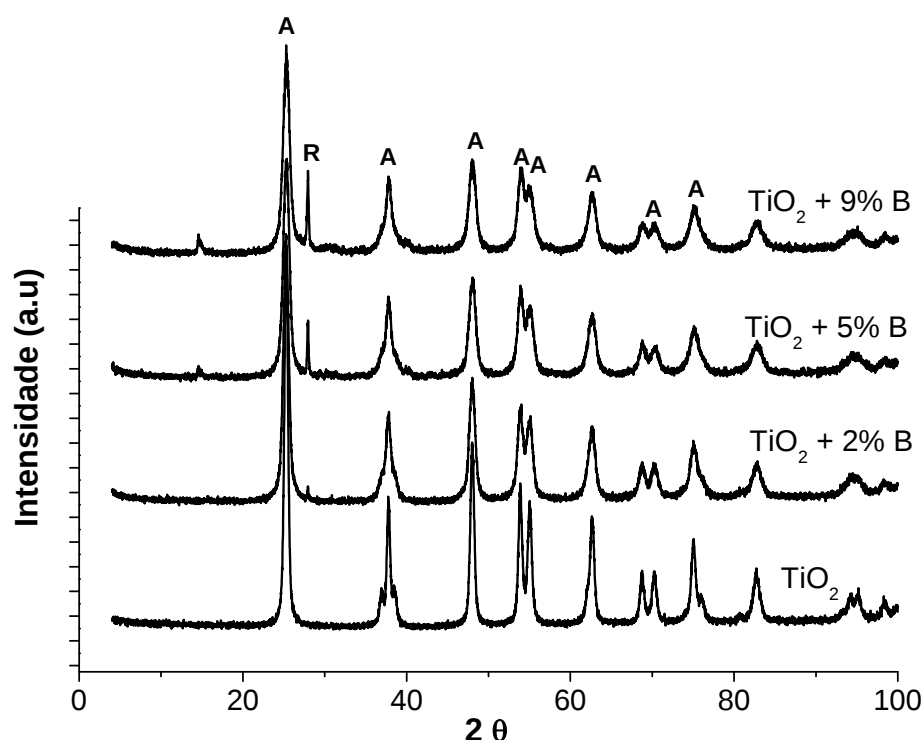
Para verificar a influência da dopagem de boro nos materiais sintetizados realizaram-se estudos de caracterização estrutural, morfológica e textural. Foram caracterizadas as seguintes amostras: TiO_2 puro e dopados com 2, 5 e 9% B(m/m) (CAVALCANTE et al., 2015a). A escolha das amostras para caracterização foi

baseada nos resultados de atividade fotocatalítica que serão discutidas na seção 3.3.2.

3.3.1.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Com a finalidade de investigar as mudanças de estrutura de fase do TiO_2 após dopagem com boro, um estudo sistemático de DRX foi realizado. A Figura 24 corresponde aos difratogramas do TiO_2 puro e do TiO_2 dopado com as diferentes proporções de boro. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram picos característicos da fase anatase em $25,4^\circ$, $37,9^\circ$, $48,1^\circ$, $54,2^\circ$, $55,2^\circ$, $62,8^\circ$ e $75,4^\circ$. Nas amostras contendo boro foram observados picos característicos da fase rutilo em $27,5^\circ$ (LIANG et al., 2013), enquanto que apenas a presença da fase anatase foi observado em TiO_2 puro.

FIGURA 24: Difratogramas de raio X das amostras de TiO_2 puro e dopados com diferentes teores de boro., calcinados a 450°C .



Os resultados das proporções das fases cristalinas estão sumarizados na Tabela 2. As amostras de TiO_2 dopadas com B mostraram uma estrutura de dupla fase constituída de anatase e rutilo, com o incremento da fase rutilo com o aumento

do teor de boro. Isto demonstra que a dopagem com B afeta a estrutura cristalina das amostras, favorecendo uma maior diversidade de fases cristalinas. Estes resultados estão de acordo com outros autores (ZALESKA et al., 2009; LIANG et al., 2013).

A equação de Scherer (Equação 16) foi aplicada para calcular o tamanho dos cristais da fase anatase para as amostras de TiO_2 puro e dopadas com B (Tabela 2). O tamanho dos cristais diminuiu com o incremento de boro variando de 28,49 para 15,99 nm. Estes resultados estão consistentes com os estudos realizados por KHAN et al., 2008 e JUNG et al., 2004, que relataram que estas observações podem estar relacionadas com íons de B(III) intersticiais que equilibram a carga residual de TiO_2 e levam a redução das energias superficiais, que por sua vez, eventualmente pode dificultar o crescimento dos cristais.

TABELA 2: Tamanho do cristal da fase anatase e proporções das fases cristalinas para os catalisadores.

Catalisador	Tamanho do Cristal Anatase (nm)	Proporção de Fase (%)	
		Anatase	Rutilo
TiO_2	28,49	100	0
+ 2% B	17,87	88,75	11,25
+ 5% B	16,59	74	26
+ 9% B	15,99	66,76	33,24

Refinamento estrutural com o método de Rietveld foi realizado para melhor avaliar a caracterização dos nanocristais do TiO_2 dopado com B, a fim de compreender a inserção do B na estrutura cristalina do TiO_2 .

A amostra analisada foi TiO_2/B (5% m/m). Quase todos os picos do difratograma podem ser indexados para a fase cristalina anatase do TiO_2 como também observado na amostra não dopada (Figura 24). Entretanto, dois picos foram adicionalmente detectados: um pico de baixa intensidade em 15° e outro pico mais intenso e relativamente fino em $27,8^\circ$.

A Figura 25 mostra a representação final da montagem de Rietveld, que só foi convergida quando realizada considerando três fases cristalinas, a partir dos Códigos de Arquivos de Informações Cristalográficas (CIF), nomeadas: TiO_2 anatase (Código CIF 96,946), TiO_2 rutilo dopado com B (código CIF 82.657) e H_3BO_3 , (denominado de sassolite) (código CIF 24711) que pode ser formado através do

óxido B_2O_3 e subsequente adsorção de moléculas de água, como descrito na literatura (MOON, et al., 2004).

Estas CIFs são arquivo padrões indexados de informações cristalográficas, promulgada pela União Internacional de Cristalografia (IUCr). Através do difratograma de Raios X refinado pelo método de Rietveld na Figura 25 pode-se observar além do difratogramas de Raios X (em preto), as curvas calculadas de ajuste sobrepostas (em vermelho). Logo abaixo estão indicadas as posições dos picos de Bragg relativos às fases cristalinas anatase, rutilo dopado com boro e sassolite presentes nas amostras e mais abaixo os resíduos dos ajustes calculados. Observa-se que as curvas calculadas possuem um ótimo ajuste sobre o difratograma e que os sobrepõem ao longo dos mesmos. Os resultados de refinamento Rietveld indicaram que o boro foi incorporado na fase rutilo, como descrito por outros pesquisadores (GREY, et al., 1996). A análise quantitativa da fase resultou em 0,7% de B dopado na fase rutila e 4,9% como fase sassolite. Os parâmetros de células unitárias refinados estão sumarizados na Tabela 3.

FIGURA 25: Difratograma de Raios X refinados pelo método de Rietveld para a amostra de TiO_2 dopada com 5%B. Os padrões calculados e observados são representados, respectivamente, como linha vermelha e círculos pretos e o resíduo como linha azul.

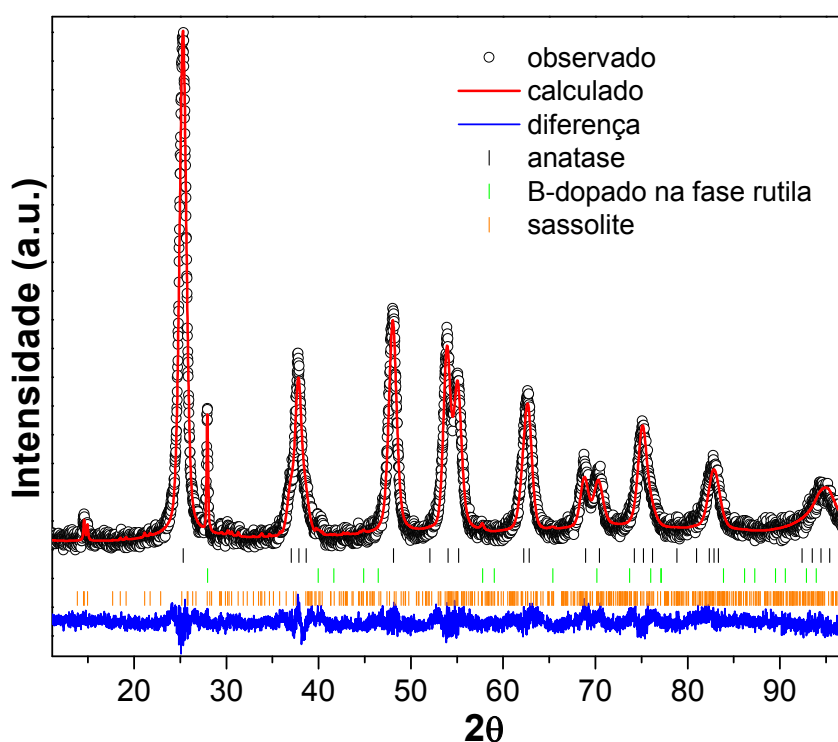


TABELA 3: Parâmetros de célula unitária refinado para as três fases apresenta em TiO₂/B (5% m/m).

Parâmetros/fase	TiO ₂ Anatase	TiO ₂ rutilo dopado com B	Sassolite H ₃ BO ₃
<i>a</i>	3,7778	4,5097	7,0504
<i>b</i>			7,0738
<i>c</i>	9,4921	2,4710	6,5948
<i>α</i>	90,0000	90,0000	91,9874
<i>β</i>			101,5140
<i>γ</i>			119,8134
<i>grupo espacial</i>	<i>I41/a</i>	<i>p42/m</i>	<i>p-1</i>
<i>Densidade</i>	3,928 gm/cm ³	5,244 gm/cm ³	1,487 gm/cm ³
<i>Volume</i>	135,476	50,255	276,145

3.3.1.2. DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL POR BET

A área superficial dos óxidos foi obtida através dos experimentos de adsorção e dessorção de nitrogênio (Figura 26), usando o método matemático conhecido como BET. Os valores de área superficial BET (A_{BET}), volumes de poro (V_p) e diâmetro de poro (D_p) são mostrados na Tabela 4. Observou-se que TiO₂ dopado com 2% e 5% de boro exibiram maiores áreas superficiais em comparação ao TiO₂ puro. Um semiconductor com uma maior área superficial tende a ter uma melhor resposta fotocatalítica devido ao aumento do número de sítios ativos da superfície do catalisador para a adsorção de moléculas de reagentes. Consequentemente é mais fácil o transporte de massa e, como resultado, uma maior eficiência é obtida (PELAEZ et al., 2012; DENG et al., 2013). O diâmetro médio dos poros (D_p) encontra-se dentro da faixa de 7,5 a 9,8 nm, com volume total dos poros entre 0,10 a 0,25 cm³g⁻¹.

Como conhecido, poros com diâmetro de 2 a 50 nm correspondem a materiais mesoporosos. Pela Figura 26 verifica-se que as isotermas estão de acordo com o padrão típico de material mesoporoso (Tipo IV, segundo a classificação IUPAC das isotermas de adsorção física), indicando a natureza mesoporosa dos materiais (SING, 1985). Verifica-se que a histerese aumenta com o incremento da

porcentagem de boro, isto está de acordo com os dados de diâmetro de poros obtidos. Observa-se que aumentando a porcentagem de boro, diminui o tamanho de poro e consequentemente, aumenta a porosidade da amostra.

FIGURA 26: Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para os óxidos sintetizados.

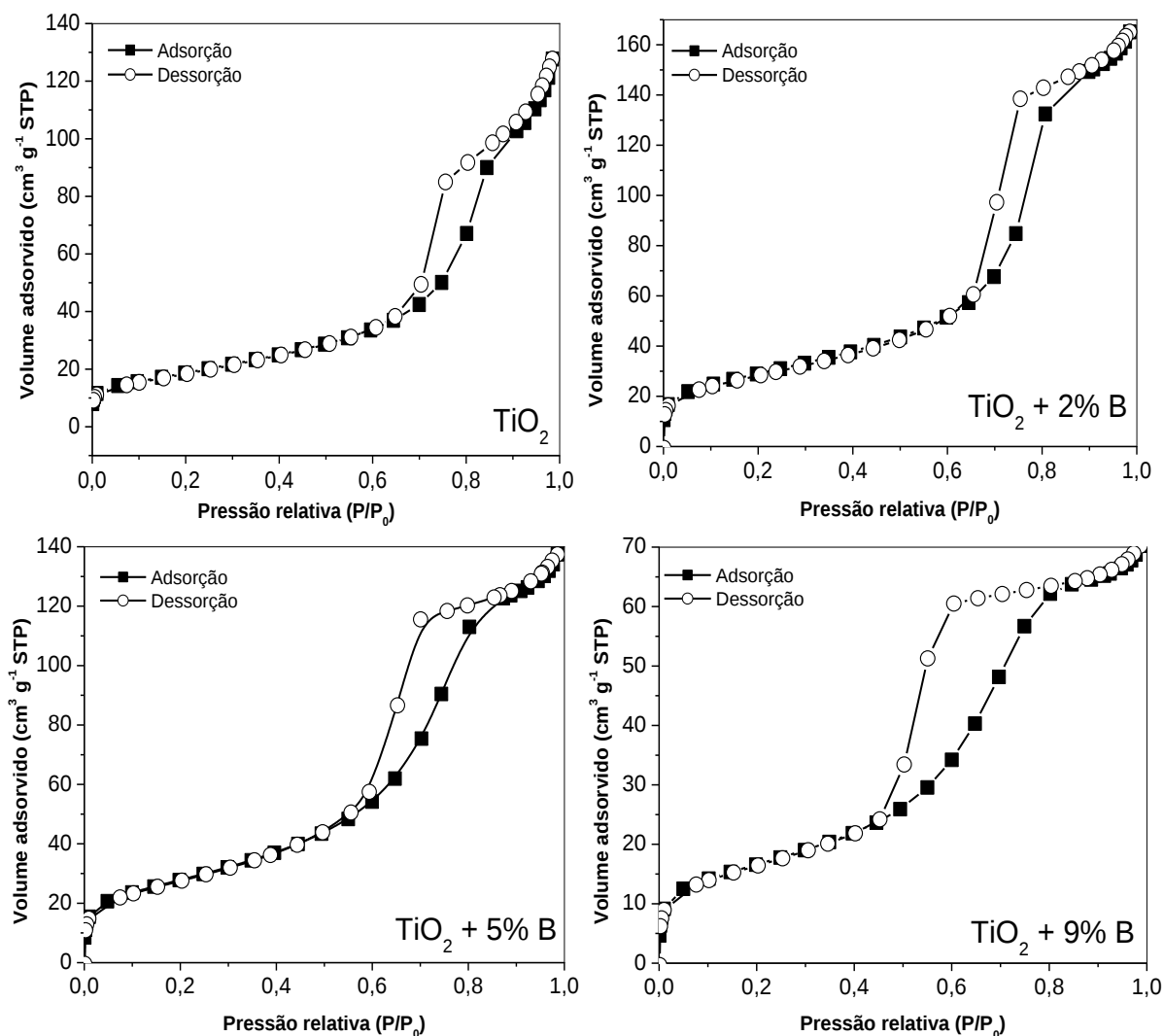


TABELA 4: Parâmetros estruturais dos catalisadores analisados por isotermas de adsorção de N_2 .

Catalisador	A_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
TiO_2	$68,11 \pm 0,17$	nd	Nd
+ 2% B	$103,55 \pm 0,70$	0,255408	9,86597
+ 5% B	$100,19 \pm 0,35$	0,212581	8,48697
+ 9% B	$59,11 \pm 0,32$	0,108637	7,35193

nd = não determinado

3.3.1.3. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE BANDGAP (E_{bg}) POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

Os experimentos de espectroscopia de reflectância difusa (Figura 27) forneceram dados de absorbância dos óxidos estudados. Os valores de energia de band gap (E_{gap}) foram estimados pela regressão linear do declive de absorção mediante uma extrapolação a reta tangente do gráfico de energia ($E = 1240,82/\lambda$) versus absorbância. Este parâmetro de relevante importância para o processo fotocatalítico, uma vez que quanto menor o E_{bg} maior deveria ser o potencial fotocatalítico do material, pois necessitará de luz de menor energia para ativá-lo.

Os dados de E_{bg} dos óxidos estão reunidos na Tabela 5. O valor de E_{bg} do fotocatalisador mais ativo (TiO_2 dopado com 5%B (m/m)) foi praticamente igual ao do TiO_2 puro. Nenhum deslocamento do bandgap foi observado para TiO_2 dopado com boro. Estes resultados estão de acordo com outros estudos (ZALESKA et al., 2009) e cálculos teórico realizados por XU et al., 2006.

FIGURA 27: Espectros de absorbância UV-Vis para os catalisadores. O gráfico interior mostra a absorbância em função da energia (eV) para o $TiO_2/5\%B$ com extrapolação da curva para a determinação do E_{bg} .

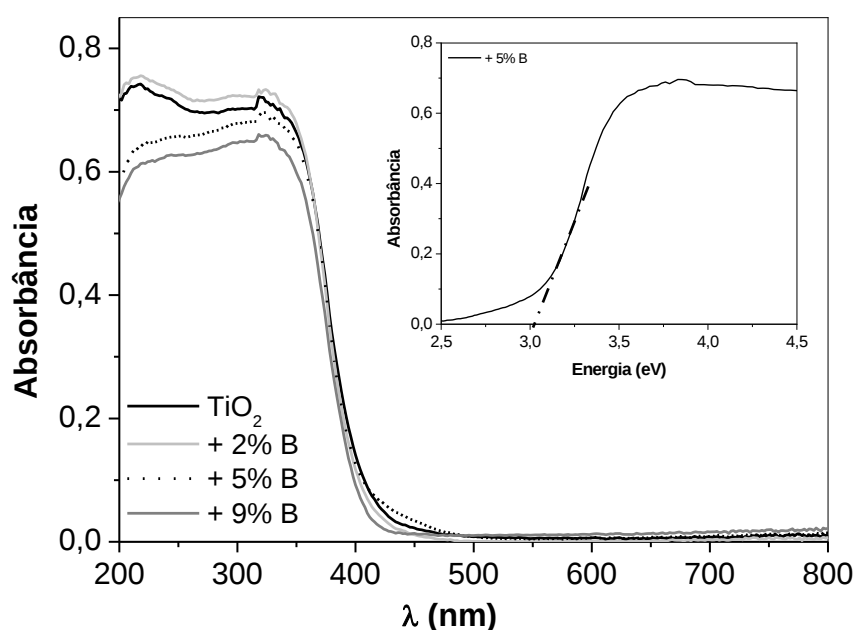


TABELA 5: Valores de E_{bg} para os fotocatalisadores.

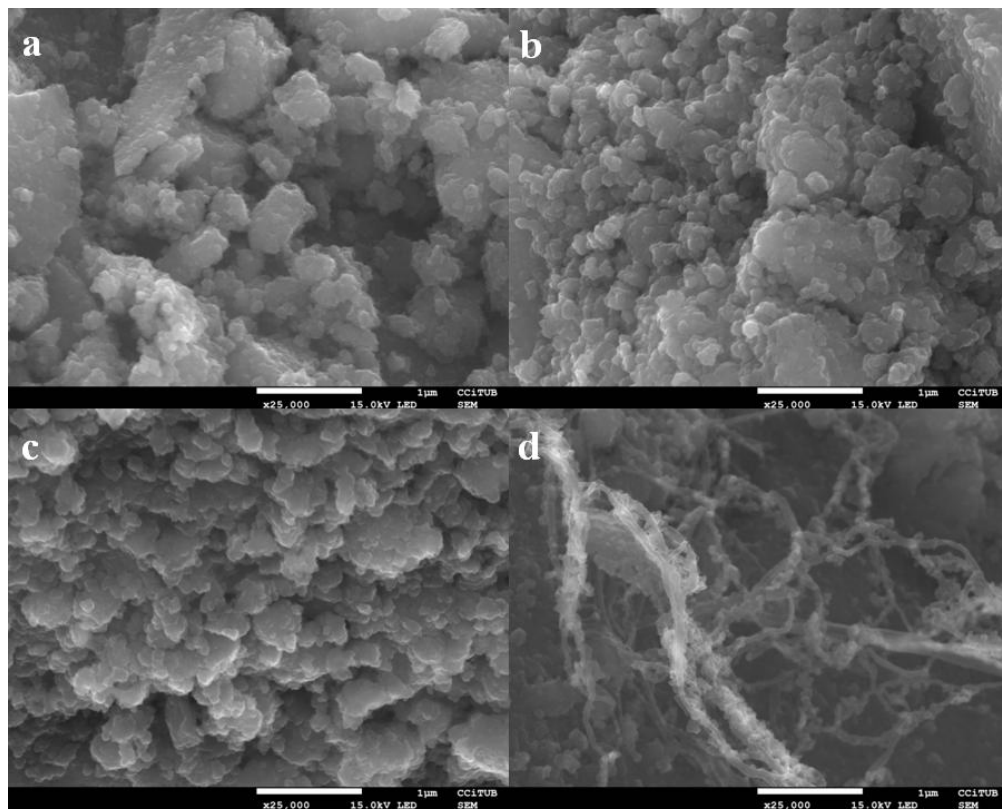
Catalisador	E_{bg} (eV)
TiO ₂	3,05
+ 2% B	3,05
+ 5% B	3,04
+ 9% B	3,02

3.3.1.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens de MEV de TiO₂ puro e TiO₂ dopado com diferentes proporções de boro são mostrados na Figura 28. Um exame detalhado das imagens de MEV revelam que as partículas são relativamente uniformes e forma aproximadamente esférica para TiO₂ puro e dopado com 2 e 5% B. Na figura 28a (TiO₂ puro) verifica-se que os aglomerados são constituídos por grandes agregados de partículas. Estes tipos de agregados são menores e mais uniformes nos materiais contendo boro (Figura 28b e 28c).

A morfologia dos catalisadores está de acordo com os valores de área superficial. Os agregados maiores em TiO₂ puro e TiO₂ dopado com 9% de boro apresentaram uma área superficial menor. Figura 28d (TiO₂ com 9% B) revela que a amostra é formada por partículas alongadas, semelhantes a hastes, e os aglomerados são fundidos em conjunto para formar grãos irregulares maiores.

FIGURA 28: Imagens de MEV das amostras (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2 + 2\% \text{ B}$, (c) $\text{TiO}_2 + 5\% \text{ B}$, (d) $\text{TiO}_2 + 9\% \text{ B}$.



3.3.1.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO ($\text{MET}_{\text{CARAC}}$)

A Figura 29 apresenta as imagens de $\text{MET}_{\text{CARAC}}$ e os histogramas das distribuições do tamanho de partículas estimados usando o diâmetro de Feret para os diferentes catalisadores sintetizados. O diâmetro médio estimado (D_m) é mostrado na Tabela 6. A presença de boro afeta significativamente o tamanho das partículas, o diâmetro diminui à medida que o teor de boro aumenta, o que está de acordo com os dados obtidos a partir da análise de DRX.

FIGURA 29: Imagens de MET e distribuição de tamanho de partículas para as amostras: (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2 + 2\% \text{ B}$, (c) $\text{TiO}_2 + 5\% \text{ B}$, (d) $\text{TiO}_2 + 9\% \text{ B}$.

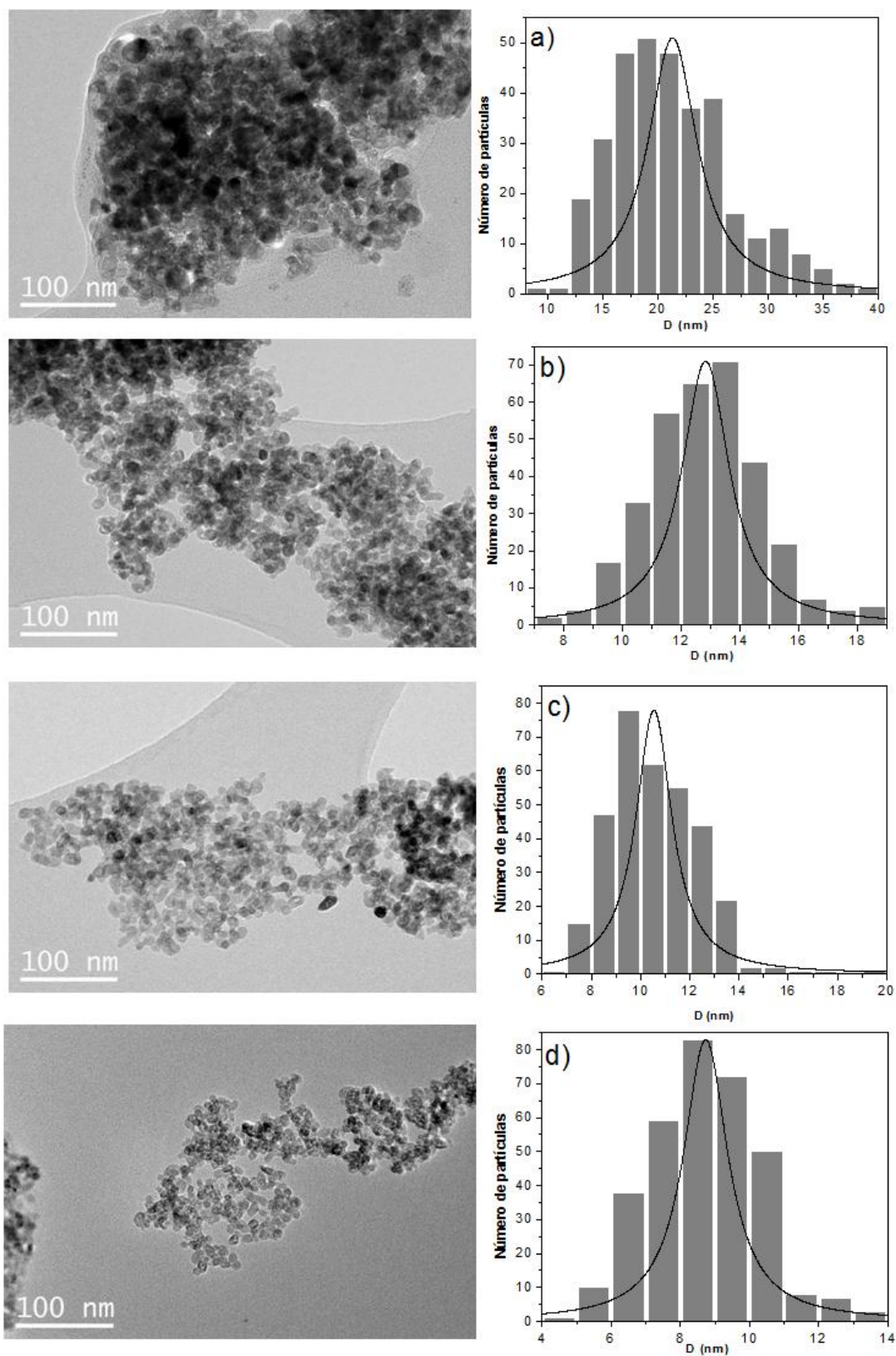


TABELA 6: Valores dos diâmetros médios (D_m) estimados das partículas dos fotocatalisadores.

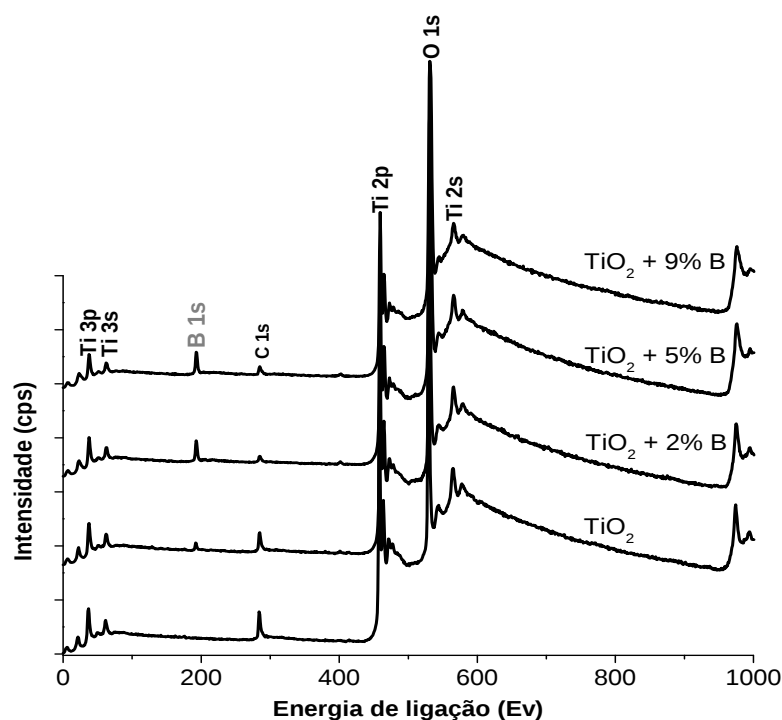
Catalisador	D_m (nm)
TiO ₂	21,29±5,42
+ 2% B	12,82±1,97
+ 5% B	10,54±1,79
+ 9% B	8,73±1,56

3.3.1.6. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

A análise de XPS foi utilizada para analisar a estrutura química superficial dos catalisadores e para verificar as alterações na composição química em função da presença de boro. Os resultados são apresentados na Tabela 7 e 8 e nas Figuras 30 à 33.

A Figura 30 apresenta o espectro exploratório de XPS para as amostras sintetizadas.

FIGURA 30: Espectros exploratórios de XPS do TiO₂ puro e das amostras dopadas com B.



Os espectros de alta resolução foram obtidos após correção da energia de ligação, pelo método de calibração a partir da energia de ligação do pico do C1s em 284,80 eV.

A Figura 31 mostra os espectros de XPS de alta resolução obtidos relativos à transição Ti2p. Os valores de energia de ligações em eletrovolts (eV) para cada componente do Ti2p é mostrado na Tabela 7.

Os parâmetros de ajuste espectrais foram compilados a partir da base de dados do Instituto Internacional de Padrões e Tecnologia, NIST (WAGNER et al., 2003) e a partir de dados da literatura (BIESINGER et al., 2008 e 2010).

Um catalisador a base de titânio pode-se apresentar como uma mistura com diferentes estados de oxidação (0 a IV) apresentando diferentes energias de ligações.

A partir dos dados da literatura (WAGNER et al., 2003, BIESINGER et al., 2008 e 2010) pode-se observar que à presença de Ti^{4+} mostra picos $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ com energia de ligação de $468,7 \pm 0,2$ eV e $464,4 \pm 0,08$ eV, respectivamente correspondente ao TiO_2 (WAGNER et al., 2003, BIESINGER et al., 2008 e 2010).

Os valores de ligações para o Ti^{3+} é de $457,3 \pm 0,7$ eV e 462,5 eV atribuídos aos picos $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ respectivamente, correspondendo ao Ti_2O_3 (WAGNER et al., 2003, BIESINGER et al., 2008 e 2010).

Os valores de ligações para o Ti^{2+} é de $455,5 \pm 0,6$ eV e 461,1 eV atribuídos aos picos $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ respectivamente, correspondendo ao TiO .

E para o titânio metálico, Ti^0 , as energias de ligações são $453,6 \pm 0,6$ eV ($2p_{3/2}$) e 460 eV ($2p_{1/2}$) (WAGNER et al., 2003, BIESINGER et al., 2008 e 2010).

Através dos valores de energia de ligações obtidos experimentalmente para os diferentes componentes do Ti2p (Figura 31 e Tabela 7) pode-se observar a presença de pequenas quantidades das espécies reduzidas Ti^{3+} e Ti^{2+} nos catalisadores sintetizados. Observa-se um pequeno incremento da porcentagem de Ti(III) e Ti(II) com o aumento do teor de boro (Figura 31 B-D), decrescendo a porcentagem de Ti(III) para a amostra dopada com 9%B (Figura 31 D). Comparando os valores de energia de ligação de todos os componentes do Ti2p pode se verificar que corroboram com os valores descritos na literatura (WAGNER et al., 2003, BIESINGER et al., 2008 e 2010).

FIGURA 31: Espectros de alta resolução do pico Ti 2p para as amostras: (A) TiO_2 puro, (B) $\text{TiO}_2 + 2\%$ B, (C) $\text{TiO}_2 + 5\%$ B, (D) $\text{TiO}_2 + 9\%$ B.

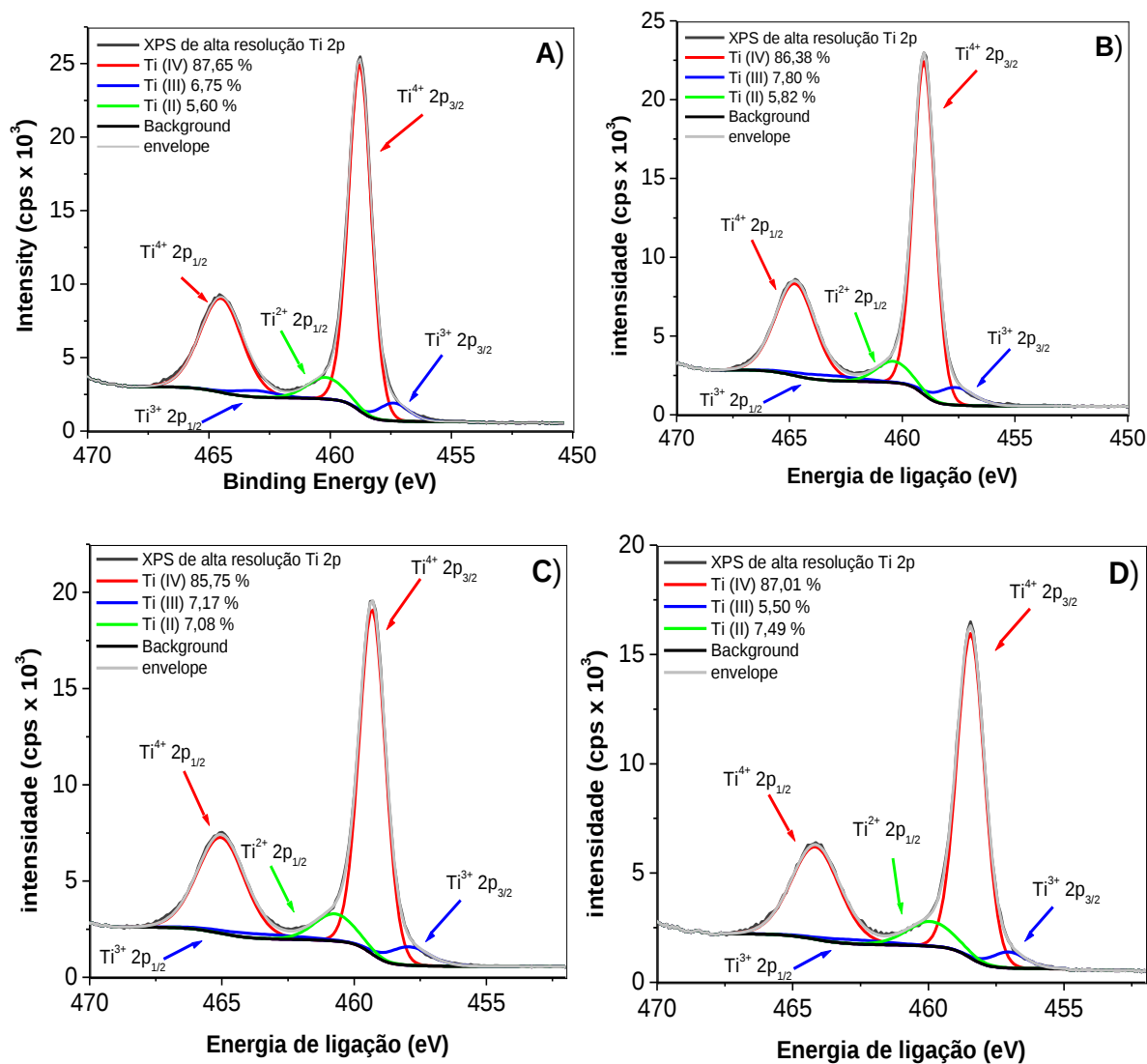


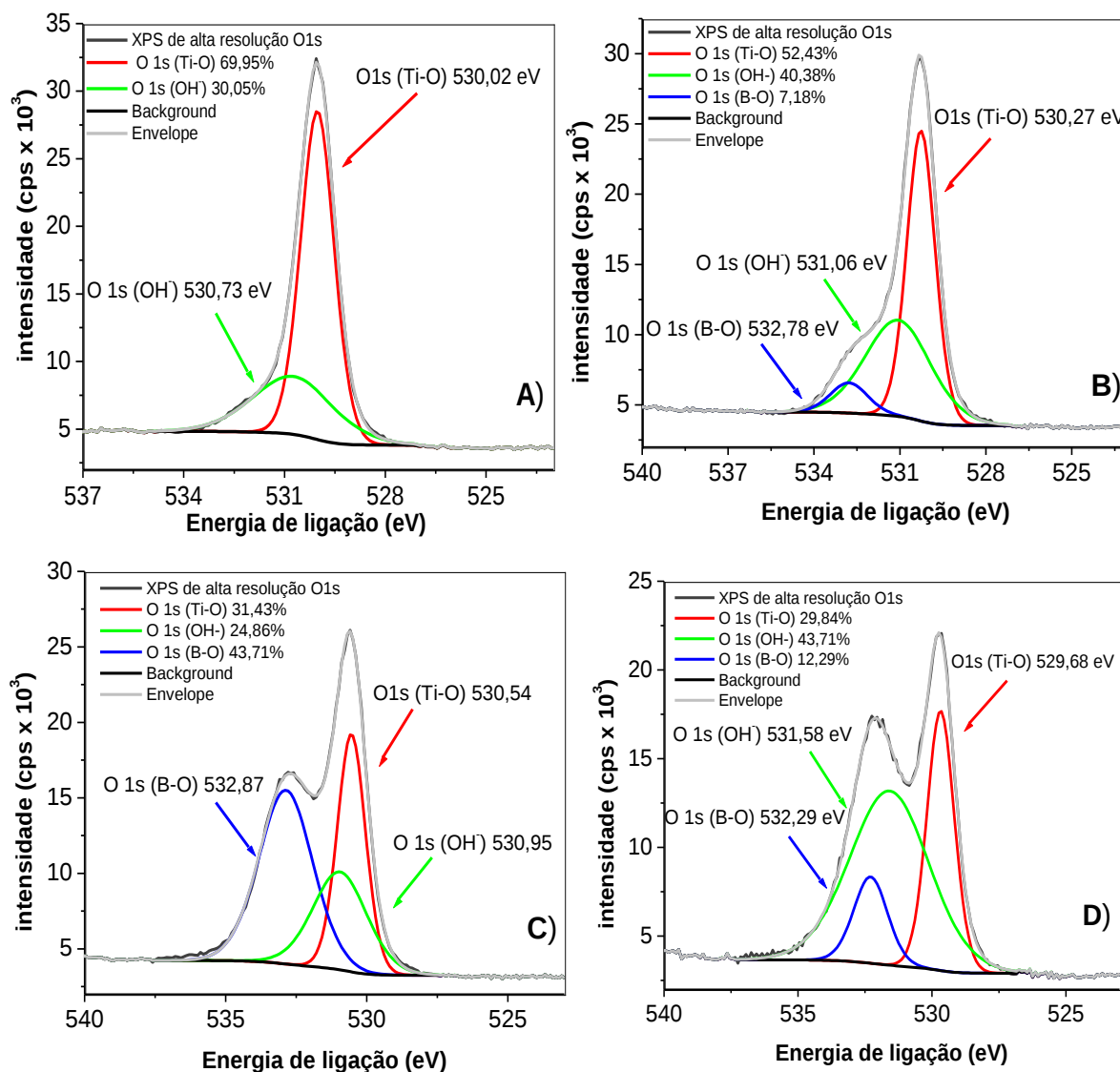
TABELA 7: Energias de ligação (eV) e contribuição dos espectros de alta resolução do Ti2p para os diferentes catalisadores:

Catalisador	Composição (Ti)	Energia de ligação (eV) Ti2p _{3/2}	Energia de ligação (eV) Ti2p _{1/2}	Contribuição (%)
TiO ₂	Ti(IV)	458,78	464,50	87,65
	Ti(III)	457,38	463,10	6,75
	Ti(II)	n.i.	460,15	5,60
+ 2% B	Ti(IV)	459,03	464,75	86,38
	Ti(III)	457,63	463,35	7,80
	Ti(II)	n.i.	460,39	5,82
+ 5% B	Ti(IV)	459,31	465,03	85,75
	Ti(III)	457,91	463,63	7,17
	Ti(II)	n.i.	460,73	7,08
+ 9% B	Ti(IV)	458,44	464,16	87,01
	Ti(III)	457,04	462,76	5,50
	Ti(II)	n.i.	459,92	7,49

n.i. = não identificado

A Figura 32 mostra os espectros de alta resolução O1s para o TiO₂ puro e dopado com diferentes proporções de boro. A região O1s do TiO₂ puro (Figura 32 A) é composta de dois picos em 530,02 eV e 530,73 eV, correspondendo as ligações Ti-O e Ti-OH, respectivamente. Esses valores estão de acordo com os valores de energia de ligação descritos na literatura (BIESINGER et al., 2010). Para as amostras dopadas com boro foi observado a presença de um novo pico relacionado com a ligação Ti-O-B (valores de energia de ligação estão inseridos nas Figuras 32B à 32D), confirmando a presença de incorporação de B na estrutura cristalina do TiO₂.

FIGURA 32: Espectros de alta resolução do pico O1s para as amostras: (A) TiO_2 puro, (B) $\text{TiO}_2 + 2\% \text{ B}$, (C) $\text{TiO}_2 + 5\% \text{ B}$, (D) $\text{TiO}_2 + 9\% \text{ B}$.

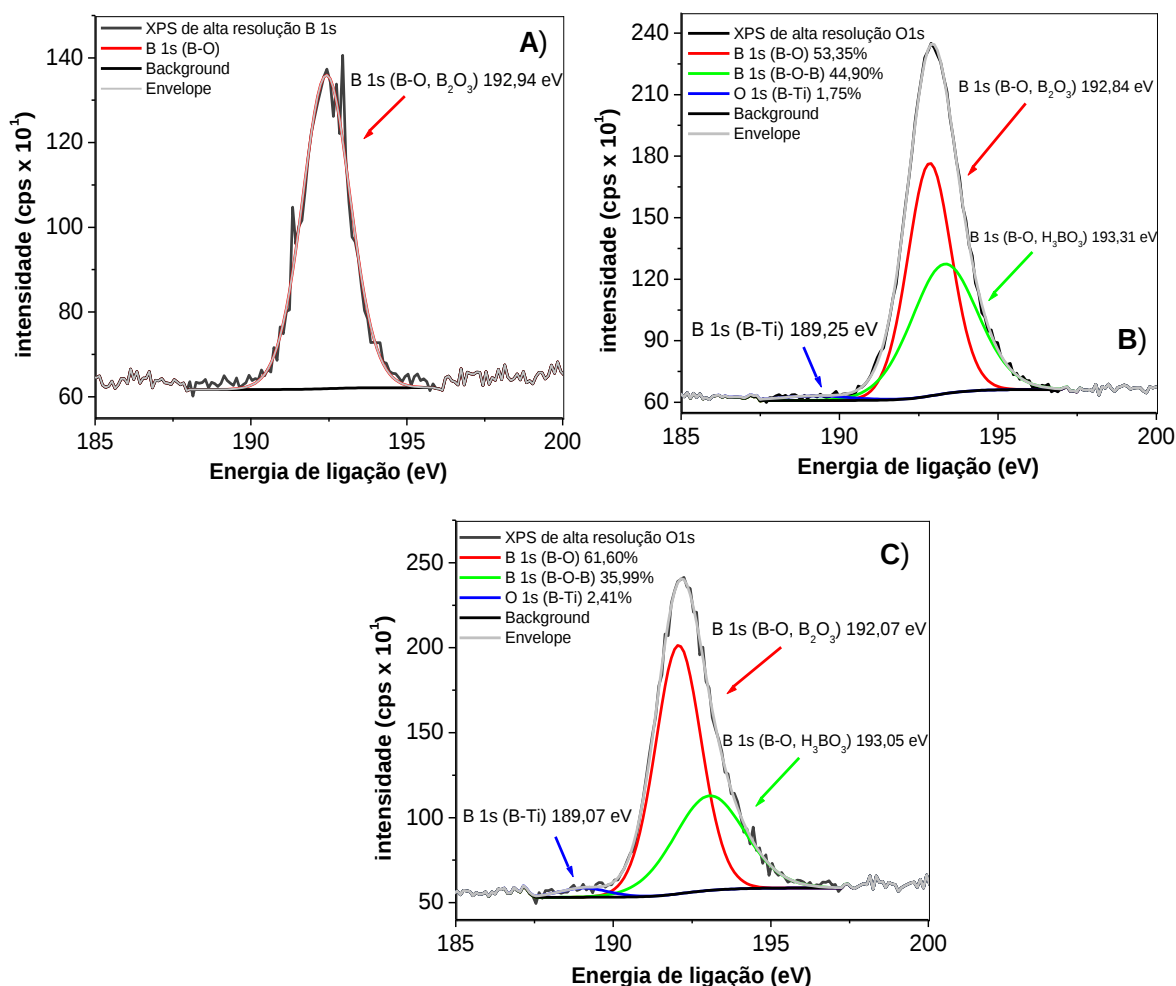


O padrão de energia de ligação do B 1s (para ligação B-O) na forma de B_2O_3 e H_3BO_3 é igual a 192,9 eV e 193,3 respectivamente, e na forma de TiB_2 é igual a 187,5 eV (para a ligação B-Ti) (WAGNER et al., 2003; ZALESKA et al., 2008b; LIANG et al., 2013).

A Figura 33 apresenta os espectros de XPS de alta resolução da região do pico B1s, decomposto em suas contribuições para as diferentes porcentagens de boro. Estes espectros mostram que para a amostra dopada com 2%B (Figura 33A) obteve-se um pico em 192,94 eV correspondente a ligação B-O na forma de B_2O_3 . Já para as amostras dopadas com 5% e 9% de B (Figura 33B e C), observou a presença de três componentes, referentes as ligações B-O no óxido B_2O_3 , B-O na

forma de sassolite, H_3BO_3 , e B-Ti na forma de TiB_2 . Os valores de energia de ligação para cada componente estão inseridos nos espectros (Figura 33A à C).

FIGURA 33: Espectros de alta resolução do pico B1s para as amostras: (A) TiO_2 + 2% B, (B) TiO_2 + 5% B, (C) TiO_2 + 9% B.



A Tabela 8 mostra a porcentagem atômica obtida a partir dos resultados de XPS.

TABELA 8: Porcentagem atômica, obtida por XPS de Boro presente no TiO_2 .

Catalisador	B (at.%)
TiO_2	0
+ 2% B	3,53
+ 5% B	9,70
+ 9% B	24,55

3.3.1.7. POTENCIAL ZETA

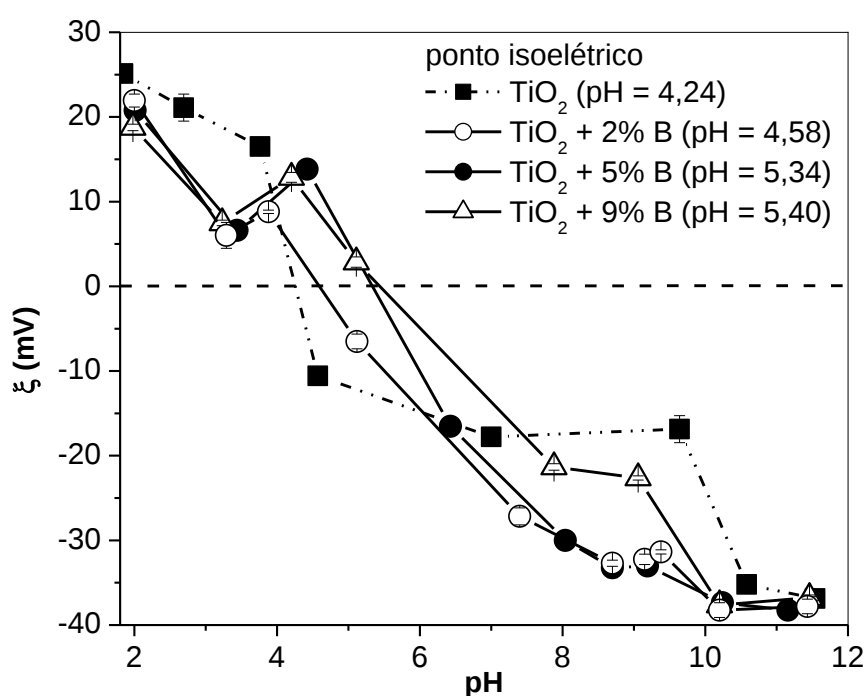
De todos os parâmetros físico-químicos que caracterizam a interface sólido/água, o potencial zeta é particularmente importante. As medidas de potencial

zeta foram realizadas a fim de descobrir se o material apresenta boa estabilidade eletrostática quando em suspensão. A Figura 34 apresenta o potencial Zeta (ζ) em função de pH para os diferentes catalisadores de TiO_2/B . Para todas as amostras, os potenciais zeta são positivos para os valores de pH baixos e negativo para os valores de pH altos, o que está de acordo com outros estudos (PAZOKIFARD et al., 2012; SCHÜLER et al., 2013).

Os pontos isoelétricos, onde as curvas do potencial zeta cruzam a linha zero no gráfico, as partículas tem carga zero (SCHÜLER et al., 2013). O ponto isoelétrico de TiO_2 puro, $\text{TiO}_2/2\%\text{B}$, $\text{TiO}_2/5\%\text{B}$ e $\text{TiO}_2/9\%\text{B}$ são 4,24; 4,58; 5,34 e 5,40, respectivamente.

O valor de potencial zeta é um índice apropriado para determinar a interação eletrostática repulsiva entre as partículas. Considera-se geralmente que as nanopartículas com um potencial zeta maiores que + 30 mV ou menores que - 30 mV são consideradas eletrostaticamente estáveis (PAZOKIFARD et al., 2012), enquanto aquelas cujo valor se situa acima de -30 mV e abaixo de +30 mV são instáveis e podem flocular. Os resultados das medidas de potencial zeta indicam que as nanopartículas de TiO_2 puros são estáveis a um pH <10, enquanto que as partículas de TiO_2 dopados são estáveis a um pH <9,6 para 2% B e pH <8,0 para 5% e 9% de boro.

FIGURA 34: Potential zeta versus pH para as amostras de TiO_2 puro e dopadas com B.



3.3.2. INVESTIGAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS FOTOCATALISADORES ATRAVÉS DA FOTODEGRADAÇÃO DO FÁRMACO METOPROLOL

Um estudo prévio de adsorção foi realizado para o MET (50 mg L^{-1}). O fármaco foi colocado em contato com TiO_2 dopado com diferentes proporções de boro ($0,4 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador) sem controle do pH ($\text{pH} \approx 6.3$). As soluções foram agitadas a uma velocidade constante de 300 rpm e à temperatura ambiente durante 24 h. As amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados e a concentração de MET foi medida. Pelos resultados (dados não mostrados) observou-se que o efeito de adsorção de MET no catalisador sintetizado foi praticamente insignificante.

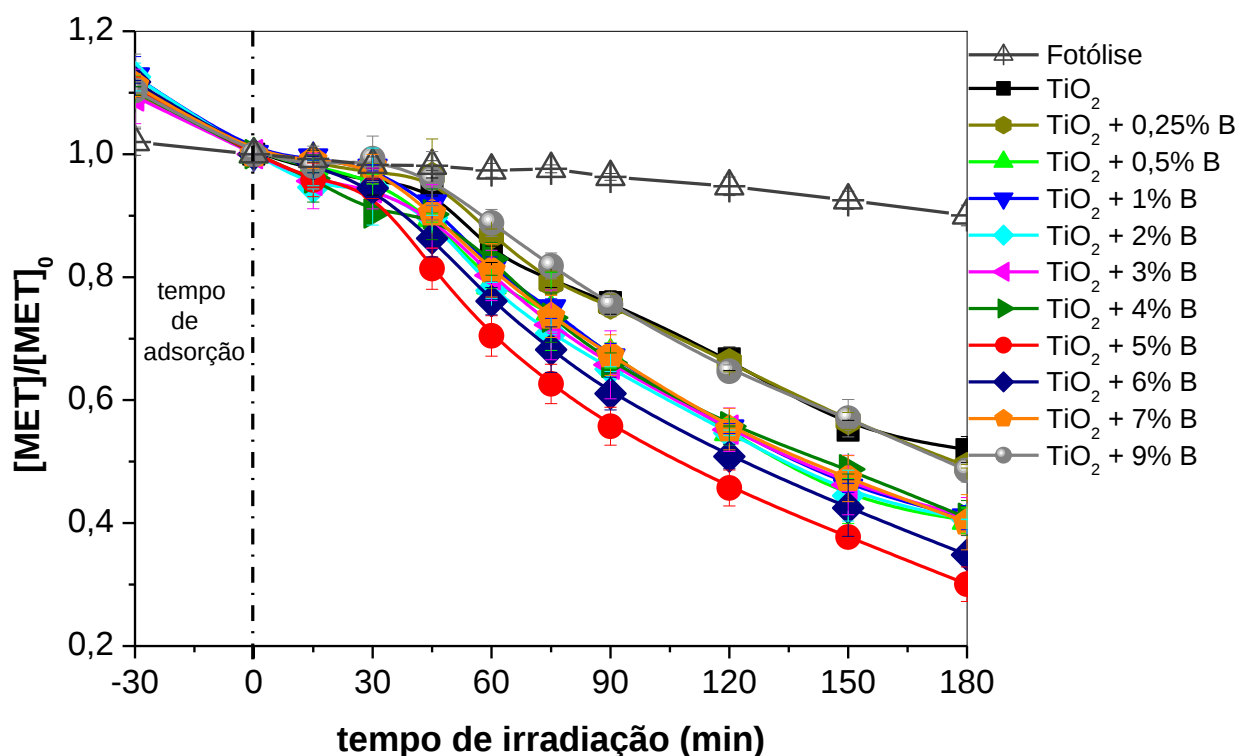
As atividades fotocatalíticas dos óxidos foram investigadas na degradação do fármaco MET utilizando o simulador solar (50 mg L^{-1} de MET e $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador). Os experimentos de degradação foram monitorados pelo decaimento da degradação utilizando a técnica de CLAE. Os resultados são mostrados na Figura 35.

Como pode se observar pelos resultados, a fotólise direta foi insuficiente para degradar MET, apenas 10% do fármaco foi degradado após 180 min sobre radiação UV-Vis com uma lâmpada de Xenon (fluxo de fótons de $2,99 \times 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$). ROMERO et al. 2013, mencionaram em seu trabalho que este comportamento pode ser devido o espectro de absorção de MET sobrepor apenas parcialmente o espectro da radiação incidente. Os autores calcularam o coeficiente de absorvidade molar e obtiveram um valor de $281 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Este baixo valor explica a estabilidade de MET quando exposto a este tipo de irradiação. RIVAS et al. 2010, também observaram que processo de fototransformação de MET não é tão rápido, e atribuíram ao baixo valor do coeficiente de absorção molar do MET, confirmado por dados experimentais.

Verifica-se que o TiO_2 puro apresenta uma baixa degradação de MET (48%) após 180 minutos de tratamento. Entretanto a taxa de degradação de MET aumenta com o incremento da porcentagem de boro, atingindo 70% de remoção com TiO_2 dopado com 5%B. Com a porcentagem de 6%B a conversão de MET começa a decrescer, atingindo 51% de remoção com o catalisador dopado com 9%B, possivelmente porque nesta porcentagem de B, um nível de saturação máxima da superfície da partícula do semiconductor foi atingido. Uma quantidade excessiva de

boro ocupa os sítios ativos do catalisador, inibindo a absorção de radiação sobre as partículas de TiO_2 . Em tais condições, ocorre a cristalização de sassolite (HBO_3) e um aumento da fase rutilo, diminuindo assim a sua atividade fotocatalítica (DEVI et al., 2013).

FIGURA 35: Curvas de degradação de MET por TiO_2 e TiO_2/B . $[\text{MET}]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$.



Os resultados mostraram que a degradação de MET é mais eficiente com TiO_2 dopado com 5% B do que com TiO_2 puro, confirmando o grande potencial do processo de dopagem para a remoção de contaminantes orgânicos.

Alguns fatores pode ser citados como responsáveis pela melhora significativamente da remoção de MET utilizando TiO_2 dopado com B: (i) a dopagem com B forma duas novas ligações químicas, B-O-Ti e B-O-B, o que beneficia a fotodegradação (comprovados pelos resultados de caracterização por XPS), (ii) o tamanho do cristal e o tamanho da partículas das amostras de TiO_2 torna-se menores a medida que a quantidade de boro aumenta, assim aumenta a área superficial, e consequentemente aumenta a absorção de MET, incrementando a fotodegradação (comprovados pelos resultados de caracterização através das seguintes técnica: área superficial BET, DRX e $\text{MET}_{\text{CARAC}}$). (iii) o boro ocupa os sítios

intersticiais entre os cristais do TiO_2 na forma de sassolite (H_3BO_3) e na fase rutila, melhorando as propriedades microestruturais e incrementando a degradação do MET (comprovado pelo refinamento de Rietveld), (iv) a formação da estrutura mesoporosa com a dopagem (comprovado pelos padrões de isoterma BET obtidos e pelos tamanhos dos poros), (v) e a formação de Ti(III) (comprovados pelos resultados de caracterização por XPS), com efeito benéfico na redução da recombinação do par elétron/lacuna. Estes fatores estão de acordo com as discussões propostas por outros pesquisadores (CHEN et al., 2006; BAGWASI et al., 2013; DEVI e KAVITHA, 2013; DOZZI e SELLI, 2013; LIANG et al., 2013;).

3.4. CONCLUSÕES

Novos fotocatalisadores foram preparados para aplicação em fotocatalise. Os resultados indicaram que as mudanças físicas e químicas introduzidas nas partículas do catalisador (aumento da área superficial, estrutura mesoporosa, estrutura cristalina anatase-rutilo, presença de B na forma de sassolite e B_2O_3 , formação de Ti(III) , nova ligação B-O-Ti no retículo cristalino) e a proporção de boro desempenharam papéis importantes na reação de fotodegradação.

Os resultados de degradação de MET demonstraram que a eficiência fotocatalítica de TiO_2 (48% de remoção de MET) é substancialmente melhorada através da dopagem, obtendo como o melhor catalisador TiO_2 dopado com 5%B (70% de remoção).

Os resultados da eficiência fotocatalítica foram corroborados pelos resultados da caracterização, onde se pode verificar que o catalisador dopado com 5%B apresentou partículas mais uniformes em tamanho e forma aproximadamente esférica, alta área superficial ($100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), estrutura cristalina constituída das duas fases anatase-rutilo (74:26), redução do tamanho do cristal (16,59 nm), redução do tamanho de partícula (10,54 nm) e formação de estrutura mesoporosa constatado pelo tamanho do diâmetro do poro (8,49 nm) e pelo padrão de isoterma obtido que é típico de material mesoporoso, presença de B no retículo cristalino, incremento na formação de Ti(III) com a dopagem com B. Estes fatores foram os responsáveis por uma melhor resposta fotocatalítica.

Ao contrário dos dados da literatura, a dopagem com B não resultou no incremento da eficiência fotocatalítica do TiO_2 sob luz visível, comprovados pelos

resultados de E_{bg} . Os valor de E_{bg} do catalisador dopado com 5%B foi praticamente igual ao do TiO_2 puro. No entanto, a melhoria da atividade do TiO_2 dopado com B também pode ser atribuída a baixa recombinação do par e^-/h^+ .

**CAPÍTULO 4. TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO DE
METROPOLOL COM TiO_2/B : EFEITO DA MATRIZ DA ÁGUA,
AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA E IDENTIFICAÇÃO DE
INTERMEDIÁRIOS.**

4.1. TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM METOPROLOL

A utilização de POAs é recomendada para tratamento de efluentes com altas concentrações de poluentes recalcitrantes, incluindo os fármacos (IOANNOU et al., 2011; MÉNDEZ-ARRIAGA et al., 2010).

Embora o forte potencial dos POAs para o tratamento de águas residuais seja amplamente reconhecido, sabe-se que os custos operacionais são relativamente elevados em comparação ao tratamento biológico. No entanto, a destruição total de contaminantes nem sempre é necessário (MALATO et al., 2003). A sua utilização pode ser justificada como um pré-tratamento para incrementar a biodegradabilidade dos efluentes aquosos contendo poluentes recalcitrantes e/ou diminuindo a sua toxicidade. Portanto, os intermediários dos produtos de reação podem ser degradados pelos microorganismos em um pós-tratamento biológico (MALATO et al., 2003)

Vários pesquisadores têm destacado vantagens da aplicação de fotocatalise na presença de nanopartículas de TiO_2 para a destruição destes compostos persistentes. No entanto, como em qualquer tecnologia, existem numerosos inconvenientes associados ao uso de TiO_2 . A aplicação do processo de fotocatalise em grande escala e para o tratamento de amostras reais é o principal desafio encontrado (SARKAR e CHAKRABORTY, 2015). A recuperação e reutilização do catalisador no final do processo de fotocatalise são outros inconvenientes trabalhosos e tediosos na prática (SARKAR e CHAKRABORTY, 2015). Outro problema significativo é dado pelo "efeito sombra" que é o efeito que a suspensão do catalisador exerce contra a radiação que ativa o seu próprio processo, em última análise, resultando em absorção reduzida da radiação pelo material, inibindo a sua ativação e, conseqüentemente a geração de espécies ativas (MURGOLO et al., 2015). Assim, a aplicação de fotocatalise no tratamento de água em grande escala é ainda difícil, devido à sua baixa eficiência quando comparada com outras técnicas de tratamento. No entanto, para certas aplicações a fotocatalise pode ser muito útil. Um exemplo é a estação piloto utilizando TiO_2 e radiação solar para tratamento de águas de lavagem de embalagens de agrotóxicos, localizados na cidade de Almeria na Espanha.

Outro exemplo é a aplicação da fotocatalise para desinfecção de águas em áreas subdesenvolvidas. Os processos fotocatalíticos podem ser usados para

disponibilizar água tratada, sendo considerado um método simples e barato para a desinfecção da água. A eficiência dos processos fotocatalíticos na destruição de bactérias, vírus, esporos de bactérias, fungos e parasitas já é bem conhecida na literatura. Entretanto, ainda existem poucos sistemas comerciais de tratamento de água usando os processos fotocatalíticos (BYENE, et al., 2015). A Panasonic desenvolveu um sistema de purificação de água altamente eficiente utilizando um novo fotocatalisador (um compósito de TiO_2 e zeólita). Este sistema remove poluentes tóxicos como os metais pesados e compostos orgânicos persistentes, com uma velocidade mais de 100 vezes maior do que os métodos convencionais (<http://news.panasonic.com/press/news/official.data/data.dir/2013/08/en130805-7/en130805-7.html#2>). Além do sistema desenvolvido pela Panasonic, a empresa americana Puralytics desenvolveu um recipiente de plástico portátil contendo um fotocatalisador (sistema recebeu o nome de “SolarBag”), que destrói e remove microrganismos patogênicos sem usar energia elétrica e nenhum produto químico, baseado na desinfecção fotocatalítica. Segundo a Puralytics, o “SolarBag” poderia ser reutilizado centenas de vezes e produz água com qualidade superior aos padrões exigidos pela Organização Mundial da Saúde e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (<http://www.puralytics.com/html/solarBag.php>).

É, portanto, apropriado investigar mais profundamente esta tecnologia para contribuir em pesquisas de tratamento de água e aprimorar o seu uso, principalmente com a escassez de água que o mundo está enfrentando.

No capítulo anterior foi discutido a síntese e caracterização de TiO_2 dopado com diferentes proporções de boro e sua aplicação para remoção de MET em água ultrapura. Os resultados mostraram que a proporção de 5%B apresentou a melhor resposta fotocatalítica (70% de remoção de MET). Para os estudos apresentados a seguir foi utilizado este catalisador otimizado.

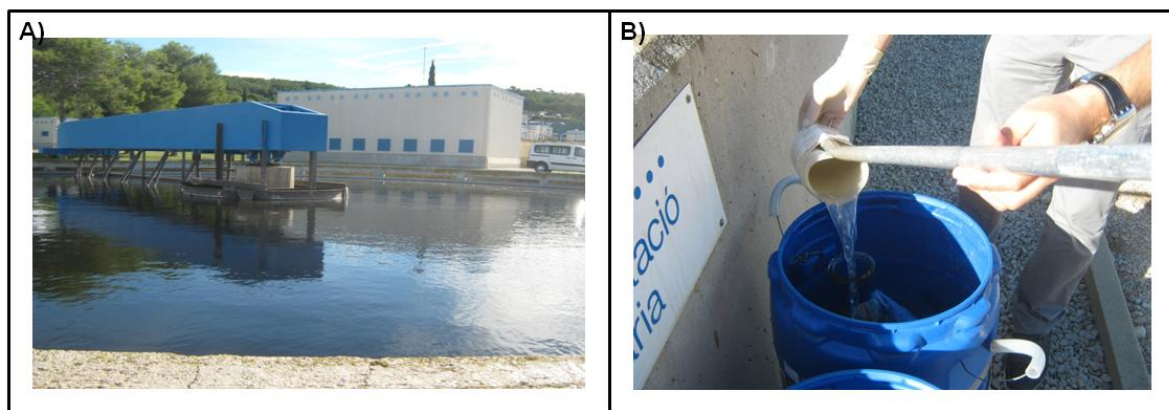
4.2. METODOLOGIA

4.2.1. COLETA DA AMOSTRA DO EFLUENTE E PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE MET

Soluções de MET (50 mg L^{-1}) foram preparadas em água ultrapura (AP) e efluente de uma estação de tratamento de esgoto na unidade de tratamento

secundário (AS). A AS foi coletada de uma estação de tratamento de água residual municipal (Figura 36A) localizada em Gavà-Viladecans (Catalunha, Espanha). A estação é utilizada para tratar esgoto de uma população de cerca de 300.000 habitantes e utiliza o processo convencional de lodos ativados. Além disso, a estação trata efluentes de algumas indústrias, o que justifica a variabilidade dos parâmetros químicos ao longo do tempo. Após a coleta (Figura 36B), o efluente foi transportado para o laboratório e armazenadas a 4°C. Antes das análises de caracterização e realização dos experimentos o efluente foi filtrado utilizando papel de filtro de 10 μm .

FIGURA 36: A) Ilustração do processo de decantação secundária da estação e B) Ilustração da coleta da amostra.



4.2.1.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Vários métodos e técnicas foram usados para caracterizar o efluente, que serão brevemente descrito a seguir:

O Carbono Orgânico Total foi medido utilizando um analisador da Simadzu-TOC-VCSN. Para medir a demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) foi seguido o procedimento 5210 e 5220D do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (Standard Methods, 2005). Essas técnicas são discutidas detalhadamente na seção 4.2.3.

As concentrações dos ânions e cátions foram determinados por cromatografia iônica utilizando o equipamento de alta resolução Compact IC Metrohm com coluna Metrosep A Supp 4–250. Brometos foram analisados por

cromatografia iônica (881 Compact IC pro Metrohm) com detecção por condutividade seguindo o padrão Espanhol UNE-EN ISO 10304-2:1995.

A concentração de amônio foi medida por um eletrodo seletivo a amônio SympHony. A turbidez foi determinada utilizando um turbidímetro Hach2100P. Absorção UV em 254 nm foi medida utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer.

A alcalinidade foi quantificada por titulação com HCl, como descrito no procedimento 2320 B do Standard Methods (Standard Methods, 2005).

Os sólidos suspensos totais (SST) e os sólidos dissolvidos totais (SDT) foram analisados segundo o procedimento 2540 D do Standard Methods (Standard Methods, 2005).

Os resultados de caracterização físico-química do efluente coletado é descrito na Tabela 9. Todos os parâmetros de efluentes analisados estavam dentro da faixa padrão de valores para efluente de estação de tratamento municipal.

TABELA 9: Parâmetros físico-químicos do efluente.

Parâmetro	Valor
COT ($\text{mg L}^{-1} \text{C}$)	18,8
UV ₂₅₄ (cm^{-1})	0,235
DQO ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$)	44,6
DBO ₅ ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$)	8,4
pH	7,56
Turbidez (NTU)	10,4
Alcalinidade ($\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$)	471
SST (mg L^{-1})	18,8
SDT (mg L^{-1})	14,6
Cl ⁻ (mg L^{-1})	745
Br ⁻ (mg L^{-1})	0,0
NO ₃ ⁻ (mg L^{-1})	3,0
NO ₂ ⁻ (mg L^{-1})	0,0
F ⁻ (mg L^{-1})	0,0
PO ₄ ³⁻ (mg L^{-1})	15
SO ₄ ²⁻ (mg L^{-1})	232
NH ₄ ⁺ (mg L^{-1})	57,1
Na ⁺ (mg L^{-1})	495
K ⁺ (mg L^{-1})	45,9
Ca ²⁺ (mg L^{-1})	138
Mg ²⁺ (mg L^{-1})	59,6

4.2.2. EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO

Os experimentos de fotocatalise foram realizados no simulador solar, com a mesma instalação descrita na seção 3.2.4.

4.2.3. MEDIDAS ANALÍTICAS

4.2.3.1. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

O monitoramento da diminuição da concentração de MET nos experimentos de fotocatalise foi determinado por CLAE nas mesmas condições descritas na seção 3.2.5.

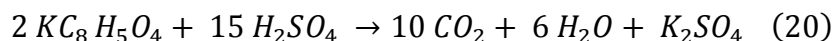
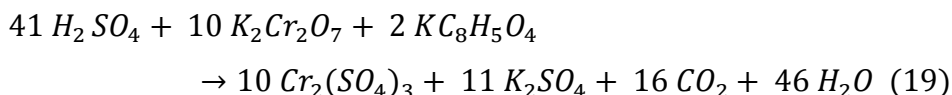
4.2.3.2. CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

A quantidade de COT foi determinada para monitorar a mineralização obtida durante os experimentos de fotocatalise utilizando um analisador de carbono orgânico total – TOC-VCSN Shimadzu. Este processo é baseado na determinação do carbono inorgânico (CI) e carbono total (CT) separadamente. Para as determinações de CT, primeiramente a amostra é oxidada a CO_2 por uma reação catalisada por platina a 680°C , e em seguida analisada por um analisador infravermelho de gases (NDIR). Para a análise de CI, as amostras foram pré-acidificadas numa câmara de reação com H_3PO_4 (25% m/v), borbulhando ar sintético para garantir o arraste do CO_2 e então medido da mesma maneira que CT.

A calibração foi realizada utilizando hidrogenoftalato de potássio para CT e carbonato de sódio e hidrogênio carbonato de sódio para CI.

4.2.3.3. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

Esta análise realiza-se pela quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica de uma amostra por meio de um agente químico, como o dicromato de potássio. As Equações 19 e 20 descrevem o processo:



A análise de DQO foi realizada segundo as técnicas preconizadas no procedimento 5220 D do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (Standard Methods 2005) que consiste em aquecer a amostra a 150 °C por duas horas com excesso de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico. Durante este período, a matéria orgânica é oxidada e o dicromato é reduzido formando íons Cr^{3+} (Equação 21), a concentração destes íons são medidas por um método colorimétrico, ou seja, a quantidade é equivalente à demanda química de oxigênio.



Em tubos tipo vial adicionaram-se 2,5 mL da amostra a ser analisada, 1,5 mL da solução digestora (composta por $4,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de $K_2Cr_2O_7$ e 8,0 g L⁻¹ de Sulfato de Mercúrio (II)) e 3,5 mL da solução catalisadora (composta por 10 g L⁻¹ de sulfato de prata em ácido sulfúrico). Agitou-se e colocaram-se os vials no digestor por duas horas a 150 °C. Após este período deixou-se os vials esfriarem no escuro até atingir a temperatura ambiente. Em seguida foram realizadas as medidas colorimétricas dos íons Cr^{3+} utilizando um espectrofotômetro (Odyssey DR/2500) a 420 nm. Os resultados são expressos em mg L⁻¹ O₂. Foi realizado previamente uma curva de calibração com Hidrogenoftalato de potássio na faixa de 0 a 100 mg L⁻¹ O₂.

4.2.3.4. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO₅)

Para acompanhar a variação de biodegradabilidade das amostras durante os experimentos de fotocatalise, foi realizada medidas de DBO₅. Para realizar a análise, foram utilizados os medidores potenciométricos e respirométricos Oxitop® (Figura 37), segundo o procedimento 2540 D do Standard Methods (Standard Methods, 2005). A DBO₅ mede o consumo de oxigênio pelos microrganismos durante um período de tempo a uma temperatura controlada (neste caso, 5 dias a 20 °C).

Nas análises realizadas com Oxitop®, emprega-se um manômetro instalado na tampa das garrafas de DBO₅, que mede o consumo de oxigênio pela variação da pressão obtida durante a respiração microbiana em que se produz CO₂ que é então eliminado por um agente fortemente alcalino (NaOH).

O volume utilizado para preparação da mistura de reativos empregado para as análises depende dos valores de DBO₅ esperados (na literatura encontra-se que o valor de DBO₅ situa-se ao redor de 50% do valor de DQO). Nos experimentos utilizando água ultrapura a DBO₅ esperada era aproximadamente $< 80 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$, neste caso o volume empregado de amostra foi de 365 mL. Adicionou-se nas amostras 2,20 mL de tampão (NaH₂PO₄ 1,5 N a um pH de 7,2) e também 0,731 mL de cada um dos nutrientes para as bactérias: NH₄Cl, MgSO₄, FeCl₃, CaCl₂ e elementos traços. A concentração utilizada para preparação de cada nutriente foi efetuada como descrita no procedimento 5210D do Standard Methods (Standard Methods, 2005). O inóculo para estes testes consistiu de microorganismos liofilizados denominados de “sementes de DBO” em cápsulas suplementadas por Cole-Parmer Instrument Co. A ativação das bactérias foi realizada em 500 mL de água ultrapura contendo 0,5 mL de cada um dos seguintes nutrientes (MgSO₄, FeCl₃, CaCl₂ e tampão) durante duas horas com borbulhamento de ar sintético. Após este período utilizou-se 2,11 mL do sobrenadante para a análise em cada garrafa de DBO. Para evitar o consumo de O₂ por nitrificação, colocou-se em cada garrafa 7 gotas de um inibidor (aliltiouréia). As garrafas foram estocadas durante 5 dias a 20 °C e o consumo de oxigênio foi automaticamente calculado através da queda de pressão do manômetro do medidor Oxitop®. Para amostras utilizando AS foi realizado o mesmo procedimento, entretanto a DBO₅ esperada era aproximadamente $< 120 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$, neste caso o volume empregado de amostra foi de 250 mL. Todos os reagentes utilizados foram reajustos com base nesse valor.

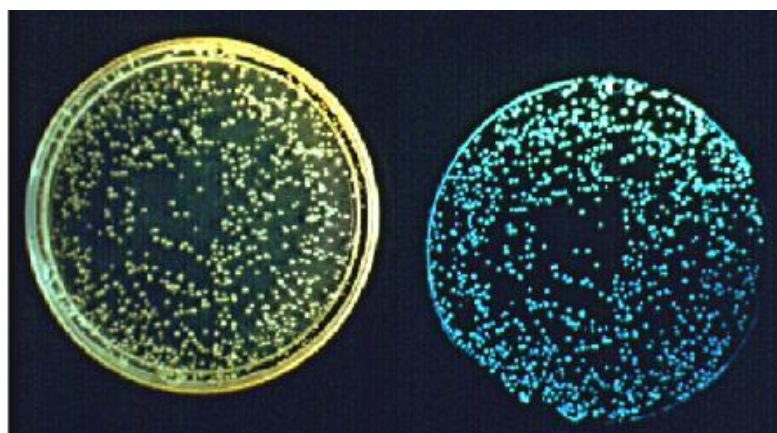
FIGURA 37: Sistema Oxitop® utilizado para as análises de DBO₅.



4.2.3.5. TESTES DE TOXICIDADE

A ecotoxicidade aguda das amostras após serem submetidas aos experimentos de fotocatalise foi medida pelo teste de Microtox®, seguindo o procedimento descrito pelo fabricante Azur Environmental. Neste teste é medida a inibição da bioluminescência da bactéria marinha *Vibrio fischeri*, Figura 38 (NRRL Lumber B-11177, Azur Env.) em contato com os compostos durante 15 minutos.

FIGURA 38: Bactérias marinas luminescentes *Vibrio Fischeri* (Fonte: <http://www.ou.edu/cas/botany-micro/faculty/pictures/vibrio.jpg>).



Os microorganismos são expostos a uma série de amostras diluídas (45; 22,5; 11,25 e 5,62%, depois de 15 minutos mede-se a variação da luminescência. A produção de luz destes microrganismos é diretamente proporcional à atividade metabólica da população de bactérias e a inibição da atividade enzimática causa o decréscimo da bioluminescência (FARRÉ e BARCELÓ, 2003; PARVEZ et al., 2006).

Assim a diminuição da luminescência, após 15 minutos de contato proporciona o efeito tóxico que tem as amostras sobre os organismos. Os resultados obtidos neste teste são expressos em $EC_{50,15min}$. O $EC_{50,15min}$ é a concentração da amostra que causa 50% de inibição do metabolismo da bactéria, medido através da sua bioluminescência em 15 minutos de contato. Os resultados também podem ser expressos como o inverso dessa percentagem sob a forma de unidades de toxicidade, $Equitox/m^3 = 1/EC_{50,15min} \times 100$.

4.2.3.6. ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM IONIZAÇÃO POR ELETROSPRAY (ESI-MS)

Para a identificação dos intermediários, as amostras foram analisadas usando um sistema de CLAE (Agilent Série 1100, Agilent Technologies) sob as mesmas condições utilizadas anteriormente para monitorar a degradação de MET (seção 3.2.4). O sistema de CLAE é conectado ao espectrômetro de massas LC/MSD-TOF (Agilent Technologies) operando com ionização por electrospray em modo positivo (ESI-MS), utilizando os seguintes parâmetros: voltagem do capilar 4000 V; nebulizador de 15 psig; gás de secagem no fluxo de 7 L min^{-1} ; temperatura do gás de 325 °C; fragmentator 175 V. Os espectros foram adquiridos através da faixa de m/z 60-1200.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE $TiO_2/5\%B$ E DA MATRIZ NA REMOÇÃO DE MET

A determinação da concentração ótima de TiO_2/B (5% m/m) foi realizada em dois tipos de matrizes: AP e AS para avaliar a influência de matéria orgânica presente na AS. Vários autores investigaram a eficiência de reação como uma função da concentração de catalisador no processo fotocatalítico (PEKAKIS et al., 2006; ELMOLLA e CHAUDHURI, 2010; GHALY et al., 2011; ROMERO et al., 2014).

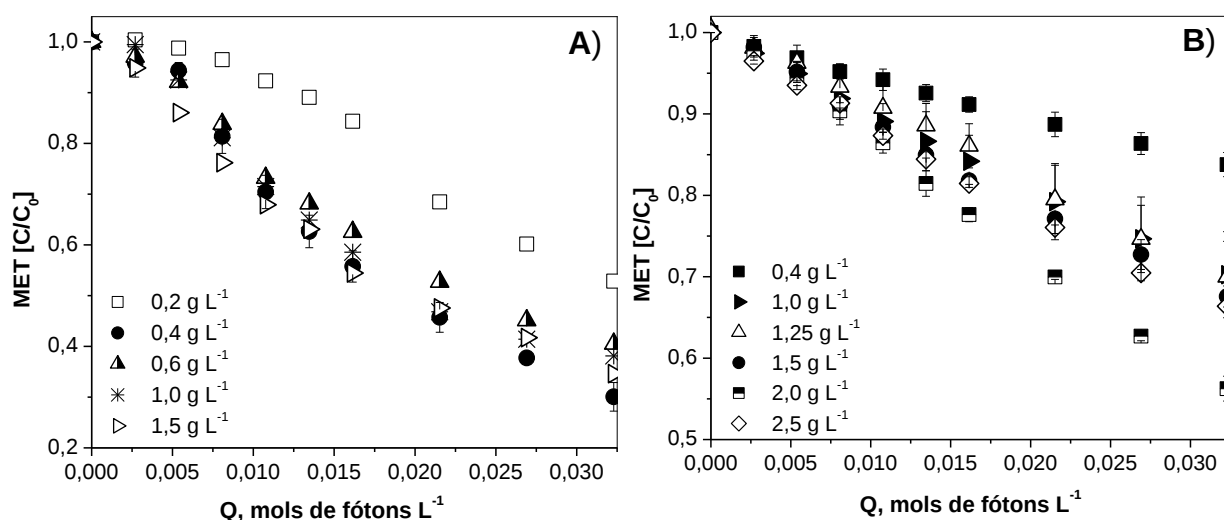
A Figura 39 (A e B) mostra os resultados de degradação de MET em diferentes concentrações do catalisador em função da energia acumulada. A energia total acumulada (Q , mols de fótons L^{-1}) é calculada pela Equação 22:

$$Q = \sum_{i=0}^n \frac{I \Delta t_i}{V} \quad (22)$$

em que I é o fluxo de fótons incidente ($kJ s^{-1}$), Δt_i (s) é o tempo de coleta das amostras e V é o volume da solução tratada.

As concentrações do TiO_2/B (5% m/m) variaram de 0,2 a 1,5 $g L^{-1}$ e 0,4 a 2,5 $g L^{-1}$ nos experimentos com AP e AS, respectivamente. A faixa de concentrações do catalisador foi diferente em ambas as matrizes porque a matéria orgânica presente na AS inibe a degradação de MET, consequentemente uma maior quantidade de catalisador é necessária para alcançar conversões mais elevadas do composto alvo (GHALY et al., 2011).

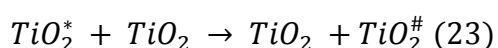
FIGURA 39: Efeito da concentração de TiO_2/B (5% m/m) na degradação de MET (50 $mg L^{-1}$) em soluções preparadas em (A) AP e (B) AS.



Nos experimentos utilizando AP para o preparo da solução de MET a concentração ótima do catalisador foi de 0,4 $g L^{-1}$ (70% de remoção) (Figura 39A). Não houve melhora significativa na remoção de MET utilizando concentrações superiores a 0,4 $g L^{-1}$ do catalisador.

Resultados semelhantes foram reportados em estudos anteriores por GHALY et al., 2011. Segundo este pesquisador, este fato pode ser devido ao aumento da formação de agregados, que provoca uma diminuição do número de sítios ativos da superfície do TiO_2 . Além disso, as concentrações mais elevadas de TiO_2 também pode implicar uma opacidade crescente da solução que leva a uma diminuição da radiação que incide através da amostra e, por consequência, apenas uma parte da superfície torna disponível para absorção de fótons. Relacionado com tudo isto, a dispersão da luz pode ser incrementada e a eficiência pode ser reduzida.

Outro possível fator que pode levar a diminuição da velocidade de degradação em concentrações de catalisador mais elevadas é a desativação das moléculas ativadas por colisão com as moléculas do estado fundamental. A blindagem do TiO_2 (Equação 23) também pode ocorrer (GHALY et al., 2011).



em que TiO_2^* é o catalisador com as espécies ativas adsorvidas na sua superfície e $TiO_2^\#$ é a a forma desativada do catalisador.

Um comportamento diferente foi observado nos experimentos com solução de MET preparada em AS (Figura 39B). Os resultados mostram claramente que o aumento de concentração de catalisador de 0,4 para 2,0 g L⁻¹ melhora significativamente a remoção de MET (45% de remoção). Neste caso, existe uma competição para a superfície do TiO_2 entre o MET e a matéria orgânica presente na AS (ver Tabela 9, resultados de caracterização da AS). A matéria orgânica proveniente da AS compete pelas espécies ativas geradas no processo e também adsorve na superfície do fotocatalisador, inibindo a degradação de MET. Além disso, a competição para a absorção da radiação UV não pode ser negligenciada. Por estas razões, uma concentração mais elevada do catalisador foi necessária para alcançar conversões mais elevadas de MET (GHALY et al., 2011). A possível interferência de íons inorgânicos, que podem causar a desativação da superfície do catalisador também deve ser considerada (DE LA CRUZ et al., 2013a).

A fim de comparar a taxa de remoção de MET nas diferentes condições experimentais, a constante cinética de pseudo-primeira ordem (k) foi calculada para cada concentração de catalisador em ambas as matrizes (Tabela 10). Os valores de k foram obtidos a partir da regressão linear da curva do gráfico de $-\ln(C/C_0)$ vs tempo

de reação (t/min). Estes resultados confirmam que a melhor concentração do catalisador para a remoção do MET foi 0,4 g L⁻¹ em AP e 2,0 g L⁻¹ em AS, visto que ambas as concentrações apresentaram maiores velocidades de degradação. Outra observação é que os valores de k para as amostras preparadas em AS são menores do que para as preparadas em AP, indicando a influência da matéria orgânica e/ou íons inorgânicos presentes em AS na remoção de MET.

TABELA 10: Valores de constante cinética (k) para remoção de MET utilizando TiO₂ dopado com 5% B em AP e AS.

Matriz	Concentração do catalisador (g L ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R
AP	0,4	$7,05 \times 10^{-3}$	0,995
	0,6	$5,34 \times 10^{-3}$	0,997
	1,0	$6,38 \times 10^{-3}$	0,993
	1,5	$6,47 \times 10^{-3}$	0,996
AS	0,4	$9,72 \times 10^{-4}$	0,999
	1,0	$1,97 \times 10^{-3}$	0,999
	1,25	$2,05 \times 10^{-3}$	0,997
	1,5	$2,20 \times 10^{-3}$	0,999
	2,0	$3,29 \times 10^{-3}$	0,997
	2,5	$2,31 \times 10^{-3}$	0,999

Uma vez determinados a melhor concentração do catalisador para remoção de MET em ambas as matrizes, a mineralização, a oxidação da matéria orgânica, a biodegradabilidade e a remoção da toxicidade foram estudados.

4.3.2. MINERALIZAÇÃO E OXIDAÇÃO

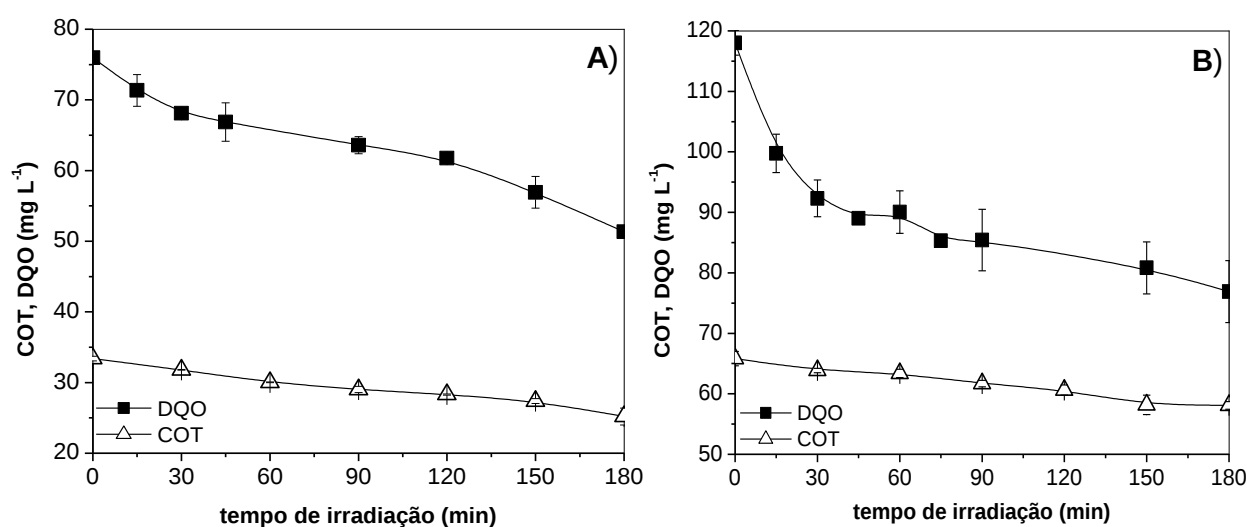
A Figura 40 apresenta os resultados normalizados de COT e DQO durante o tratamento fotocatalítico com as concentrações ótimas do catalisador em ambas matrizes.

Nos experimentos em AP (Figura 40A), os valores de DQO e COT diminuíram significativamente durante o tempo de irradiação, atingindo valores próximos de 32% e 25%, respectivamente, após 180 minutos de tratamento.

Nos experimentos utilizando AS (Figura 40B), 35% de remoção de DQO foi obtido. Entretanto, a mineralização resultante foi baixa (12%). Isto mostra que os

compostos presentes no efluente são resistentes a mineralização. Os valores iniciais de DQO e TOC para a solução de MET preparada em AS foram em torno de 120 e 65 mg L⁻¹, respectivamente, muito maior do que os valores de DQO e TOC (44,6 e 18,8 mg L⁻¹, respectivamente) para MET preparada em AP. Isso demonstra a grande quantidade de matéria orgânica presente na AS e, conseqüentemente, a quantidade ideal de catalisador necessária em AS foi 5 vezes maior do que na AP.

FIGURA 40: Oxidação (DQO) e mineralização (COT) para a degradação fotocatalítica de MET utilizando (A) 0,4 g L⁻¹ de TiO₂/5%B com solução de MET preparado em AP e (B) 2,0 g L⁻¹ de TiO₂/5%B com com solução de MET preparado em AS.



Estes resultados mostram claramente que os compostos presentes na AS são suscetíveis à oxidação; no entanto, são resistentes à mineralização por fotocatalise utilizando o catalisador estudado.

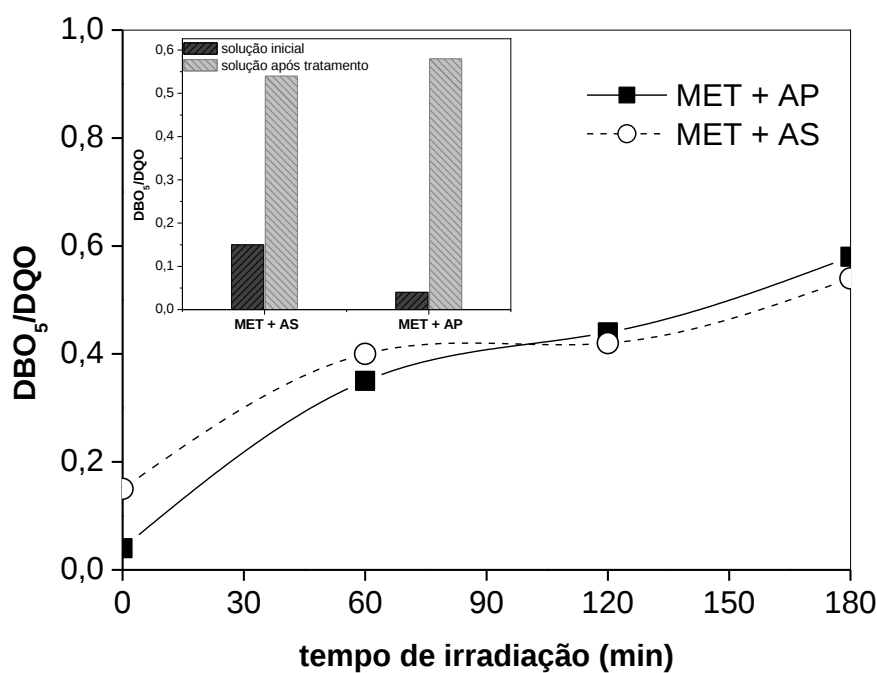
4.3.3. AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE E REMOÇÃO DA TOXICIDADE

A fim de melhor avaliar a adequação do tratamento fotocatalítico em águas contendo MET, a biodegradabilidade e a toxicidade foram analisadas em busca de conhecer a sua disposição para ser descarregadas nos meios aquáticos. Estes são parâmetros importantes no caso deste processo ser utilizado como um pré-tratamento para melhorar a biodegradabilidade dos efluentes contendo poluentes recalcitrantes, como uma estratégia para reduzir os custos gerais da operação (MALATO et al., 2003; DE LA CRUZ et al., 2013).

A biodegradabilidade foi determinada como DBO_5/DQO . Os resultados experimentais (Figura 41) mostraram que a biodegradabilidade foi significativamente melhorada pela oxidação fotocatalítica testada. Antes do tratamento, o valor de biodegradabilidade era baixa ($\text{MET} + \text{AS} = 0,15$ e $\text{MET} + \text{AP} = 0,04$). Isto demonstra que a solução antes do tratamento é considerada não biodegradável. Para ambas as matrizes, após o tratamento fotocatalítico o indicador de biodegradabilidade aumentou e seguiu a mesma tendência com um valor final de DBO_5/DQO em torno de 0,55 e 0,58 para MET preparado em AS e AP, respectivamente.

Este valor é maior que o valor de referência de 0,4, a partir da qual a solução pode ser considerada facilmente biodegradável (DE LA CRUZ et al., 2013; METCALF e EDDY, 1991).

FIGURA 41: Evolução da biodegradabilidade de MET promovida por TiO_2 dopado com 5% B. O gráfico interno compara a biodegradabilidade da solução inicial e após 180 minutos de tratamento para ambas as matrizes.

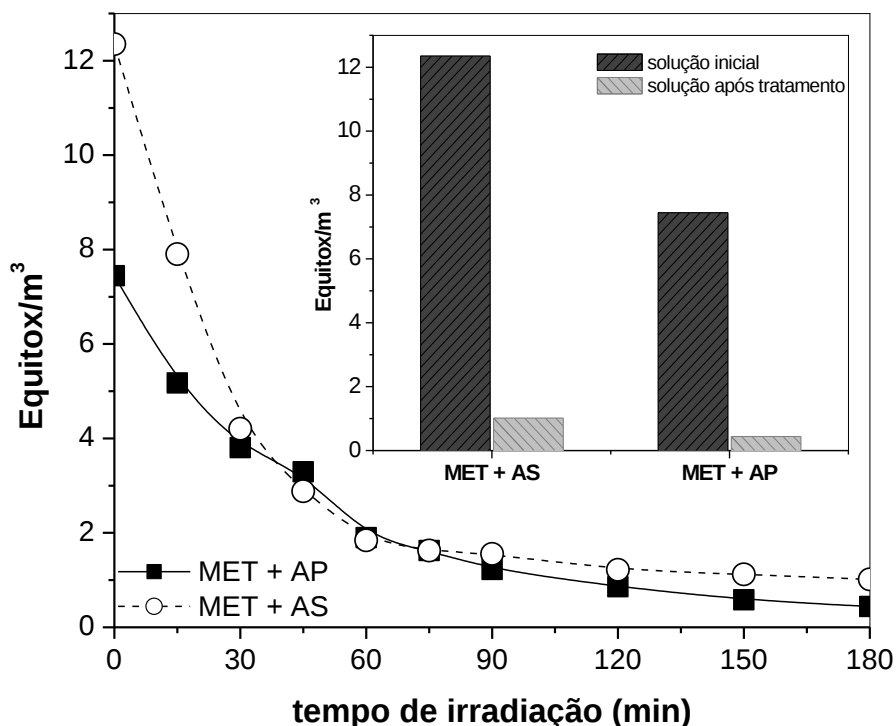


Para obter informações adicionais sobre a perigosidade de descartar águas contendo MET e verificar a eficiência da fotocatalise, uma avaliação da toxicidade aguda mediante o analisador Microtox® M500 com a bactéria *Vibrio Fischeri*, também foi realizada.

Os resultados expressos em Equitox/ m^3 são apresentados na Figura 42. A oxidação de MET promoveu a redução da toxicidade global da amostra desde o

início do tratamento em ambas as matrizes e nenhum produto tóxico foi gerado no final do processo, o que confirma o elevado potencial de aplicabilidade do catalisador TiO_2 dopado com 5%B (m/m) para a remoção do fármaco MET.

FIGURA 42: Evolução da toxicidade para MET promovida por TiO_2 dopado com 5% B. O gráfico interno compara a redução da toxicidade após 180 minutos de tratamento para ambas as matrizes.



Os resultados experimentais mostraram que o tratamento fotocatalítico aumentou a biodegradabilidade (Figura 41) e reduziu a toxicidade (Figura 42), e nenhum produto tóxico foi gerado no final do processo. Assim, uma degradação final alta não é necessária, pois a solução resultante pode ser degradada por um subsequente tratamento biológico convencional.

4.3.4. INTERMEDIÁRIOS FORMADOS DURANTE A REAÇÃO E CAMINHOS DE DEGRADAÇÃO

Durante o processo fotocatalítico, o MET vai sofrendo uma degradação progressiva com o tempo. Este processo ocorre com a formação de diferentes intermediários de reação. Para identificar os subprodutos da degradação de MET (experimentos com 50 mg L^{-1} de MET preparado em AP e $0,4 \text{ g L}^{-1}$ TiO_2 dopado com

5%B) uma mistura da amostra em 90 min e uma mistura de amostra final em 180 min (região em que observa-se a maior quantidade de picos relacionados a subprodutos nas análises por CLAE), foram analisadas por espectrometria de massas operando com ionização por electrospray em modo positivo. As massas dos diferentes produtos foram determinadas a partir dos picos correspondentes à molécula protonada, $[M+H]^+$.

Os espectros de massas de MET e dos seus intermediários são mostrados na Figura 54 no Apêndice 7.2. Um total de 17 produtos de degradação de MET foi detectado pela análise realizada com íon de $m/z = 116, 120, 134, 150, 226, 238, 240, 252, 254, 256, 270, 282, 284, 298, 300, 316$ e 318 .

A Tabela 11 mostra os intermediários detectados ao longo do tempo da reação com a fórmula empírica obtida pelo software utilizado (LC/MSD TOF ESI-TOF), juntamente com as prováveis estruturas moleculares. Uma vez que a dissociação induzida por colisão dos padrões dos intermediários de degradação de MET são bem conhecidos (BORKAR et al., 2012), foi possível identificar com confiança os intermediários utilizando a análise LC/MS-TOF. Além disso, o analisador TOF (analisador do tipo tempo de voo (TOF – Time of Flight)), é capaz de proporcionar exatidão de massa e resolução.

O MET ($C_{15}H_{25}NO_3$) tem uma massa molecular $[M+H]^+ = 268$. Foram detectados compostos intermediários hidroxilados correspondentes à ligação de radicais $HO^\bullet$ no anel aromático, tais compostos foram: derivados mono-hidroxilados de MET e diferentes fragmentos dos mono-hidroxilados com $m/z = 284, 270$ e 256 ; intermediários di-hidroxilados com $m/z = 300$ e intermediários tri-hidroxilados com $m/z = 316$. Similarmente, intermediários hidroxilados também foram identificados por outros pesquisadores (SONG et al., 2008; YANG et al., 2010; ABRAMOVIC et al., 2011; ŠOJIC et al., 2012; ROMERO et al., 2013, ROMERO et al., 2014; YU et al., 2015). Por outro lado, ROMERO et al., 2011 e WILDE et al., 2014, identificaram um intermediário com $m/z = 300$ que correspondem aos intermediários tri-hidroxilados que identificamos, mas esses autores propuseram uma estrutura diferente, que envolve a abertura do anel aromático.

O ataque do radical $HO^\bullet$ no átomo de C ao lado do grupo funcional éter na parte alifática e a oxidação do grupo hidroxila origina o ceto-tautômero com $m/z = 282$. Este intermediário também foi identificado por outros pesquisadores (ABROMOVIC et al., 2011; ROMERO et al., 2014 e YU et al., 2015). Posteriormente,

o ataque do radical $\text{HO}^\bullet$ sobre os átomos de carbono do anel aromático do cetotautómero forma hidroxí intermediário com $m/z = 298$, como proposto por ABROMOVIC et al., 2011.

Após a quebra da ligação C-C na parte alifática da molécula de MET, um amino-diol foi identificado com $m/z = 134$. Este intermediário é um dos principais produtos de degradação dos β -bloqueadores formado pela aplicação de diferentes POAs como mencionado por diversos pesquisadores (SONG et al., 2008; YANG et al., 2010; ABRAMOVIC et al., 2011; RADJENOVIC et al., 2011; ROMERO et al., 2011; ŠOJIC et al., 2012; ROMERO et al., 2013; ROMERO et al., 2014, VELOUTSOU et al., 2014; WILDE et al., 2014; ROMERO et al., 2015; YU et al., 2015). Também foram identificados diferentes intermediários do lado da etanolamina ($m/z = 116$, 120 e 150), provavelmente devido à perda do grupo hidroxila e a perda da porção isopropílica e/ou a oxidação do grupo hidroxila (ROMERO et al., 2013).

Os picos com $m/z = 254$, 252, 240 e 238, são partes de fragmentações comuns e a formação de agrupamentos polares (alcoóis e aldeídos), provavelmente por meio de reações que envolvem o ataque ao grupo funcional éter da cadeia lateral da molécula de MET, seguido de oxidação ou eliminação. Estes intermediários foram relatados por diversos pesquisadores (SONG et al., 2008; BENNER et al., 2009; RADJENOVIC et al., 2011; ŠOJIC et al., 2012; WILDE et al., 2013, WILDE et al., 2014, ROMERO et al., 2014, ROMERO et al., 2015).

O ataque oxidativo sobre a porção dimetilamina resulta na clivagem e a formação do intermediário com $m/z = 226$ (ROMERO et al., 2013; WILDE et al., 2013).

A hidroxilação pode levar a abertura do anel aromático (ROMERO et al., 2011). O intermediário com $m/z = 318$ mostra a clivagem do anel aromático. Embora o intermediário com $m/z = 318$ possa ser formado devido a um ataque adicional do radical $\text{HO}^\bullet$ no grupo amino, esta via de oxidação não é favorecida nas condições experimentais utilizadas, porque o processo ocorre a um pH de cerca de 5,0 e o pKa do MET é de 9,6 e, por consequência a reatividade do grupo amino é baixa. Provavelmente, que ocorre por via de uma reação secundária (ROMERO et al., 2011). Ao melhor de nosso conhecimento, intermediários com $m/z = 116$ e 150, como apresentada neste trabalho, não são descritos na literatura.

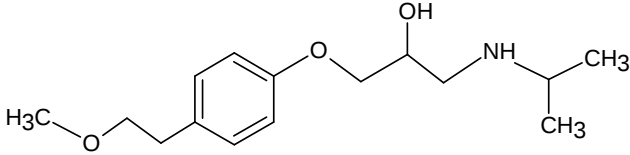
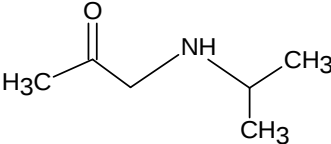
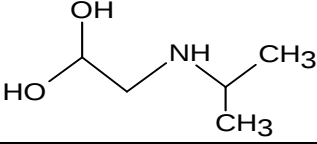
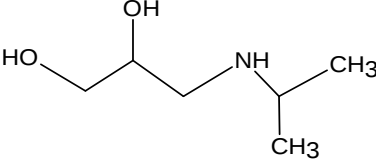
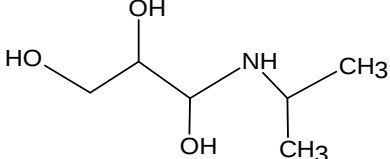
De acordo com as questões mencionadas aqui e considerando os intermediários identificados (Tabela 11), um possível caminho de degradação para

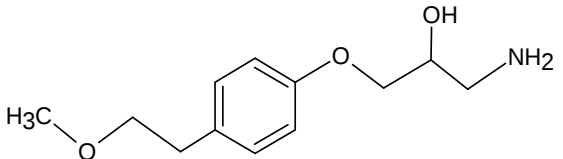
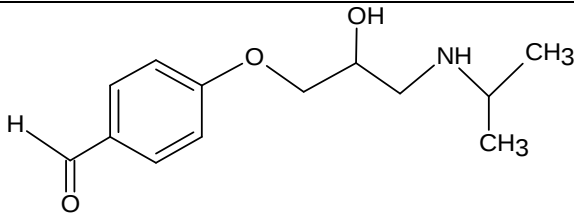
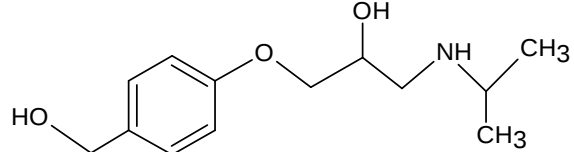
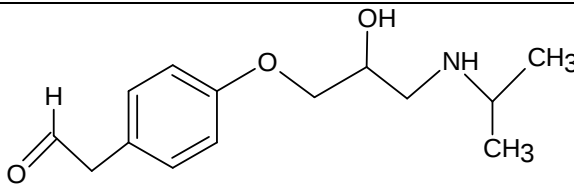
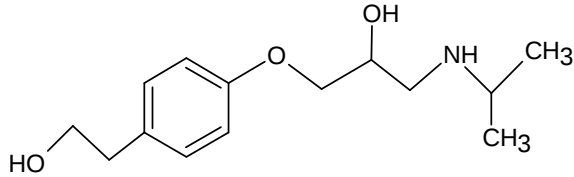
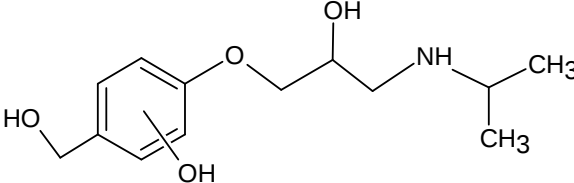
MET utilizando TiO_2 dopado com 5% B seguindo diferentes rotas é mostrado na Figura 43.

As rotas de reações propostas neste trabalho, embora com algumas semelhanças, diferem de outras previamente relatadas na literatura (ABRAMOVIĆ et al., 2011; ROMERO et al., 2013; ROMERO et al., 2014) para o processo de degradação fotocatalítica utilizando TiO_2 .

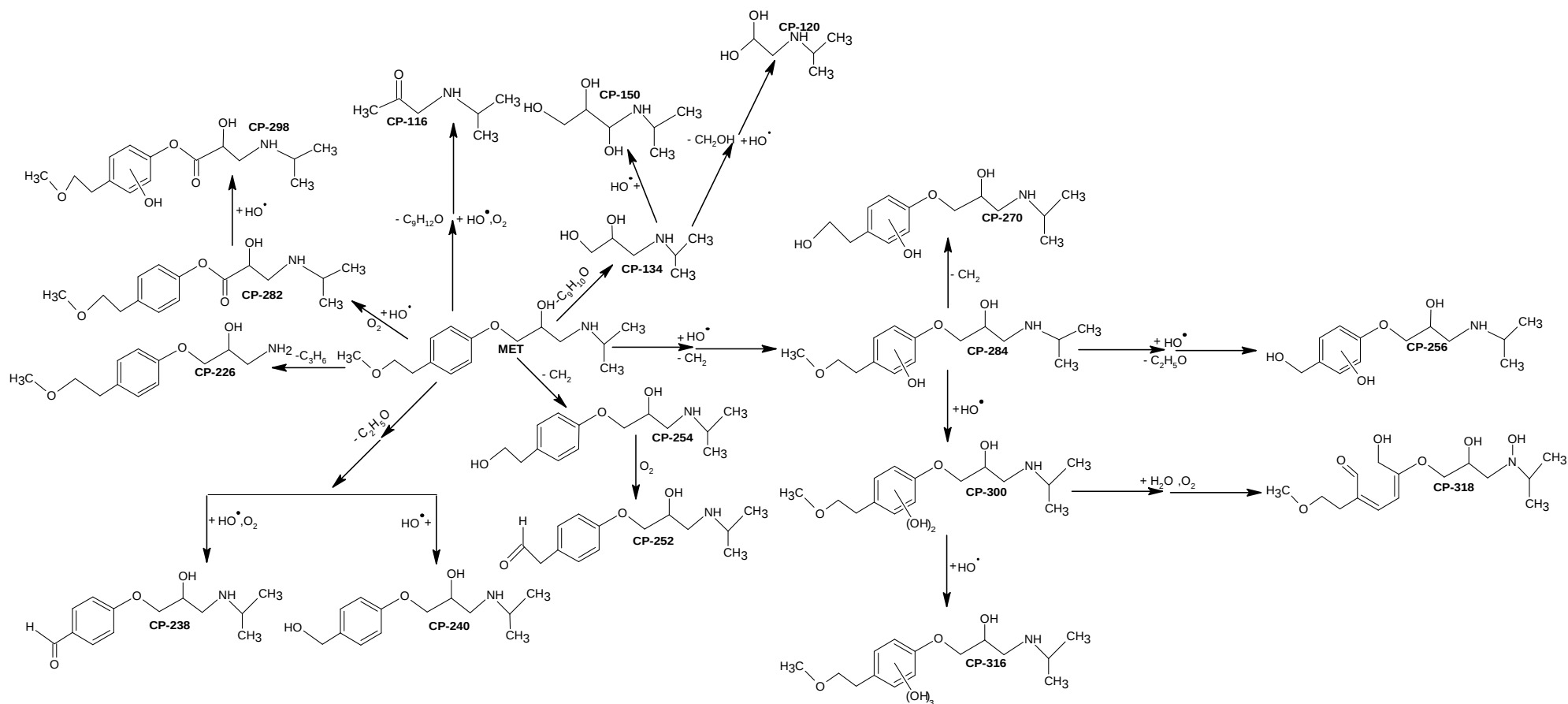
Vale salientar que este é o primeiro trabalho que propõe um caminho de degradação utilizando um catalisador sintetizado pelo método de sol-gel, a maioria dos trabalhos utilizam TiO_2 na forma comercial.

TABELA 11: Intermediários detectados para a degradação fotocatalítica de MET por TiO₂ dopado com 5%B (m/m).

Composto Detectado (CP)	Massa precisa [M+H] ⁺	Erro (ppm)	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Molecular	Estrutura proposta
CP-268 MET	268,1918	<0,60	4,284	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	
CP-116	116,1068	<2,00	2,33	C ₆ H ₁₃ NO	
CP-120	120,1017	<2,00	2,33	C ₅ H ₁₃ NO ₂	
CP-134	134,1175	<2,00	2,33	C ₆ H ₁₅ NO ₂	
CP-150	150,1123	<2,00	2,33	C ₆ H ₁₅ NO ₃	

CP-226	226,1434	<3,50	2,61	C ₁₂ H ₁₉ NO ₃	
CP-238	238,1438	<1,50	2,97	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃	
CP-240	240,1594	<3,50	2,61	C ₁₃ H ₂₁ NO ₃	
CP-252	252,1597	<4,50	2,80	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃	
CP-254	254,1725	<4,50	2,80	C ₁₄ H ₂₃ NO ₃	
CP-256	256,1553	<4,50	2,80	C ₁₃ H ₂₁ NO ₄	

CP-270	270,1593	<3,50	2,61	$C_{14}H_{23}NO_4$	
CP-282	282,1701	<1,77	2,85	$C_{15}H_{23}NO_4$	
CP-284	284,1854	<1,00	3,41	$C_{15}H_{25}NO_4$	
CP-298	298,1650	<1,00	3,41	$C_{15}H_{23}NO_5$	
CP-300	300,1806	<1,77	2,85	$C_{15}H_{25}NO_5$	
CP-316	316,1752	<1,77	2,85	$C_{15}H_{25}NO_6$	
CP-318	318,1911	<3,50	2,61	$C_{15}H_{27}NO_6$	

FIGURA 43: Proposta de caminho de degradação fotocatalítica de MET utilizando TiO_2 dopado com 5%B.

4.4. CONCLUSÕES

O tratamento fotocatalítico com $\text{TiO}_2/5\%\text{B(m/m)}$ provou ser um método eficaz para remover MET em água. A matéria orgânica presente na água real (AS) influencia fortemente a degradação do fármaco. Uma concentração cinco vezes maior do catalisador ($2,0 \text{ g L}^{-1}$) é necessária para obter um bom desempenho em AS.

A oxidação fotocatalítica de MET aumentou significativamente a biodegradabilidade em ambas as matrizes (AP e AS). Após a degradação as amostras apresentaram uma redução geral da toxicidade em comparação com a solução inicial de MET, permitindo a eliminação segura do efluente. Estes fatores encoraja a utilização dos novos fotocatalisadores sintetizados como uma eficiente tecnologia para o tratamento de águas contendo MET.

Os intermediários principais da reação foram detectados utilizando o catalisador $\text{TiO}_2/5\%\text{B}$ e um caminho de degradação de MET foi proposto. As principais vias envolvidas na degradação de MET podem ser resumidas na hidroxilação do anel benzênico, o encurtamento do grupo metoxila contido na cadeia lateral e a clivagem ou adição do radical $\text{HO}^\bullet$ na cadeia lateral da amina.

**CAPÍTULO 5: INVESTIGAÇÃO DAS PRINCIPAIS
ESPÉCIES ATIVAS ENVOLVIDAS NA DEGRADAÇÃO
FOTOCATALÍTICA DE METOPROLOL**

5.1. AS PRINCIPAIS ESPÉCIES ATIVAS ENVOLVIDAS NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO

Quando o TiO_2 é irradiado com luz UV ($\lambda < 387 \text{ nm}$), reações fotocatalíticas ocorrem na superfície do semicondutor gerando espécies reativas, principalmente os radicais $\text{HO}^\bullet$. No entanto, existem outras espécies reativas transitórias geradas no processo fotocatalítico, tais como h_{BV}^+ , $\text{HO}_2^\bullet$, H_2O_2 , $\text{O}_2^{\bullet-}$ que podem participar ativamente na oxidação dos contaminantes orgânicos (GAYA e ABDULLAH, 2008; DE LA CRUZ et al., 2013b).

Uma das questões frequentemente levantadas em discussões sobre fotocatalise diz respeito à natureza das espécies oxidantes envolvidas no processo fotocatalítico (CANLE et al., 2005). Como dito anteriormente, os radicais $\text{HO}^\bullet$ são considerados como as espécies principais que são responsáveis pela degradação das moléculas orgânicas. Isto é baseado em evidências que incluem a detecção de um grande número de produtos intermediários hidroxilados formados durante a degradação fotocatalítica de poluentes aromáticos, a distribuição dos produtos de hidroxilação, e com o aprisionamento do spin eletrônico e subsequente detecção por espectroscopia de ressonância de spin eletrônico (ESR) (CANLE et al., 2005; CHEN et al., 2005).

Muitos esforços têm sido dedicado a compreender o mecanismo das espécies reativas geradas na interface dos catalisadores sob irradiação, o que é essencial para compreender o mecanismo da reação de fotocatalise (ABRAMOVIĆ et al., 2015). Várias substâncias, denominadas de agentes sequestrantes, que tem por finalidade alterar o perfil da cinética de oxidação de compostos orgânicos têm sido utilizados para elucidar o papel das diferentes espécies associadas com a degradação (PALOMINOS et al., 2008).

Vários autores propuseram a participação das espécies ativas em reações de oxidação através de experimentos com adição de diferentes agentes sequestrantes.

DOORSLAER et al., 2012 investigaram a participação das diferentes espécies sequestrantes tais como, isopropanol, iodeto de potássio, oxigênio, ar puro e nitrogênio, durante a degradação fotocatalítica do agente antibacteriano moxifloxacina (MOX) utilizando TiO_2 P25. O estudo utilizando estas espécies mostrou que as h_{BV}^+ foram às espécies reativas dominantes, contribuindo com 63%

na degradação fotocatalítica de MOX, seguido dos radicais $\text{HO}^\bullet$ que contribuíram com aproximadamente 24%. As espécies reativas de oxigênio foram provavelmente, de menor importância, com contribuição abaixo de 13%, durante a degradação fotocatalítica de MOX.

LI et al., 2012 identificaram as principais espécies ativas e determinaram os seus papéis na fotodegradação do corante alaranjado de metila sobre TiO_2 P25 utilizando diferentes tipos de sequestrantes (álcool terc-butanol, oxalato de amônio, benzoquinona, entre outros). Os resultados mostraram que a oxidação do corante foi impulsionado principalmente pela participação dos radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ e $\text{HO}^\bullet$, e das h_{BV}^+ .

PASTRANA-MARTÍNEZ et al., 2012 investigaram a eficiência de TiO_2 sintetizado pelo método sol-gel (nomeado de ECT), na degradação do fármaco difenidramina (DP) e comparou sua fotoativada com o TiO_2 P25. Os agentes sequestrantes terc-butanol e EDTA foram utilizados como uma ferramenta de diagnóstico para a análise do mecanismo fotocatalítico. Os autores concluíram que as h_{BV}^+ são as principais espécies responsáveis na degradação fotocatalítica do DP quando se utiliza ambos catalisadores, mas ECT tem uma disponibilidade maior do que o P25 para gerar radicais reativos, tais como os radicais $\text{HO}^\bullet$ e $\text{HO}_2^\bullet$.

YANG et al., 2010b investigaram a degradação fotocatalítica de três fármacos da classe da sulfonamidas (sulfaclopiridazina, sulfapiridina e sulfisoxazol) utilizando TiO_2 P25. Adicionalmente, a contribuição das principais espécies ativas para a degradação fotocatalítica dos fármacos foi verificada utilizando isopropanol e iodeto de potássio como agentes sequestrantes. O estudo mostrou que ambos, as h_{BV}^+ e os radicais $\text{HO}^\bullet$ são as principais espécies ativas responsáveis pela degradação dos três fármacos, indicando que as outras espécies desempenham um menor papel durante o processo.

PALOMINOS et al., 2008 monitoraram o papel que os radicais e os h_{BV}^+ desempenham nas reações fotocatalíticas, durante a degradação do antibiótico flumequina (FQ) utilizando TiO_2 P25 como catalisador, isopropanol e benzoquinona como sequestrantes de radicais e iodo como inibidores dos h_{BV}^+ . Além disso, os pesquisadores realizaram experimentos em acetonitrila, na ausência de água, para avaliar a função da água na geração dos radicais $\text{HO}^\bullet$. Os resultados obtidos com os sequestrantes de radicais e lacunas indicaram que a oxidação de FQ foi ligeiramente influenciada pelos radicais $\text{HO}^\bullet$ e que as lacunas têm desempenhado um papel importante no mecanismo de oxidação de FQ, confirmadas pelos resultados dos

experimentos realizados em acetonitrila. Também uma pequena contribuição no mecanismo foi atribuída aos radicais $O_2^{\bullet-}$.

ABRAMOVIĆ et al., 2015 avaliou o efeito das principais espécies ativas para elucidar as vias envolvidas na degradação fotocatalítica do herbicida clomazona. Para isso, os pesquisadores realizaram experimentos adicionando terc-butanol como ferramenta de diagnóstico de radicais $HO^{\bullet}$ e Nal como sequestrante de ambas as espécies (radicais $HO^{\bullet}$ livre e h_{BV}^{+}). Assim, os pesquisadores estudaram a participação dos radicais $HO^{\bullet}$ adsorvidos na superfície e livres no mecanismo de degradação. Como sequestrante de elétrons foram adicionados H_2O_2 , $KBrO_3$ e $(NH_4)_2S_2O_8$ juntamente com um fluxo constante e contínuo de oxigênio. Os testes com adição de sequestrantes de radicais $HO^{\bullet}$ e h_{BV}^{+} mostraram que os radicais $HO^{\bullet}$ adsorvidos na superfície desempenham um papel crucial na degradação do pesticida. Os autores também descobriram que a adição de sequestrantes de elétrons resultaram numa maior taxa de degradação em comparação apenas ao borbulhamento de oxigênio, e o $KBrO_3$ foi o sequestrante de elétrons com maior eficiência na taxa de degradação do pesticida.

Apesar do papel de espécies ativas nos mecanismos do processo fotocatalítico serem investigadas por muitos pesquisadores, várias questões ainda permanecem obscuras e controversas (LI et al., 2013), pois a função de cada espécie ativa depende de vários fatores, tais como o tipo de substrato e do catalisador (PALOMINOS et al., 2008; LI et al., 2013). Neste contexto, novos estudos são essenciais para esclarecer estas questões.

5.2. METODOLOGIA

5.2.1. REAGENTES PRINCIPAIS

Todos reagentes foram de grau analítico. Ácido fórmico (85%), terc-butanol (99,7%) e p-benzoquinona (>99%) foram adquiridos da Probus SA (Espanha), Panreac (Espanha) e Merck (Alemanha), respectivamente.

Os catalisadores aplicados foram dois catalisadores comercialmente disponíveis: TiO_2 P25 da Evonik, antiga Degussa (Evonik Industries AG, Alemanha) e TiO_2 PC500 CristalACTiv™ (Millennium Inorganic Chemicals); e dois catalisadores

sintetizados: TiO_2 puro e dopado com 5% B (m/m), ambos sintetizados pelo processo sol-gel segundo procedimento descrito na seção 3.2.2. Água ultrapura foi utilizada em todos os experimentos. As principais características destes óxidos são listadas na Tabela 12. A água ultrapura foi utilizada em todos os experimentos.

TABELA 12: Características dos catalisadores (OHNO et al., 2001; GUMY et al., 2006).

Catalisador	Fornecedor	Área Superficial (m^2/g)	Fase Cristalina	Tamanho do Cristal Anatase (nm)
TiO_2 -P25	Evonik	~ 50	Anatase (80:70%),	24
TiO_2 -PC500	Millennium	~ 350	Anatase (100%)	8
TiO_2 -SG*	Sintetizado	~ 68	Anatase (100%)	28,49
TiO_2 -5%BSG*	Sintetizado	~ 100	Anatase (74%), rutilo (26%)	16,59

SG* (sintetizado pelo método sol-gel)

5.2.2. EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO

Os experimentos de fotocatalise na presença e ausência de sequestrantes foram realizados no simulador solar, com a mesma instalação descrita na seção 3.2.4.

5.2.2.1. EFEITO DOS INIBIDORES DE RADICAIS

Para capturar as principais espécies ativas durante as reações fotocatalíticas com o intuito de elucidar o papel das diferentes espécies associadas com a degradação de MET e investigar a relação destas espécies com os intermediários formados, ácido fórmico (AcF), terc-butanol (*t*-BuOH), oxigênio e/ou *p*-benzoquinona (BQ) foram adicionados separadamente nas soluções de MET contendo o catalisador antes de iniciar os experimentos de degradação.

O estudo foi realizado utilizando $0,4 \text{ g L}^{-1}$ do catalisador, 50 mg L^{-1} de MET e uma quantidade adequada de cada composto sequestrante: oxigênio (saturação com ar), BQ ($0,008 \text{ g L}^{-1}$, concentração que corresponde a razão molar de 1:10 para BQ: MET); $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de AcF; e/ou 60 ml L^{-1} de *t*-BuOH. Estas concentrações dos

agentes sequestrantes foram baseadas em estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa (DE LA CRUZ et al., 2013b).

5.2.3. MEDIDAS ANALÍTICAS

5.2.3.1. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

O monitoramento da diminuição da concentração de MET nos experimentos de fotocatalise foi determinados por CLAE nas mesmas condições descritas na seção 3.2.5.

5.2.3.2. ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM IONIZAÇÃO POR ELETROSPRAY (ESI-MS)

Para a identificação dos intermediários, as amostras foram analisadas usando o sistema de CLAE conectado ao espectrômetro de massas LC/MSD-TOF (Agilent Technologies) operando com ionização por electrospray em modo positivo (ESI-MS), nas mesmas condições descritas na seção 4.2.3.6.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. CONTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES ATIVAS NA DEGRADAÇÃO DE MET: COMPARAÇÃO COM DIFERENTES TIPOS DE CATALISADOR

Primeiramente, os papéis das principais espécies ativas, tais como h_{BV}^+ , e^-_{BV} , $O_2^{\bullet-}$ e $HO^{\bullet}$ foram investigadas utilizando diferentes tipos de sequestrantes de espécies ativas.

5.3.1.1. EFEITO DO OXIGÊNIO

A recombinação elétron/lacuna (e^-_{BV}/h_{BV}^+) é uma reação crucial na aplicação de TiO_2 como fotocatalisador, e é bem conhecido e discutido que o uso dos aceptores de elétrons, tais como o oxigênio pode inibir fortemente essa

recombinação e consequentemente melhorar a atividade fotocatalítica (AHMED et al., 2011; MEZIOUD et al., 2014). O oxigênio adsorvido na superfície do TiO_2 impede a recombinação do par $e^-_{\text{BV}}/h^+_{\text{BV}}$ por aprisionamento dos elétrons com a formação do ânion-radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (ABRAMOVIĆ et al., 2015) que leva ao aumento da vida útil das lacunas, h^+_{BV} , levando assim a formação de mais radicais $\text{HO}^{\bullet}$. Adicionalmente os radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ podem reagir com H^+ formando mais espécies ativas, tais como $\text{HO}_2^{\bullet}$, $\text{HO}^{\bullet}$ e H_2O_2 (ZHENG et al., 2010; MEZIOUD et al., 2014)

Para verificar o papel do oxigênio dissolvido na degradação fotocatalítica de MET, a solução foi saturada com oxigênio por borbulhamento de ar sintético durante o tempo da realização do experimento. Os resultados para os diferentes catalisadores são apresentados na Figura 44. Observa-se que O_2 desempenha um papel fundamental na eficiência da degradação de MET. A Tabela 13 apresenta os valores de constante cinética de pseudo-primeira ordem e a porcentagem de remoção de MET. Em todos os processos obteve-se um aumento significativo da velocidade de degradação e da taxa de remoção de MET na presença de oxigênio, destacando o sistema PC500 e TiO_2 SG com 20 e 17% de incremento, respectivamente. Além dos fatores anteriormente listados que são responsáveis pela melhora fotocatalítica na presença de oxigênio, também pode destacar o aumento da taxa de oxidação dos compostos intermediários (ver Tabela 18 e Figura 48), e a diminuição dos problemas causados pela baixa concentração de oxigênio molecular (ABRAMOVIĆ et al., 2015).

A utilização de ar é, portanto uma alternativa promissora para incrementar a eficiência das reações fotocatalíticas.

Figura 44: Influência do oxigênio dissolvido na degradação fotocatalítica de MET. $[\text{MET}]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0.4 \text{ g L}^{-1}$.

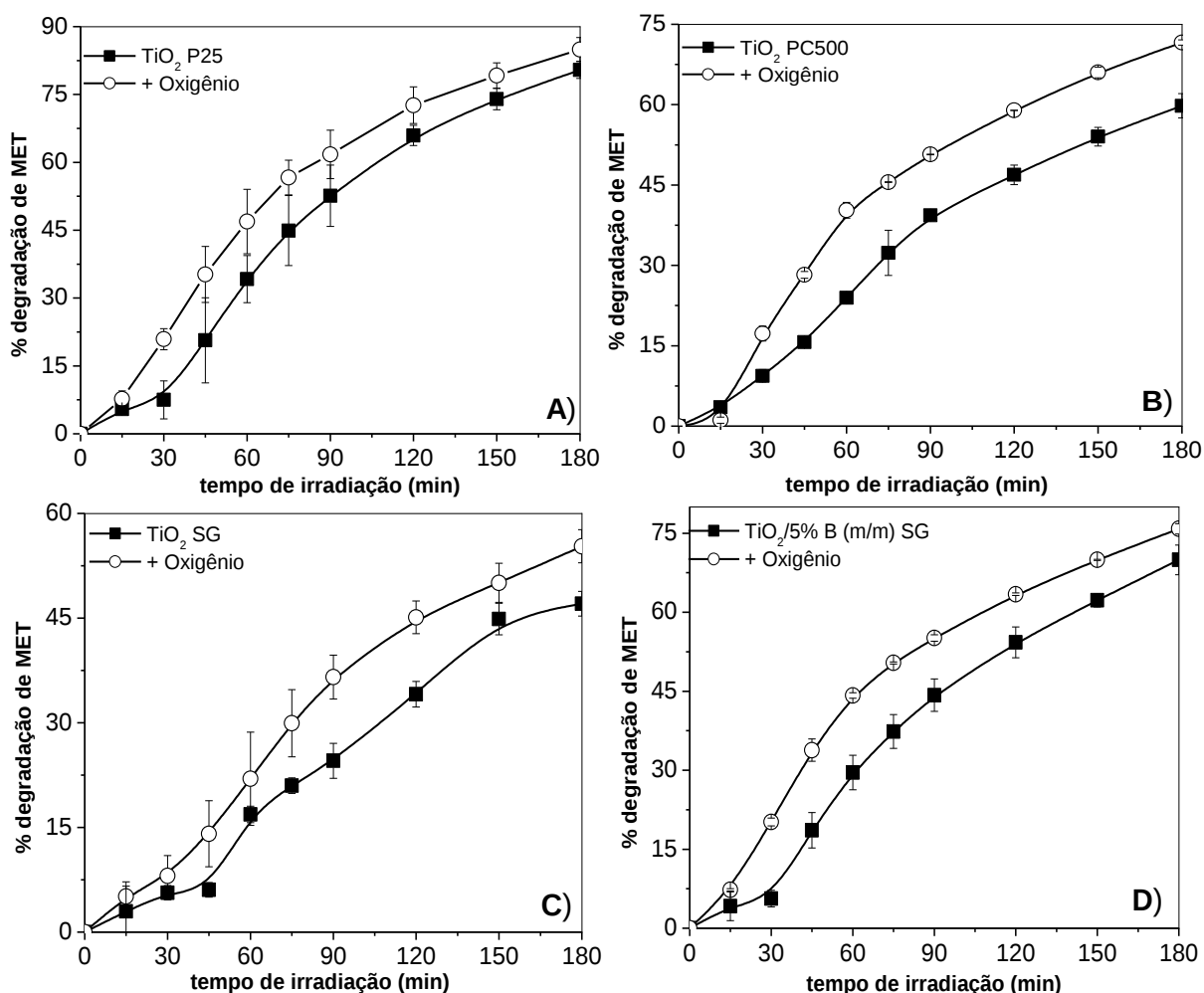


TABELA 13: Valores de % de remoção de MET e constante cinética (k) com diferentes catalisadores na presença e ausência de borbulhamento de ar.

Catalisador	% de remoção de MET em 180 min	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R
TiO ₂ P25	80,4±1,88	$9,52 \times 10^{-3}$	0,995
TiO ₂ P25+ Oxigênio	85±2,65	$1,10 \times 10^{-2}$	0,998
TiO ₂ PC500	60±2,29	$5,37 \times 10^{-3}$	0,997
TiO ₂ PC500+ Oxigênio	72±0,51	$7,06 \times 10^{-3}$	0,995
TiO ₂ SG	47±1,77	$3,63 \times 10^{-3}$	0,997
TiO ₂ SG + Oxigênio	55±2,38	$4,69 \times 10^{-3}$	0,997
TiO ₂ /5%B SG	70±2,81	$6,88 \times 10^{-3}$	0,998
TiO ₂ /5%B BSG +	76±0,98	$9,55 \times 10^{-3}$	0,995

5.3.1.2. O PAPEL DOS RADICAIS SUPERÓXIDOS ($O_2^{\bullet-}$)

Os radicais superóxidos ($O_2^{\bullet-}$) são produzidos pela redução das moléculas de oxigênio adsorvido na superfície do catalisador pelos elétrons fotogerados (PALOMINOS et al., 2008).

A benzoquinona pode ser utilizada para detectar os radicais $O_2^{\bullet-}$, devido à sua habilidade de sequestrar este ânion-radical por um simples mecanismo de transferência de elétrons, Equação 24, (PALOMINOS et al., 2009; DE LA CRUZ et al., 2013b), com constante de velocidade de $0,9-1,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (RODRÍGUEZ et al., 2014).



A benzoquinona tem sido utilizada por diversos pesquisadores para verificar o envolvimento do radical $O_2^{\bullet-}$ na degradação fotocatalítica de diferentes compostos orgânicos em água (XU et al., 2002; PALOMINOS et al., 2008; PALOMINOS et al., 2009; LI et al., 2012; DE LA CRUZ et al., 2013b).

Como mostrado na Figura 45, à adição de BQ provoca uma inibição parcial da degradação de MET para três sistemas: cerca de 10% de inibição para o sistema utilizando TiO_2 P25, 20% de inibição para o sistema utilizando $TiO_2/5\%B$ e aproximadamente 6% de inibição para o sistema utilizando PC500. No entanto, sob as mesmas condições experimentais, nenhuma inibição foi observada no sistema utilizando TiO_2 SG.

Os radicais $O_2^{\bullet-}$ podem estar presentes em equilíbrio com seu ácido conjugado, os radicais hidroperoxila, $HO_2^{\bullet}$ (Equação 25) (BIELSKI et al., 1985). Pelos resultados do potencial zeta (Seção 3.3.1.7) observa-se que o ponto de carga zero (ponto isoelétrico) do TiO_2 dopado com 5% de B ocorre em pH 5,34. Assim, a superfície do $TiO_2/5\%B$ é carregada positivamente a um pH < 5,34 e negativamente carregada a um pH > 5,34. Uma vez que o valor de pKa do equilíbrio entre estas espécies ($HO_2^{\bullet} \rightleftharpoons O_2^{\bullet-}$) é de $4,8 \pm 0,1$ (BANDARA e KIWI, 1999; BIELSKI et al., 1985), o radical $O_2^{\bullet-}$ torna-se a espécie predominante em solução a pH $\approx 6,0$ (RAJA et al., 2005), com isso, pode-se concluir que os radicais superóxidos são as espécies predominantes em solução utilizando $TiO_2/5\%B$, como catalisador, uma vez que os

experimentos foram realizados em $\text{pH} \approx 6,3$ com este catalisador. Para o TiO_2 P25 o ponto isolétrico reportado na literatura está entre pH 6,0 a 7,0 (PAZOKIFARD et al., 2012), então como no caso do $\text{TiO}_2/5\%\text{B}$ o radical $\text{O}_2^{\bullet-}$ torna-se a espécie predominante. Entretanto para TiO_2 puro o ponto isoelétrico ocorre a pH 4,24. Isto pode alterar o equilíbrio da equação 25 e a formação de radicais $\text{HO}_2^{\bullet}$ provavelmente são favorecidos, uma vez que os radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ são poucos protonados neste pH .

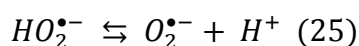
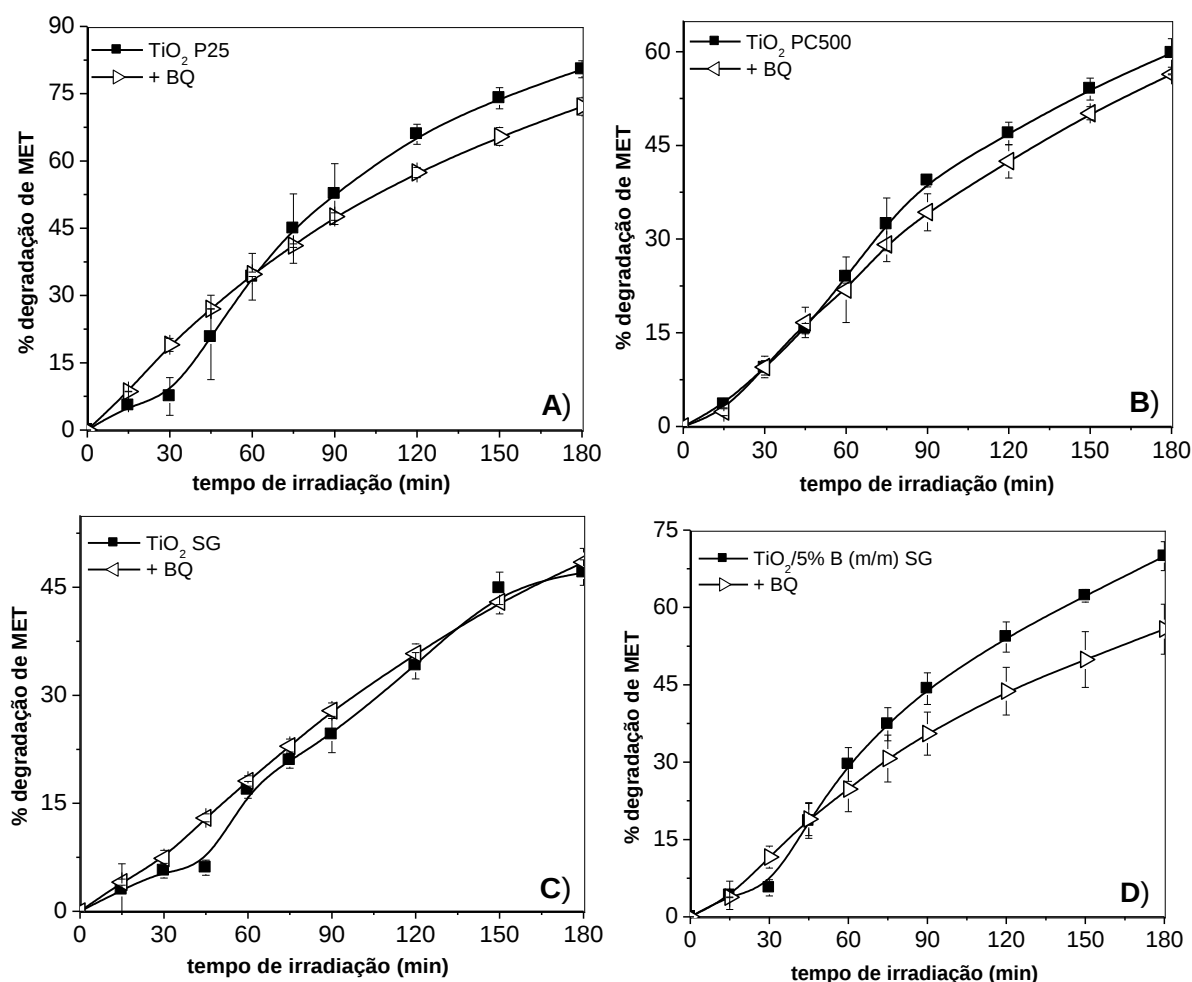


FIGURA 45: Efeito da adição de BQ na degradação fotocatalítica de MET. $[\text{MET}]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0.4 \text{ g L}^{-1}$.



A Tabela 14 apresenta os valores de constante cinética de pseudo-primeira ordem e a porcentagem de remoção de MET utilizando os diferentes catalisadores.

Com isto, pode-se inferir que no sistema utilizando TiO_2 SG a degradação tem contribuição do radical $\text{HO}_2^\bullet$ e não do radical $\text{O}_2^{\bullet-}$.

TABELA 14: Valores de % de remoção de MET e constante cinética (k) com diferentes catalisadores na presença e ausência da BQ.

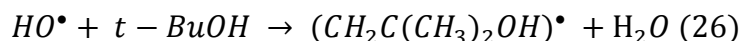
Catalisador	% de remoção de MET em 180 min	k (min^{-1})	R
TiO_2 P25	$80,4 \pm 1,88$	$9,52 \times 10^{-3}$	0,995
TiO_2 P25+ BQ	$72 \pm 1,93$	$7,14 \times 10^{-3}$	0,999
TiO_2 PC500	$60 \pm 2,29$	$5,37 \times 10^{-3}$	0,997
TiO_2 PC500+ BQ	$56 \pm 0,07$	$4,76 \times 10^{-3}$	0,999
TiO_2 SG	$47 \pm 1,77$	$3,63 \times 10^{-3}$	0,997
TiO_2 SG + BQ	$48,5 \pm 1,91$	$3,79 \times 10^{-3}$	0,999
$\text{TiO}_2/5\% \text{B}$ SG	$70 \pm 2,81$	$6,88 \times 10^{-3}$	0,998
$\text{TiO}_2/5\% \text{B}$ SG + BQ	$63 \pm 3,53$	$4,61 \times 10^{-3}$	0,998

5.3.1.3. O PAPEL DOS RADICAIS HIDROXILAS ($\text{HO}^\bullet$)

O efeito de alcoois, tais como metanol, isopropanol e $t\text{-BuOH}$ na taxa de degradação fotocatalítica têm sido comumente utilizada como ferramenta para o diagnóstico de mecanismos mediante os radicais $\text{HO}^\bullet$ (CHEN et al, 2005;. ZHANG et al., 2008; ZHANG et al., 2009).

Embora a oxidação direta dos álcoois alifáticos curtos pelas $h\nu^+$ fotogeradas provavelmente possam ocorrer, ela pode ser considerada insignificante, porque os álcoois têm um poder de adsorção muito baixo sobre a superfície de TiO_2 em meio aquoso. Assim, álcoois são usualmente usados para diagnósticos de radicais $\text{HO}^\bullet$ (CHEN et al., 2005; ZHANG et al., 2008; ZHANG et al., 2009; DOORSLAER et al., 2012; HAZIME et al., 2012; ABRAMOVIĆ et al., 2015).

O $t\text{-BuOH}$, é considerado um excelente capturador de radicais $\text{HO}^\bullet$, reagindo conforme ilustrado pela Equação 26 (ZHENG et al., 2010; DE LA CRUZ et al., 2013b), com uma constante de velocidade de reação de $6,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (HE et al., 2011). O $t\text{-BuOH}$ reage com os radicais $\text{HO}^\bullet$, gerando intermediários inertes, causando, assim, o termo da reação em cadeia de radicais. Portanto, $t\text{-BuOH}$ é um indicador mais apropriado para o tipo de reação de radical $\text{HO}^\bullet$ (MA e GRAHAM, 2000).



A presença de *t*-BuOH leva a uma mudança significativa no perfil da degradação de MET (Figura 46) e uma diminuição drástica das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (Tabela 15), uma vez que menos de 13% da concentração inicial de MET degrada após 180 minutos em todos os catalisadores testados. O decréscimo é maior para os óxidos comerciais, TiO₂ PC500 e TiO₂ P25 (94 e 88% de inibição, respectivamente). Como óxido PC500, apenas cerca de 4% de MET foi degradado após 180 min e utilizando TiO₂/5%B cerca de 12% de remoção de MET foi obtida. Isto sugere que os radicais HO[•] são a espécie ativas predominantes na degradação fotocatalítica de MET, entretanto demonstra também que a geração das espécies ativas depende das propriedades do catalisador, tais como, a área superficial, fase cristalina, tamanho do cristal, que são diferentes nos distintos casos (Ver Tabela 12).

FIGURA 46: Efeito do álcool *t*-BuOH na degradação fotocatalítica de MET. $[MET]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$.

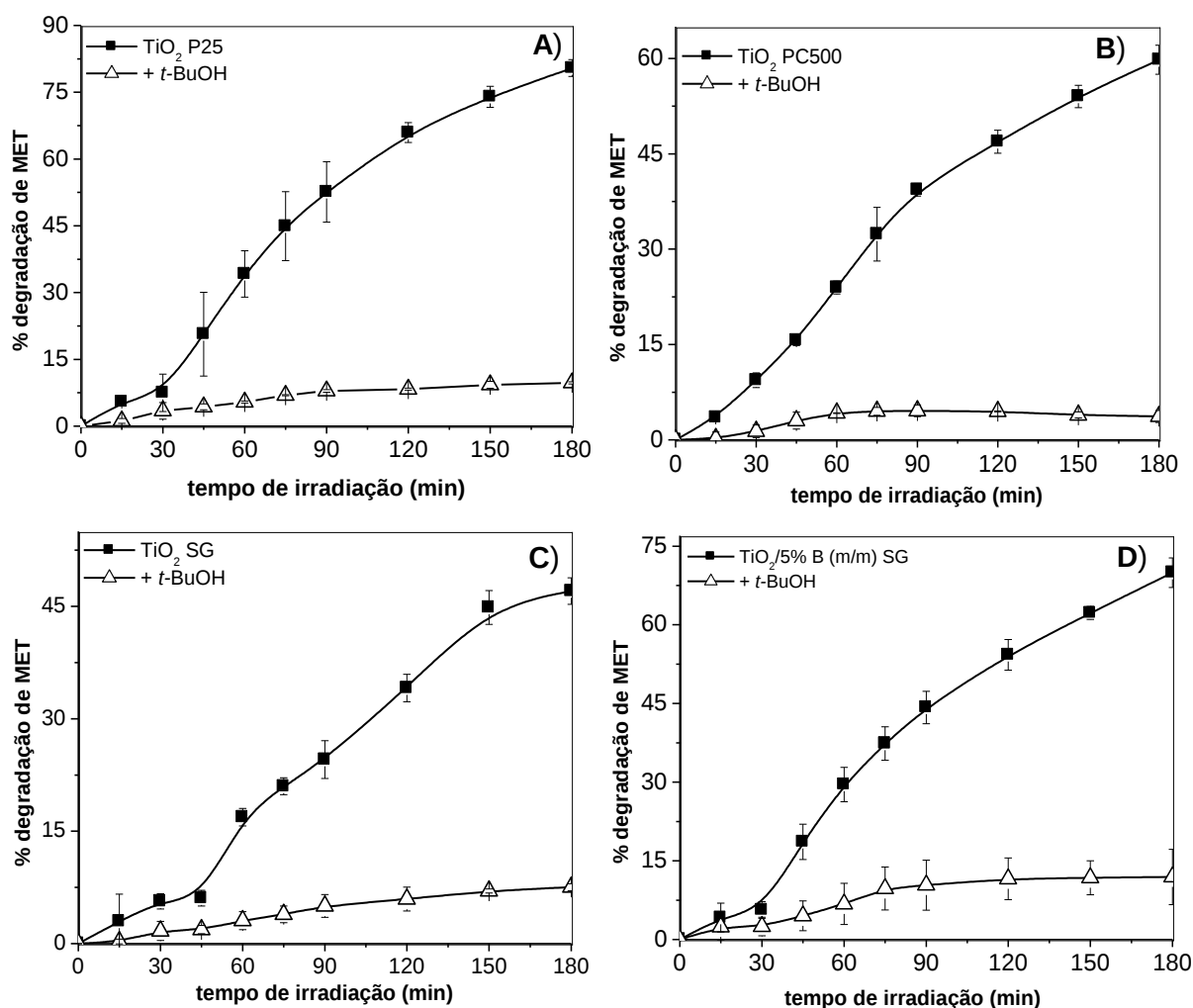


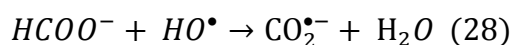
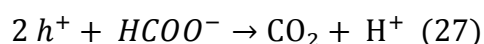
TABELA 15: Valores de % de remoção de MET e constante cinética (k) com diferentes catalisadores na presença e ausência do álcool *t*-BuOH.

Catalisador	% de remoção de MET em 180 min	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R
TiO ₂ P25	80,4±1,88	$9,52 \times 10^{-3}$	0,995
TiO ₂ P25+ <i>t</i> -BuOH	9,7±0,24	$9,43 \times 10^{-4}$	0,998
TiO ₂ PC500	60±2,29	$5,37 \times 10^{-3}$	0,997
TiO ₂ PC500+ <i>t</i> -BuOH	3,7±0,94	$6,97 \times 10^{-4}$	0,998
TiO ₂ SG	47±1,77	$3,63 \times 10^{-3}$	0,997
TiO ₂ SG + <i>t</i> -BuOH	7,5±0,46	$4,87 \times 10^{-4}$	0,999
TiO ₂ /5%B SG	70±2,81	$6,88 \times 10^{-3}$	0,998
TiO ₂ /5%B SG + <i>t</i> -BuOH	12±5,27	$1,94 \times 10^{-3}$	0,994

5.3.1.4. O EFEITO DAS LACUNAS (h_{BV}^+)

A participação das lacunas na reação fotocatalítica pode ser avaliada com o uso do ácido fórmico (AcF) (PERISSINOTTI et al., 2001; TAN et al., 2003; RENGARAJ et al., 2007; ZHENG et al., 2010; DE LA CRUZ et al., 2013b; DOUDRICK, et al., 2013). O AcF tem um carbono molecular simples, a sua oxidação em dióxido de carbono é direta e envolve mínimos ou praticamente nenhum produto intermediário (RENGARAJ et al., 2007).

Este sequestrador consome as lacunas através da reação com o íon formiato, $HCOO^-$ (como demonstrado pela Equação 27), que em adição também pode eliminar ou interceptar a geração de radicais $HO^\bullet$ (Equação 28) sobre a superfície do TiO_2 . O AcF sob condições neutras e ácidas é fortemente adsorvido sobre a superfície do TiO_2 (ZHENG et al., 2010; DE LA CRUZ et al., 2013b).



Os resultados estão resumidos na Figura 47 e Tabela 16. Verifica que após a adição de AcF na solução a taxa de degradação de MET é completamente inibida em todos os sistemas testados. Isso ocorre porque o AcF é utilizado para avaliar a contribuição de ambos, h_{BV}^+ e $HO^\bullet$. Deste modo, quanto maior for a inibição da reação através de AcF em comparação a inibição por *t*-BuOH, maior a participação direta das h_{BV}^+ na fotodegradação de MET.

FIGURA 47: Efeito da adição de AcF na degradação fotocatalítica de MET. $[MET]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0.4 \text{ g L}^{-1}$.

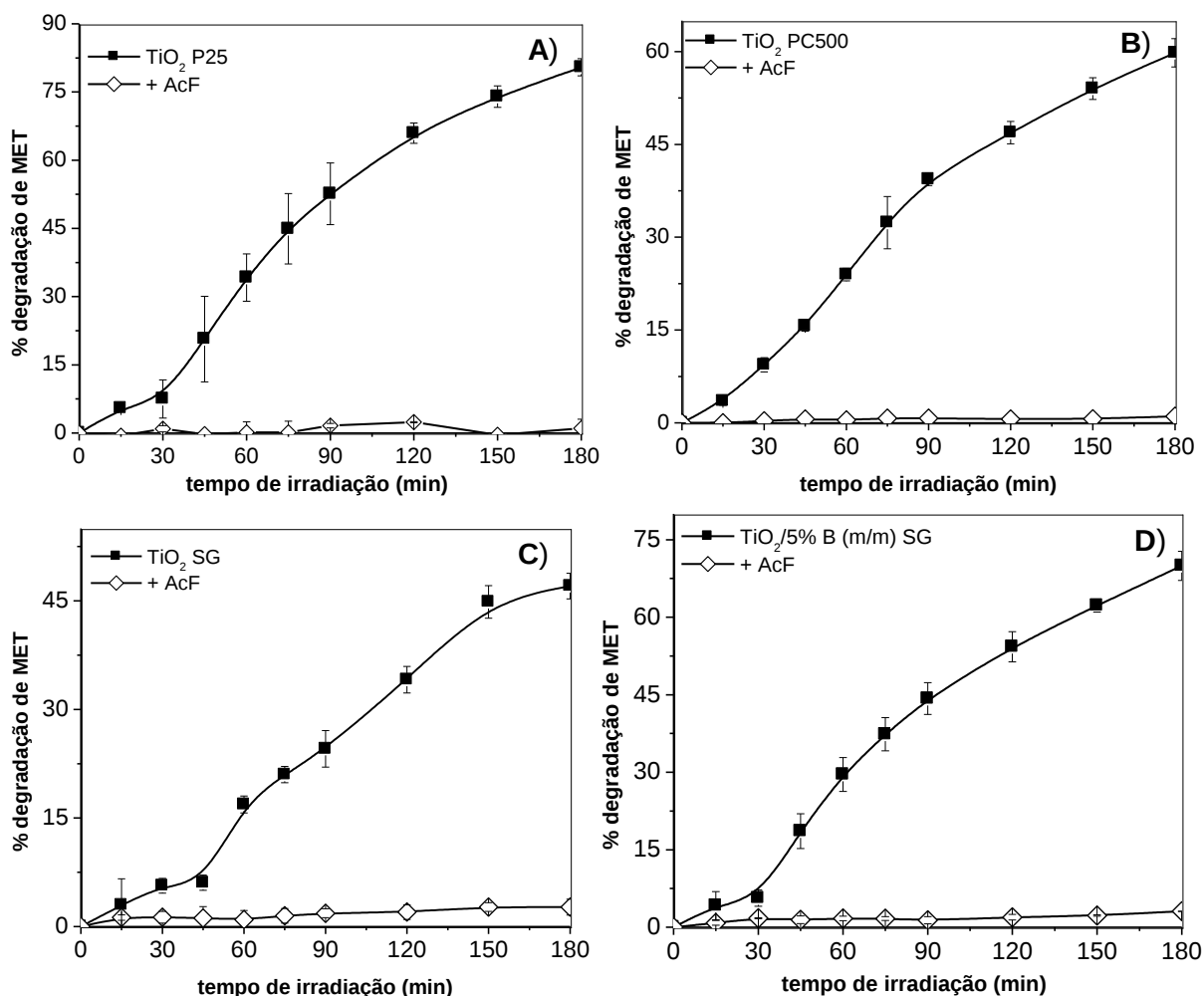


TABELA 16: Valores de % de remoção de MET e constante cinética (k) com diferentes catalisadores na presença e ausência de AcF, como sequestrante.

Catalisador	% de remoção de MET em 180 min	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R
TiO ₂ P25	80,4±1,88	$9,52 \times 10^{-3}$	0,995
TiO ₂ P25+ AcF	1,05±1,99	$1,34 \times 10^{-4}$	0.999
TiO ₂ PC500	60±2,29	$5,37 \times 10^{-3}$	0,997
TiO ₂ PC500+ AcF	1,07	$5,62 \times 10^{-5}$	0.989
TiO ₂ SG	47±1,77	$3,63 \times 10^{-3}$	0,997
TiO ₂ SG + AcF	2,70±1,09	$1,79 \times 10^{-4}$	0,997
TiO ₂ /5%B SG	70±2,81	$6,88 \times 10^{-3}$	0,998
TiO ₂ /5% B SG + AcF	3,1±0,009	$1,56 \times 10^{-4}$	0,998

5.3.1.5. COMPARAÇÃO DO EFEITO DE CADA ESPÉCIE ATIVA NA DEGRADAÇÃO DE MET

Contribuições relevantes para as diferentes espécies ativas durante a degradação fotocatalítica de MET em função do tipo de catalisador são apresentadas na Tabela 17.

Conhecendo que AcF sequestra ambos, os radicais $\text{HO}^\bullet$ e h_{BV}^+ , pode-se calcular o percentual mínimo de h_{BV}^+ e radicais $\text{HO}^\bullet$ que participam da degradação fotocatalítica de MET, bem como de radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$. A diferença entre as porcentagens de inibição utilizando *t*-BuOH e AcF resulta na contribuição direta das h_{BV}^+ .

Com base nos dados obtidos, tudo parece indicar que mais de 80% da degradação de MET é através dos radicais $\text{HO}^\bullet$ para todos os catalisadores analisados, indicando que este radical é a principal espécie ativa que participa no processo de degradação fotocatalítica de MET.

Os radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ produzidos pela fotoexcitação dos elétrons e h_{BV}^+ fotogerados na superfície do catalisador também participam do processo de degradação. Entretanto, os radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ não desempenham papel no processo de degradação de MET utilizando TiO_2 puro sintetizado pelo método sol-gel, como catalisador.

Estes resultados confirmaram que os papéis das espécies ativas são diferentes nos diferentes sistemas de degradação e dependem da estrutura do substrato (ver Tabela 12), como previamente mencionado por LI et al., 2013 e PALOMINOS et al., 2008.

Se 100% é a contribuição total de todas as espécies ativas presentes no meio, pela Tabela 17 verifica-se que somando as porcentagens obtém-se valores um ligeiramente superior a 100%. Isto pode ser explicado pelo fato que a BQ também tem habilidade de sequestrar elétrons com uma constante de velocidade igual a $1,35 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, e também de reagir com os radicais $\text{HO}^\bullet$ (constante de velocidade igual a $6,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (RODRÍGUEZ et al., 2015). Entretanto, foi possível estimar com certa confiança a participação das principais espécies ativas na degradação de MET.

TABELA 17: Porcentagem de inibição devido aos agentes sequestradores e a taxa de contribuição de cada espécie ativa durante a degradação fotocatalítica de MET para os diferentes catalisadores.

Catalisador	% de Inibição			% de Contribuição		
	t-BuOH	AcF (%)	BQ (%)	HO [•] (%)	h ⁺ (%)	O ₂ ^{•-} (%)
TiO ₂ P25	88±0,58	97	10±2,40	88±0,58	9,0	10±2,40
TiO ₂ PC500	94±1,58	98	5,7±0,12	94±1,58	4,0	5,7±0,12
TiO ₂ SG	84±0,99	94,3±2,32	0	84±0,99	10,0	0
TiO ₂ /5%B SG	82,9±7,52	95,6±0,007	20±5,05	82,9±7,52	12	9,85±5,05

A próxima etapa foi investigar a relação entre estas espécies ativas e os intermediários formados na degradação de MET utilizando TiO₂ dopado com 5%B como catalisador.

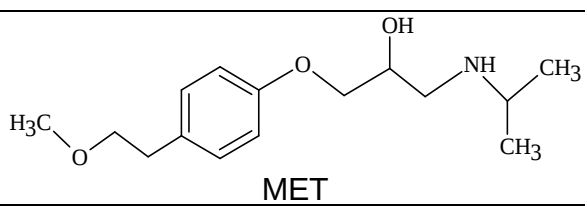
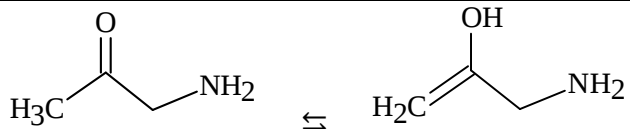
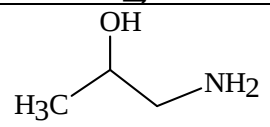
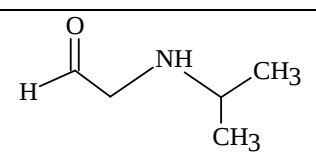
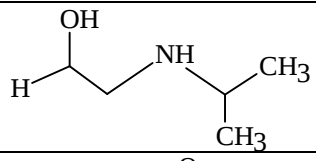
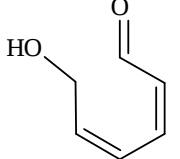
5.3.2. RELAÇÃO ENTRE AS ESPÉCIES ATIVAS E OS INTERMEDIÁRIOS FORMADOS NA DEGRADAÇÃO DE MET UTILIZANDO O CATALISADOR TiO₂/5%B

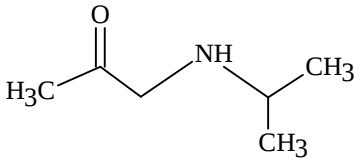
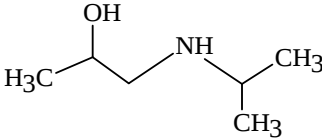
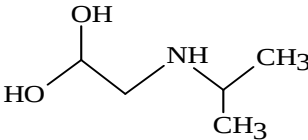
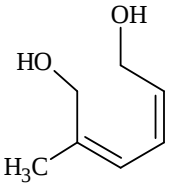
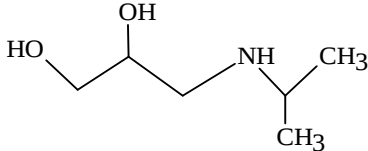
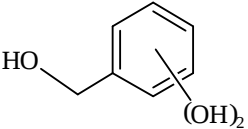
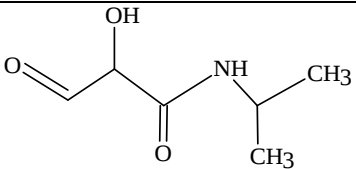
Para identificar os subprodutos da degradação de MET (experimentos com 50 mg L⁻¹ de MET; 0,4 g L⁻¹ de TiO₂/5%B e adição de cada agente sequestrante) uma mistura da amostra em 90 min e uma mistura de amostra final em 180 min, foram analisadas por espectrometria de massas operando com ionização por electrospray em modo positivo. As massas dos diferentes produtos foram determinadas a partir dos picos correspondentes à molécula protonada, [M+H]⁺. Vários intermediários foram identificados durante a degradação de MET para todos os processos. As informações a partir dos espectros de massas, tais como massa obtida, erro, tempo de retenção e fórmula empírica obtida pelo programa do equipamento utilizado (LC/MSD TOF ESI-TOF), estão apresentados nas Tabelas 19-22 no Apêndice 7.3 para cada sequestrante analisado.

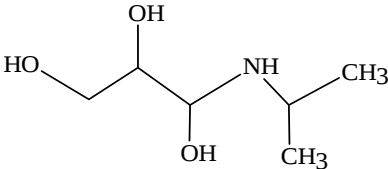
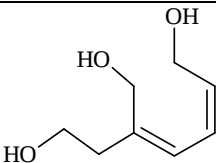
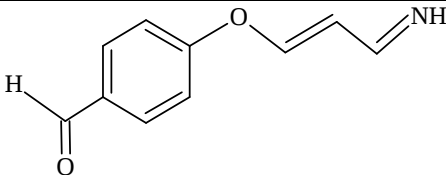
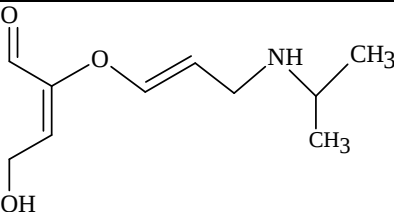
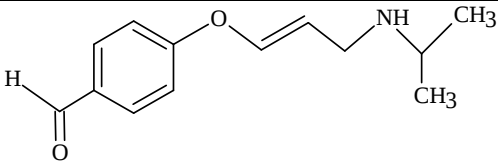
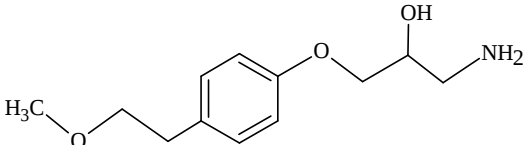
A Tabela 18 é um resumo da comparação dos produtos de degradação de MET formados ao longo do tempo de reação na presença e/ou ausência de cada agente sequestrante. Os dados referentes aos espectros de massas de MET e dos seus intermediários são mostrados na Figura 54 Apêndice 7.2. A discussão das principais vias envolvidas na formação dos intermediários esta apresentada na seção 4.3.4 e pode ser resumida na hidroxilação do anel benzênico, no

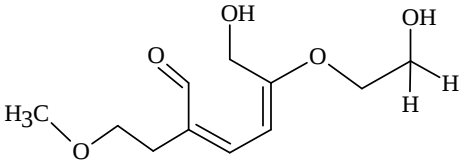
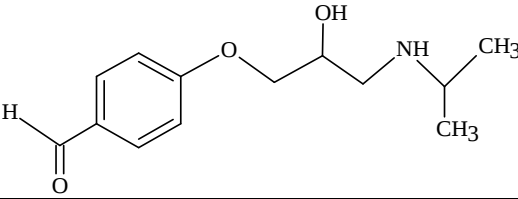
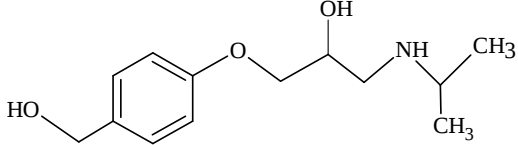
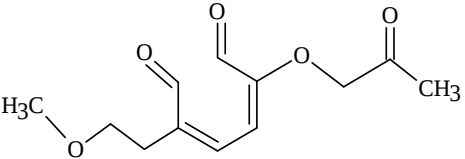
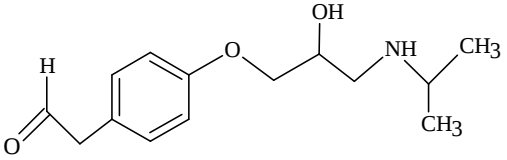
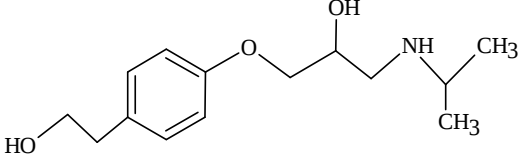
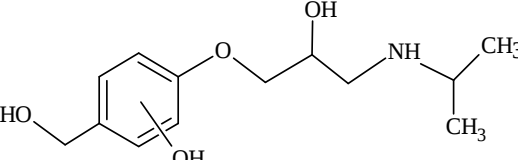
encurtamento do grupo metoxila contido na cadeia lateral e na clivagem ou adição do radical $\text{HO}^\bullet$ na cadeia lateral da amina. Esta seção visa à comparação dos intermediários formados a partir da degradação de MET na presença dos diferentes agentes sequestrantes e propor um caminho de reação que segue o fármaco, na ausência de cada uma das espécies ativas investigadas.

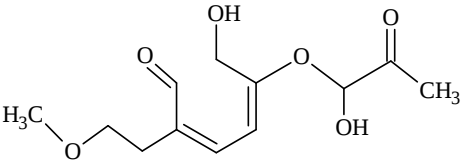
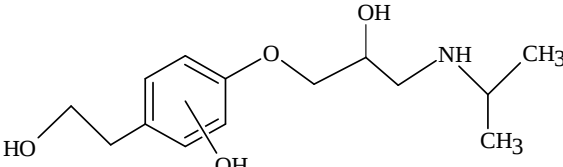
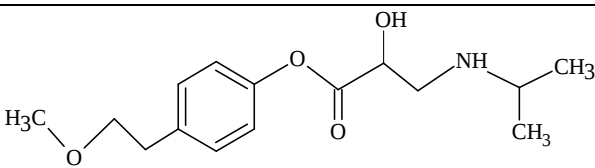
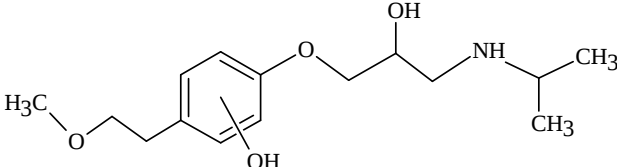
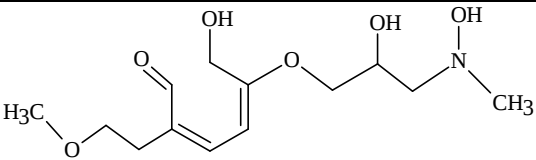
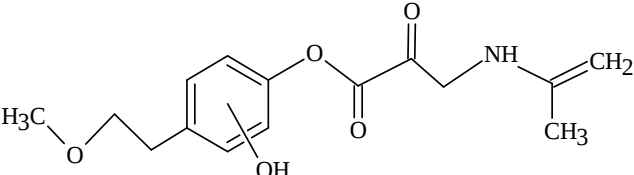
TABELA 18: Intermediários detectados para a degradação fotocatalítica de MET por $\text{TiO}_2/5\%\text{B}$ na presença de diferentes agentes sequestrantes de espécies ativas.

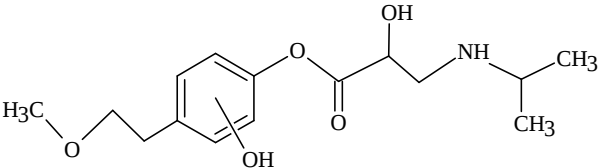
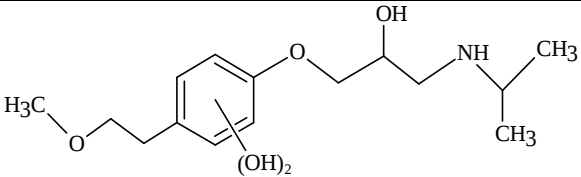
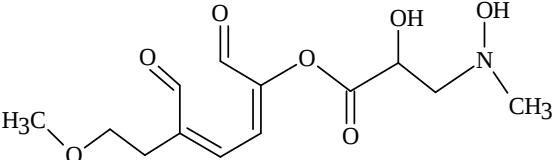
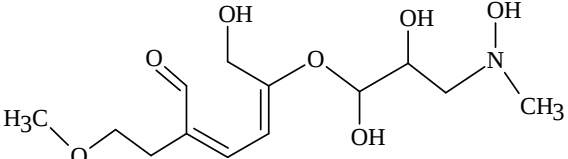
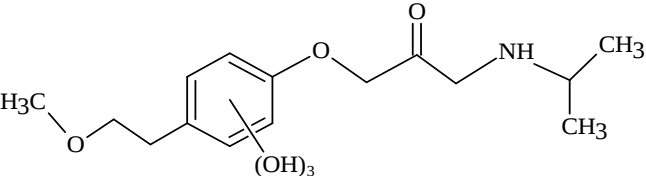
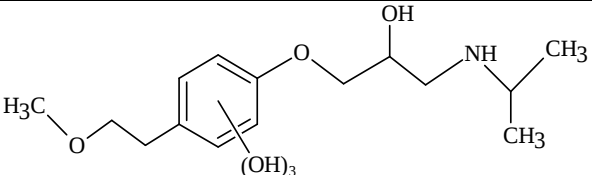
CP(m/z)	Fórmula Molecular	Estrutura proposta	Agente sequestrante				
			Nenhum	Ar	BQ	<i>t</i> -BuOH	AcF
CP-268	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_3$	 MET	✓	✓	✓	✓	✓
CP-74	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$		-	✓	-	-	-
CP-76	$\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}$		-	✓	-	-	-
CP-102	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$						✓
CP-104	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}$		-	-	-	✓	
CP-113	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$		-	-	-	✓	-

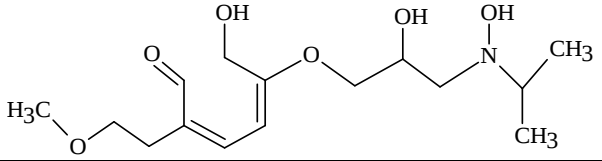
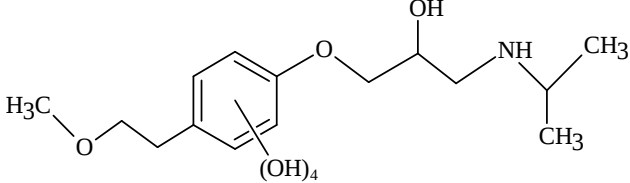
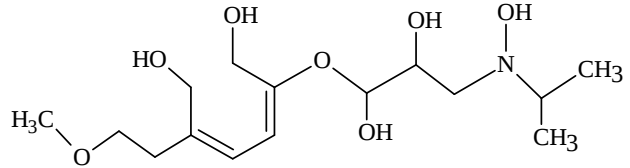
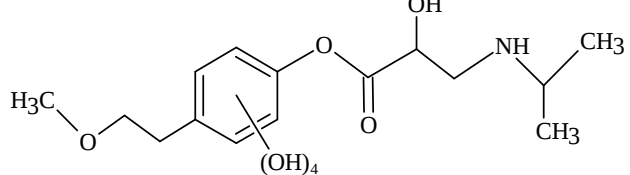
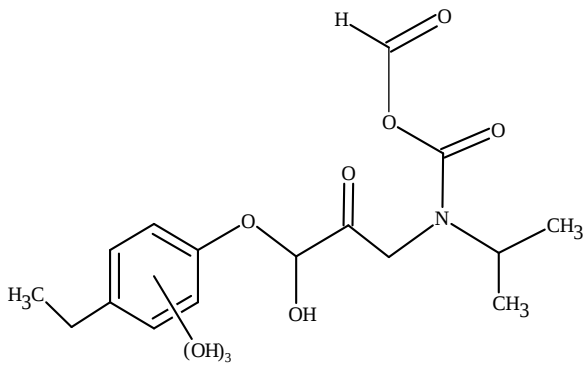
CP-116	C ₆ H ₁₃ NO		✓	✓	✓	✓	-
CP-118	C ₆ H ₁₅ NO		-	✓	-	✓	-
CP-120	C ₅ H ₁₃ NO ₂		✓	✓	✓	✓	✓
CP-129	C ₆ H ₁₁ NO ₂		-	-	-	✓	-
CP-134	C ₆ H ₁₅ NO ₂		✓	✓	✓	✓	✓
CP-141	C ₇ H ₈ O ₃		-	✓	-	-	-
CP-146	C ₆ H ₁₁ NO ₃		-	-	-	-	✓

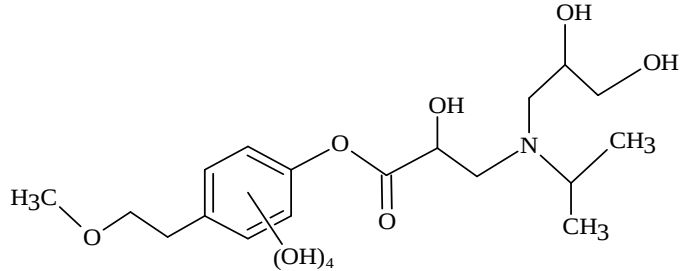
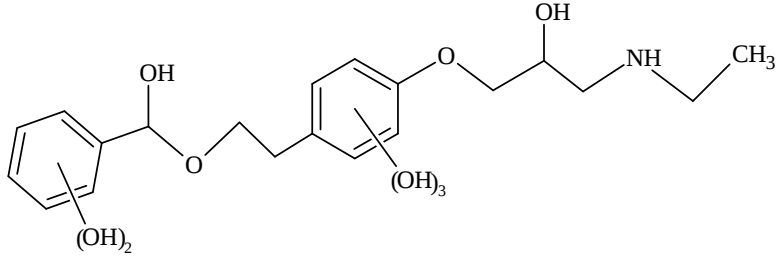
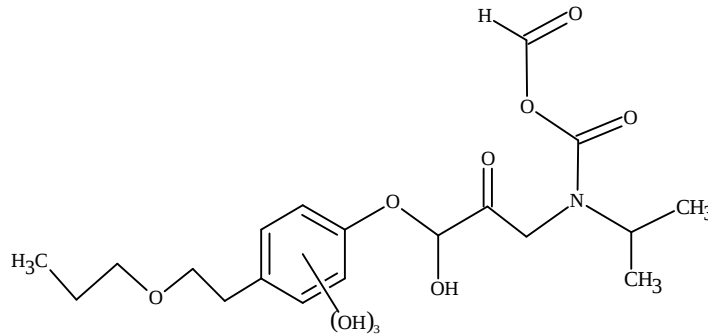
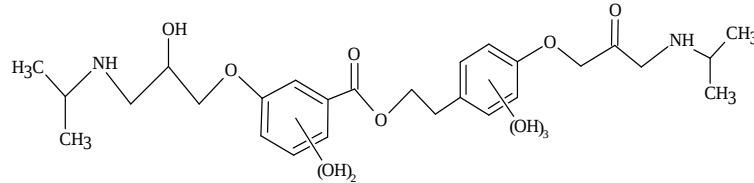
CP-150	$C_6H_{15}NO_3$		✓	✓	✓	✓	-
CP-159	$C_8H_{14}O_3$		-	-	✓	✓	✓
CP-176	$C_{10}H_9NO_2$		-	-	-	✓	✓
CP-200	$C_{10}H_{17}NO_3$		-	-	-	✓	✓
CP-220	$C_{13}H_{17}NO_2$		-	✓	-	-	-
CP-226	$C_{12}H_{19}NO_3$		✓	✓	✓	-	-

CP-231	$C_{11}H_{18}O_5$		-	✓	-	-	-
CP-238	$C_{13}H_{19}NO_3$		✓	✓	✓	✓	✓
CP-240	$C_{13}H_{21}NO_3$		✓	✓	✓	✓	-
CP-241	$C_{12}H_{16}O_5$		-	-	-	✓	✓
CP-252	$C_{14}H_{21}NO_3$		✓	✓	✓	✓	-
CP-254	$C_{14}H_{23}NO_3$		✓	✓	✓	✓	✓
CP-256	$C_{13}H_{21}NO_4$		✓	✓	✓	-	-

CP-259	$C_{12}H_{18}O_6$							✓
CP-270	$C_{14}H_{23}NO_4$		✓	✓	✓	✓		-
CP-282	$C_{15}H_{23}NO_4$		✓	✓	✓	✓		-
CP-284	$C_{15}H_{25}NO_4$		✓	✓	✓	✓	✓	✓
CP-290	$C_{13}H_{23}NO_6$		-	✓	-	✓		-
CP-294	$C_{15}H_{19}NO_5$		-	-	-	✓		-

CP-298	$C_{15}H_{23}NO_5$		✓	✓	✓	-	-
CP-300	$C_{15}H_{25}NO_5$		✓	✓	✓	✓	-
CP-302	$C_{13}H_{19}NO_7$		-	-	-	✓	-
CP-306	$C_{13}H_{23}NO_7$		-	✓	-	-	-
CP-314	$C_{15}H_{23}NO_6$		-	-	-	✓	-
CP-316	$C_{15}H_{25}NO_6$		✓	✓	✓	✓	-

CP-318	$C_{15}H_{27}NO_6$		✓	✓	✓	-	-
CP-332	$C_{15}H_{25}NO_7$		-	✓	✓	-	-
CP-336	$C_{15}H_{29}NO_7$						✓
CP-346	$C_{15}H_{23}NO_8$		-	✓	-	-	-
CP-372	$C_{16}H_{21}NO_9$		-	-	-	✓	-

CP-420	$C_{18}H_{29}NO_{10}$		-	✓	-	-	-
CP-426	$C_{20}H_{27}NO_9$		-	-	✓	-	-
CP-430	$C_{19}H_{27}NO_{10}$		-	-	-	✓	-
CP-567	$C_{27}H_{38}N_2O_1$ 1		-	-	-	✓	-

✓ (intermediário identificado); - (não identificado)

5.3.2.1. CONTRIBUIÇÃO DE OXIGÊNIO NA FORMAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS DURANTE A REAÇÃO.

Com o borbulhamento contínuo de ar sintético (saturação com ar) na solução de MET, observou-se uma série de intermediários formados, que estão de acordo com o aumento da porcentagem de degradação obtida (76% de remoção de MET). Um total de 28 produtos de degradação foi detectado com íon de m/z 74, m/z 76, m/z 116, m/z 118, m/z 120, m/z 134, m/z 141, m/z 150, m/z 220, m/z 226, m/z 231, m/z 238, m/z 240, m/z 252, m/z 254, m/z 256, m/z 270, m/z 282, m/z 284, m/z 290, m/z 298, m/z 300, m/z 306, m/z 316, m/z 318, m/z 332, m/z 346 e m/z 420. Muitos intermediários apareceram na solução degradada somente quando ar é borbulhado no sistema de degradação. Comparando os resultados dos experimentos de degradação com o catalisador sozinho e catalisador + oxigênio, verifica-se que os intermediários com m/z 74, m/z 76, m/z 118, m/z 141, m/z 220, m/z 231, m/z 290, m/z 306, m/z 332, m/z 346 e m/z 420 foram detectados somente na presença de oxigênio.

Estes intermediários são formados devido a um estado de oxidação mais avançado, incrementando a taxa de oxidação dos produtos intermediários e consequentemente, obtendo a formação de um maior número de intermediários provenientes da parte alifática da molécula de MET, da adição de radicais $\text{HO}^\bullet$ no anel aromático e da clivagem do anel aromático. Os intermediários resultantes da parte alifática da molécula de MET foram observados pelos fragmentos da etanolamina ($m/z = 74, 76$ e 118), provavelmente devido à perda do grupo hidroxila e a perda da porção isopropílica e/ou a oxidação do grupo hidroxila (ROMERO et al., 2013).

O pico com $m/z = 220$ é uma fragmentação comum com a formação de aldeído provavelmente por reações que envolvam o ataque ao grupo funcional éter da cadeia lateral da molécula de MET, seguido por eliminação de água, gerando, assim, um grupo carbonila, que por sua vez sofre uma transferência de elétron intermolecular, formando por fim uma ligação dupla (ROMERO et al., 2013).

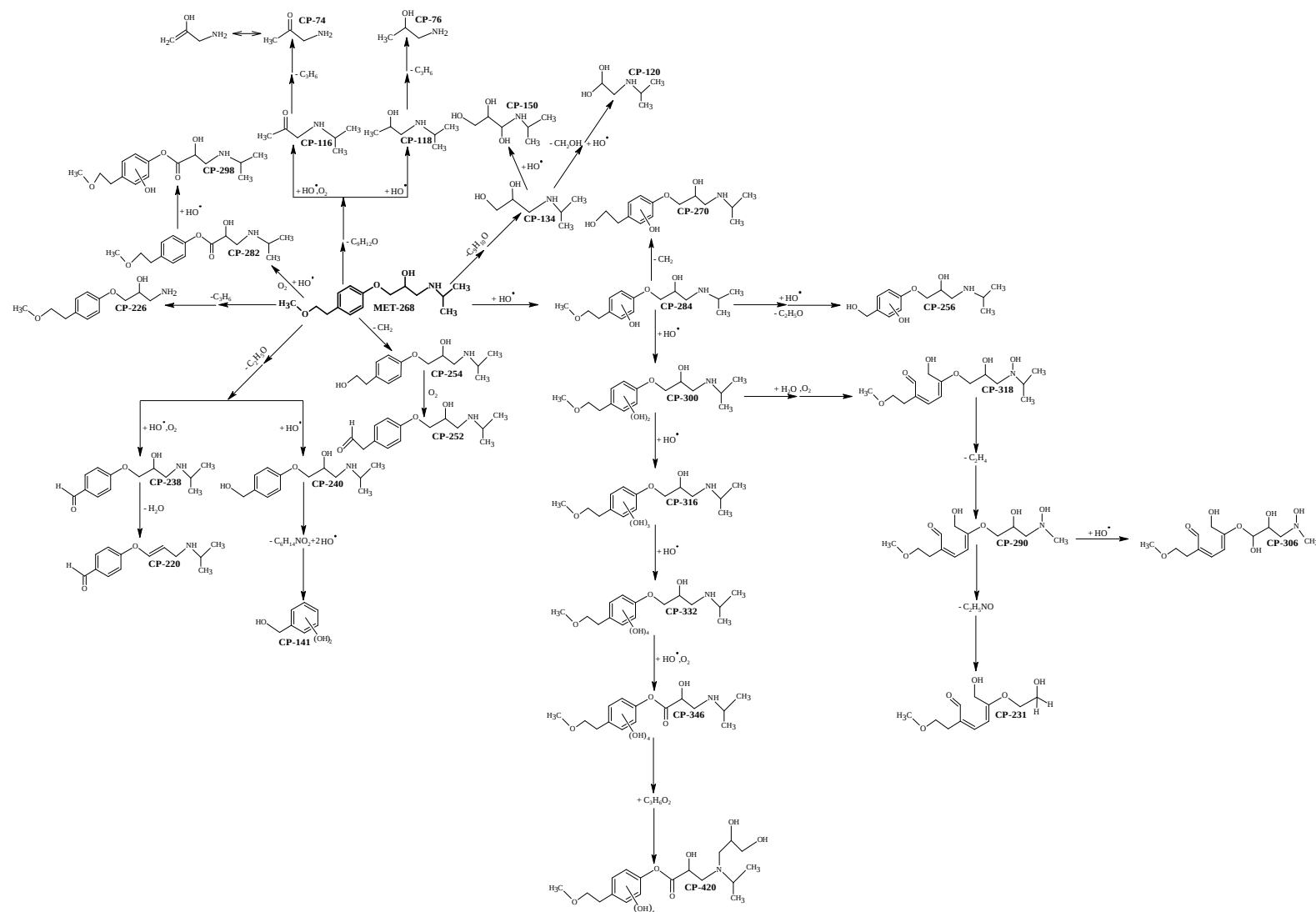
Foram detectados intermediários a partir da ligação de radicais $\text{HO}^\bullet$ no anel aromático: intermediários dihidroxilados com $m/z = 141$, intermediários tetrahidroxilados com $m/z = 332, 346$ e 420 .

O intermediário com $m/z = 141$ foi derivado do subproduto com $m/z = 240$ (formando álcool a partir do ataque no grupo funcional éter da molécula de MET). Este intermediário também foi identificado por ROMERO et al. 2014, no entanto os autores propuseram uma estrutura diferente.

O intermediário com $m/z = 332$ é um subproduto comum formado na degradação de MET (ABRAMOVIĆ et al., 2011; ROMERO et al., 2013; YANG et al., 2010a). Após um tempo de reação, formou-se o intermediário com $m/z = 346$, derivado do intermediário com $m/z = 332$. O ataque na porção da amina secundária do intermediário com $m/z = 346$ ocorre, resultando no intermediário com $m/z = 420$. Após uma busca detalhada na literatura, não foi encontrado intermediários com massa molecular 346 e 420 para a degradação de MET.

Obteve-se também produtos formados pela clivagem do anel aromático, resultando nos intermediários com $m/z = 231$, 290 e 306. Isto está de acordo como mencionado na literatura. Os radicais $O_2^{\bullet-}$ atacam preferencialmente os anéis aromáticos que sofrem reações de abertura do anel (RAJA et al., 2005; PALOMINOS et al., 2008). O intermediário com $m/z = 290$ também foi identificado por Veloutsou et al. 2014, utilizando a reação de foto-Fenton, mas os intermediários com $m/z = 231$ e $m/z = 306$ não foram encontrados na literatura.

O grande número de produtos intermediários (Tabela 18) identificados na degradação de MET por TiO_2 dopado com 5% B na presença de oxigênio mostra a complexidade deste processo. Desta forma, um novo caminho de degradação fotocatalítica de MET na presença de oxigênio foi proposto e está apresentado na Figura 48.

FIGURA 48: Proposta de caminho de degradação fotocatalítica de MET utilizando $\text{TiO}_2/5\%\text{B}$ em solução aquosa saturada com ar.

5.3.2.2. SUBPRODUTOS FORMADOS NA DEGRADAÇÃO DE MET PRINCIPALMENTE PELA PARTICIPAÇÃO DE RADICAIS HO[•] E LACUNAS.

Durante a degradação fotocatalítica de MET na presença de BQ, um total de 20 intermediários foi identificado com m/z 116, m/z 120, m/z 134, m/z 150, m/z 159, m/z 226, m/z 238, m/z 240, m/z 252, m/z 254, m/z 256, m/z 270, m/z 282, m/z 284, 298, m/z 300, m/z 316, m/z 318, m/z 332, e m/z 426 (Tabela 18).

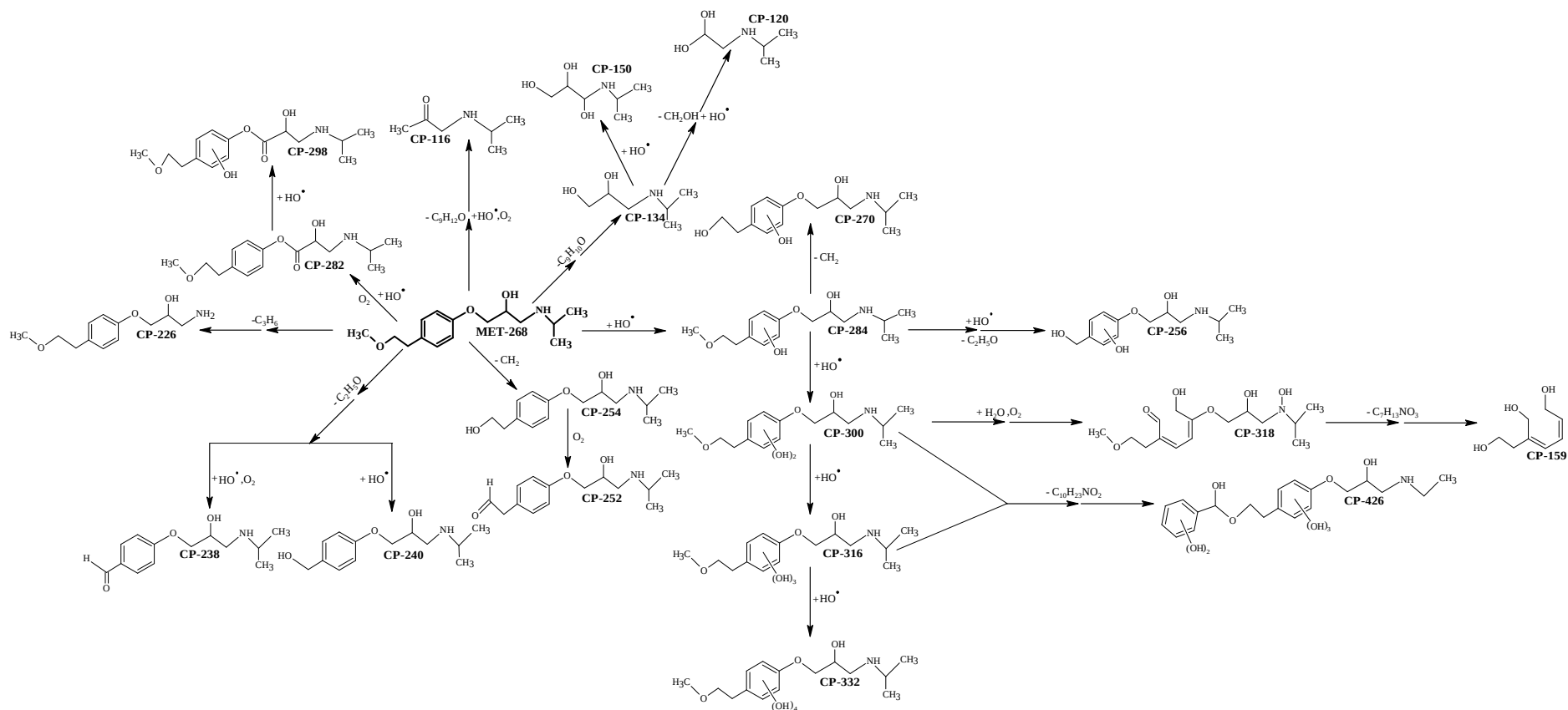
Neste processo destacou-se a formação de grande número de intermediários hidroxilados, correspondente ao ataque dos radicais HO[•] no anel aromático da molécula de MET. Obteve-se a formação de intermediário monohidroxilado (m/z = 284), diferentes fragmentos deste intermediário monohidroxilado, resultando nos produtos com m/z = 298, 270 e 256, intermediário dihidroxilado com m/z = 300, intermediário trihidroxilado com m/z = 316 e intermediário tetrahidroxilado com m/z = 332. Estes intermediários hidroxilados são comuns em processos de degradação de MET, como mencionado por outros pesquisadores (ABRAMOVIĆ et al., 2011; ROMERO et al., 2013; ROMERO et al., 2014; YANG et al., 2010a; YU et al., 2015).

A hidroxilação pode levar a abertura do anel aromático. O intermediário identificado com m/z = 159 é resultante desta clivagem. Este subproduto foi derivado do intermediário com m/z = 318, formado a partir da clivagem do anel aromático combinado com a hidroxilação da amina secundária presente na molécula de MET.

Outro intermediário identificado na presença de BQ foi à espécie com m/z = 426, que envolve reações de dimerização dos produtos com m/z = 300 e 316, provavelmente gerado por ataque direto das lacunas. No melhor do nosso conhecimento, os intermediários com m/z = 159 e 426 como apresentados neste trabalho, não foram encontrados na literatura.

Com base nos intermediários identificados a partir de experimentos de degradação na presença de BQ, foi proposto uma via de degradação fotocatalítica para MET (utilizando TiO₂/5%B como catalisador) com predominância dos radicais HO[•] e lacunas (Figura 49).

FIGURA 49: Proposta de caminho de degradação fotocatalítica de MET utilizando $\text{TiO}_2/5\% \text{B}$ na presença de predominância de radicais $\text{HO}^\bullet$ e lacunas.



5.3.2.3. SUBPRODUTOS FORMADOS NA DEGRADAÇÃO DE MET PRINCIPALMENTE PELA PARTICIPAÇÃO DOS RADICAIS $O_2^{\bullet-}$ E LACUNAS.

Como observado na Figura 46 a eficiência da fotodegradação de MET decresceu drasticamente quando *t*-BuOH foi adicionado no sistema reacional (cerca de 80% de inibição). Porém, mesmo com a diminuição da quantidade de radicais $HO^{\bullet}$ fotogerados foram detectados um total de 28 produtos de degradação de MET, com picos de *m/z* 104, *m/z* 113, *m/z* 116, *m/z* 118, *m/z* 120, *m/z* 129, *m/z* 134, *m/z* 150, *m/z* 159, *m/z* 176, *m/z* 200, *m/z* 238, *m/z* 240, *m/z* 241, *m/z* 252, *m/z* 254, *m/z* 270, *m/z* 282, *m/z* 284, *m/z* 290, *m/z* 294, *m/z* 300, *m/z* 302, *m/z* 314, *m/z* 316, *m/z* 372, *m/z* 430 e *m/z* 567. Este fato demonstra que as outras espécies ativas (tais como, os radicais $O_2^{\bullet-}$ e h_{BV}^+) foram também importantes no processo de degradação.

Na presença de *t*-BuOH, principalmente os radicais $O_2^{\bullet-}$ e os h_{BV}^+ por oxidação direta estão disponíveis para atacar o composto alvo.

A participação dos radicais $O_2^{\bullet-}$ é relatada na literatura como sendo a espécie ativa responsável em diversos mecanismos de oxidação de compostos orgânicos (RAJA et al., 2005; PALOMINOS et al., 2008).

Como mencionado anteriormente, os radicais $O_2^{\bullet-}$ atacam preferencialmente os anéis aromáticos levando a reações de abertura do anel. Os subprodutos identificados, com picos de massa em *m/z* 113, *m/z* 129, *m/z* 159, *m/z* 200, *m/z* 241, *m/z* 290 e *m/z* 302, são resultantes de reações de abertura do anel aromático.

O intermediário identificado com *m/z* = 104 é originário da quebra da parte alifática da molécula de MET. Após a formação do intermediário com *m/z* = 238, ocorre a perda de água e do grupo isopropílico gerando o subproduto com *m/z* = 176.

O intermediário com *m/z* = 294 foi formado pelo ataque do radical $HO^{\bullet}$ no átomo de C ao lado do oxigênio do grupo funcional éter na parte alifática do intermediário com *m/z* = 284, seguido por oxidação do grupo hidroxila e a abstração do hidrogênio correspondente ao grupo isopropílico.

A oxidação do grupo hidroxila na parte alifática do intermediário com *m/z* = 316 gerou o composto com *m/z* = 314. Após formação deste intermediário, pode

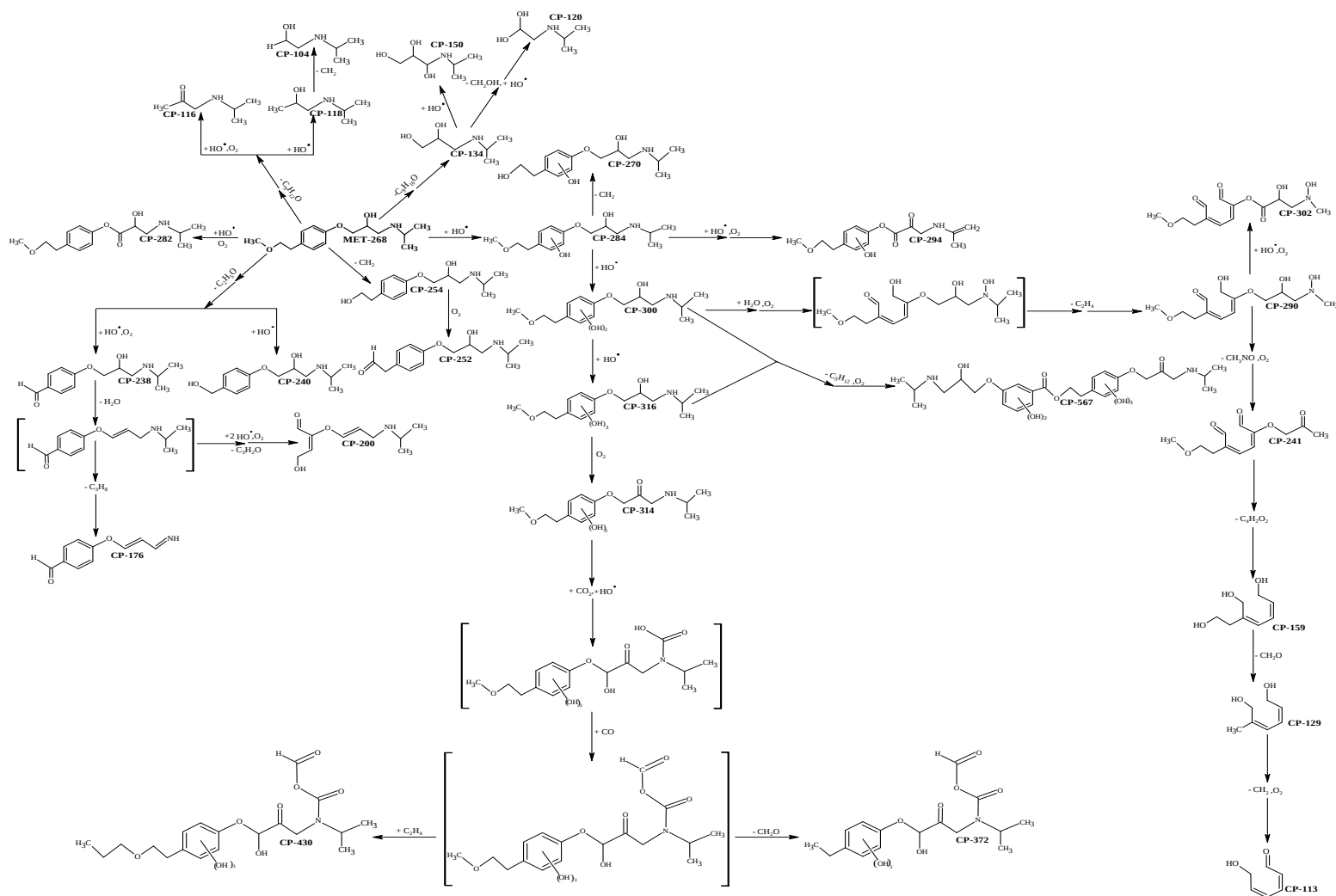
ocorrer o ataque dos radicais $\text{HO}^\bullet$ no átomo de C próximo ao grupo funcional éter seguido pelo ataque no grupo amino. KUMAR et al., 2009 identificaram os produtos de degradação/interação formados de uma mistura de atenolol (que também é um β -bloqueador) com uma variedade de excipientes farmacêuticos. Eles propuseram que a forma mais estável do ataque no grupo amino é por adição do grupo $-\text{CO}_2$ formando ácido carbâmico, seguido pela adição da ligação $-\text{CO}$ produzindo um anidrido fórmico carbâmico, relativamente estável. A partir destes ataques, propusemos a formação do intermediário com $m/z = 402$ (não identificado) que subsequentemente resultou nos intermediários identificados com $m/z = 372$ e 430 , por reações envolvendo o ataque da cadeia lateral do grupo funcional éter, seguido por adição ou eliminação, respectivamente.

Neste caso, também se observou a formação de um produto resultante de reações de dimerização a partir dos intermediários com $m/z = 300$ e 316 , resultando no subproduto com $m/z = 567$.

Estes intermediários apresentados aqui (m/z 104, m/z 113, m/z 129, m/z 159, m/z 176, m/z 200, m/z 241, m/z 294, m/z 302, m/z 314, m/z 372 m/z 430 e m/z 567) não foram detectados por outros pesquisadores, exceto o intermediário com $m/z = 290$ que também foi identificado por VELOUTSOU et al., 2014.

Baseados nestes resultados, um possível caminho de degradação fotocatalítica de MET constituído de várias vias foi proposto na Figura 50, tendo em conta a contribuição predominante dos radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ e h_{BV}^+ .

FIGURA 50: Proposta de caminho de degradação fotocatalítica de MET utilizando $\text{TiO}_2/5\%\text{B}$ com contribuição predominante dos radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ e h_{BV}^+ .



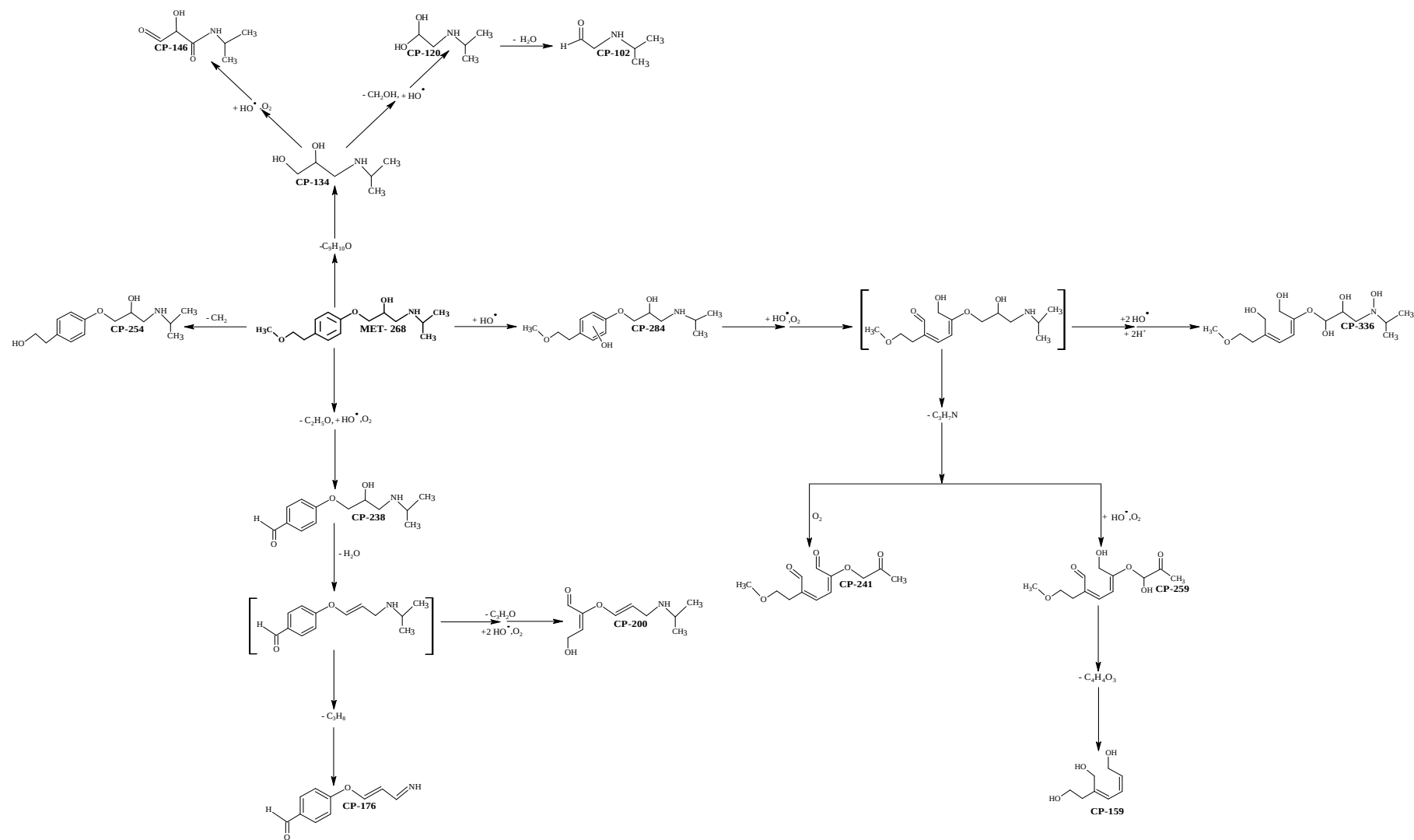
5.3.2.4. SUBPRODUTOS FORMADOS NA DEGRADAÇÃO DE MET PRINCIPALMENTE PELA PARTICIPAÇÃO DE RADICAIS $O_2^{\bullet-}$

A diminuição das lacunas inibe drasticamente a velocidade das reações (como observado na Figura 47 e Tabela 16) devido a sua própria atividade e a diminuição da formação de radicais $HO^{\bullet}$. Uma vez que os radicais $HO^{\bullet}$ e os h_{BV}^+ não participam (ou a sua participação é significativamente diminuída) na eliminação fotocatalítica de MET, a reação com radicais $O_2^{\bullet-}$ é favorecida neste sistema, que é uma via de reação menor. Assim, somente 13 produtos de degradação foram detectados com m/z 102, m/z 120, m/z 134, m/z 146, m/z 159, m/z 176, m/z 200, m/z 238, m/z 241, m/z 254, m/z 259, m/z 284 e m/z 336. Neste caso, destacando a presença de intermediários formados pela abertura do anel com m/z 159, m/z 200, m/z 241, m/z 259 and m/z 336. Como discutindo anteriormente, os radicais $O_2^{\bullet-}$ atacam preferencialmente os anéis aromáticos, que está de acordo com os resultados obtidos.

Os intermediários com m/z 102 e 146 são compostos resultantes da clivagem da cadeia lateral da parte alifática da molécula de MET.

Em comparação aos outros sistemas, os intermediários identificados com m/z = 102, 146, 259 e 336 foram observados somente na presença de AcF, e não são encontrados na literatura.

Utilizando os intermediários identificados, na Figura 51 é proposto um possível caminho de degradação para MET, utilizando TiO_2 dopado com 5%B com uma importante contribuição dos radicais $O_2^{\bullet-}$, como espécie ativa.

FIGURA 51: Proposta de caminho de degradação fotocatalítica de MET utilizando $\text{TiO}_2/5\% \text{B}$ com contribuição predominante dos radicais $\text{O}_2^{\bullet -}$.

5.3.2.5. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE CADA ESPÉCIE ATIVA NO CAMINHO DE DEGRADAÇÃO DE MET.

Para uma melhor comparação dos diferentes mecanismos propostos durante a reação sobre o efeito de cada uma das espécies ativas investigadas, um caminho geral de degradação de MET foi proposto (Figura 52) na presença de diferentes agentes sequestrantes, baseados nas vias de degradação apresentadas nas Figuras 48-51.

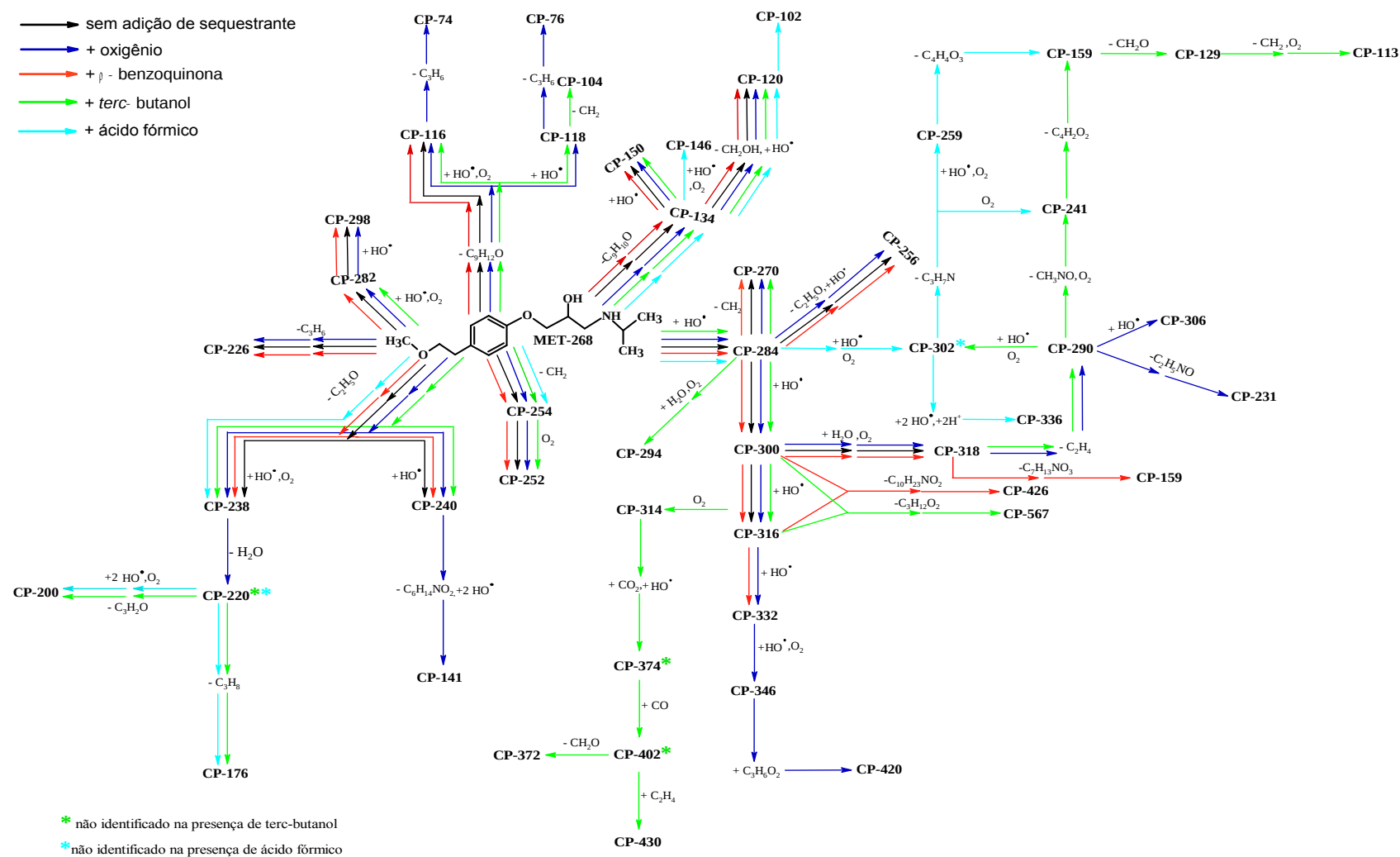
Os resultados dos experimentos com adição de sequestrantes apresentados demonstram claramente diferenças distintas entre os mecanismos de reação, especialmente na presença de AcF e t-BuOH, em que predomina reações por meio de radicais $O_2^{\bullet-}$, levando à formação de vários intermediários resultantes da abertura do anel aromático, tais como discutido acima.

Vale salientar que os intermediários com m/z 120, m/z 134, m/z 238, m/z 254 e m/z 284 foram identificados para todos os sistemas investigados (com a adição dos diferentes agentes sequestrantes e sem a presença destes sequestrantes). Estes são os principais intermediários formados na degradação de MET identificado por vários pesquisadores (YANG et al., 2010; ABRAMOVIC et al., 2011; ROMERO et al., 2013, ROMERO et al., 2014; CAVALCANTE et al., 2015b), enquanto os compostos com m/z m/z 74, m/z 76, m/z 141, m/z 220, m/z 231, m/z 306, m/z 346 e m/z 420 foram identificados somente na presença de oxigênio.

Os compostos com m/z 104, m/z 113, m/z 129, m/z 294, m/z 302, m/z 314, m/z 372, m/z 430 e m/z 567 foram singularmente identificados apenas com t-BuOH, provavelmente por meio de reações que envolvam radicais $O_2^{\bullet-}$ e h_{BV}^+ . Em contraste, compostos com m/z 102, m/z 146, m/z 259 e m/z 336 foram identificados apenas na presença de AcF, provavelmente por reações envolvendo os radicais $O_2^{\bullet-}$.

Coerentemente, na presença de BQ, identificou-se o intermediário com m/z 426, por reação com h_{BV}^+ .

FIGURA 52: Comparação de diferentes propostas de caminhos de degradação fotocatalítica de MET utilizando $\text{TiO}_2/5\%\text{B}$ na ausência e presença dos diferentes sequestrantes específicos de radicais.



5.4. CONCLUSÕES

Através das discussões acima, pode-se observar que a oxidação de MET foi impulsionada principalmente pela participação de $O_2^{\bullet-}$, $HO^{\bullet}$, e h_{BV}^+ , utilizando os catalisadores TiO_2 P25, $TiO_2/5\%B$ SG e TiO_2 PC500 e por h_{BV}^+ e $HO^{\bullet}$ utilizando TiO_2 SG, com maior contribuição dos radicais $HO^{\bullet}$ em todos os casos.

Oxigênio desempenha um papel importante na degradação fotocatalítica de MET em todos os sistemas testados, porque este é um sequestrante de elétrons que leva a diminuição da recombinação do par e^-/h^+ , levando assim a formação de mais radicais $HO^{\bullet}$.

Estas diferenças da contribuição das espécies ativas na degradação de MET por mais que seja pequena (Tabela 15) demonstra que a geração das espécies ativas depende das propriedades do catalisador, tais como, a área superficial, fase cristalina, tamanho do cristal.

Pelos intermediários formados observa-se que os radicais $O_2^{\bullet-}$ atacam principalmente os anéis aromáticos podendo formar intermediários a partir da clivagem do anel; os radicais $HO^{\bullet}$ levam a formação de compostos mono-, di-, tri- e tetra-hidroxilados e seus derivados, e intermediários formados pela perda da porção isopropílica; e o ataque direto por h_{BV}^+ pode levar a formação de produtos resultantes de dimerização da molécula de MET.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO GERAL

6. CONCLUSÃO GERAL

Através da aplicação dos novos catalisadores preparados para a degradação do fármaco MET, ficou claro que a eficiência fototocatálítica é substancialmente melhorada pela dopagem, obtendo como o melhor catalisador TiO_2 dopado com 5%B (70% de remoção do fármaco), ao passo que com TiO_2 puro obteve-se 48% de remoção.

Os resultados demonstraram que as mudanças físicas e químicas introduzidas nas partículas do catalisador (aumento da área superficial, formação de estrutura mesoporosa, estrutura cristalina anatase-rutilo, presença de B na forma de sassolite (H_3BO_3) e óxido de boro (B_2O_3), incremento na formação de Ti (II) e Ti (III) com a dopagem com B, nova ligação B-O-Ti e B-Ti no retículo cristalino) e a proporção de boro desempenharam papéis importantes na reação de fotodegradação.

Utilizar TiO_2 dopado com 5%B(m/m) provou ser um catalisador eficiente para remoção de MET em água. Pelo estudo do efeito da matriz (água utilizada para preparação da solução de MET) comprovou-se que a matéria orgânica presente na água real (AS) influenciou fortemente a degradação do fármaco. Entretanto um aumento significativo de biodegradabilidade e uma redução geral da toxicidade para as soluções de MET preparadas em ambas as matrizes foram atingidos após a degradação fotocatalítica em comparação com as soluções iniciais, permitindo a eliminação segura do efluente.

Os intermediários principais da reação foram detectados utilizando o catalisador $\text{TiO}_2/5\text{B}$ em água ultrapura e um caminho de degradação de MET foi proposto. As principais vias envolvidas na degradação de MET podem ser resumidas na hidroxilação do anel benzênico, o encurtamento do grupo metoxila contido na cadeia lateral e a clivagem ou adição do radical $\text{HO}^\bullet$ na cadeia lateral da amina.

O estudo de degradação de MET com os agentes sequestrantes indicaram que o caminho principal da reação é através dos radicais $\text{HO}^\bullet$ para todos catalisadores analisados, com contribuição dos radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ e h_{BV}^+ , utilizando os catalisadores TiO_2 P25, $\text{TiO}_2/5\text{B}$ SG e TiO_2 PC500 e com contribuição das h_{BV}^+ utilizando TiO_2 SG, indicando que as características do catalisador (tamanho de partícula, área superficial, proporção anatase-rutilo, tamanho do cristal, entre outras) influencia no mecanismo de degradação.

Pelos intermediários formados e caminhos de degradação propostos observa-se que os radicais $O_2^{\bullet}$ atacam principalmente os anéis aromáticos podendo formar intermediários a partir da clivagem do anel; os radicais $HO^{\bullet}$ levam a formação de compostos mono-, di-, tri- e tetra-hidroxilados e seus derivados, e intermediários formados pela perda da porção isopropílica; e o ataque direto por h_{BV}^+ pode levar a formação de produtos resultantes de dimerização da molécula de MET.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABELLÁN, M. N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Photocatalytic degradation of antibiotics: The case of sulfamethoxazole and trimethoprim. **Catalysis Today**, v.144, p.131–136, 2009.
- ABRAMS, B.L.; WILCOXON, J.P. Nanosize Semiconductors for Photooxidation. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v.30, p.153-182, 2005.
- ABRAMOFF, M.D.; MAGALHAES, P.J.; RAM, S.J. Image Processing with ImageJ. **Biophotonics International**, v.11, p.36-42, 2004.
- ABRAMOVIĆ, B.; DESPOTOVIĆ, V.; ŠOJIĆ, D.; FINČUR, N. Mechanism of clomazone photocatalytic degradation: hydroxyl radical, electron and hole scavengers. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v.115, n. 1, p.67-79, 2015.
- ABRAMOVIĆ, B.; KLER, S.; SOJIĆ, D.; LAUŠEVIĆ, M.; RADOVIĆ, T.; VIONE, D. Photocatalytic degradation of metoprolol tartrate in suspensions of two TiO₂-based photocatalysts with different surface area. Identification of intermediates and proposal of degradation pathways. **Journal of Hazardous Materials**, v.198, p.123–132, 2011.
- ALDER, A.C.; SCHAFFNER, C.; MAJEWSKY, M.; KLASMEIER, J.; FENNER, K. Fate of β -blocker human pharmaceuticals in surface water: comparison of measured and simulated concentrations in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. **Water Research**, v. 44, n.3, p.936–948, 2010.
- Alerta Mundial sobre a Escassez de Água: como os processos fotocatalíticos podem ajudar. [Internet]. Photocatalysis.info. Disponível em <http://blog.photocatalysis.info/?p=1420> . Acesso em: 30 maio 2015.
- AHMED, S.; RASUL, M.G.; BROWN, R.; HASHIB, M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v.92, n.3, p.311-330, 2011.
- AHMED, S.; RASUL, M.G.; MARTENS, W.N.; BROWN, R.; HASHIB, M.A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, v.261, p.3–18, 2010.
- AKPAN, U.G.; HAMEED, B.H. The advancements in sol–gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.375, n.1, p.1-11, 2010.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for purification and recovery. **Catalysis Today**, v.53, p.51-9, 1999.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária. [Internet]. Brazil: Ministério da Saúde. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/hotsite/genericos/profissionais/conceitos.htm>>. Acesso em: 05 jun. 2015.

ASHFAQ, A.; KHATOON, A. Evaluating toxicological effects, pollution control and wastewater management in pharmaceutical industry. **International Journal of Current Research and Academic Review**, v.2, n.7, p.54-65, 2014.

BANDARA, J.; KIWI, J.; Fast kinetic spectroscopy, decoloration and production of H₂O₂ induced by visible light in oxygenated solutions of the azo dye Orange II. **New Journal of Chemistry**. v. 23, n.7, p. 717-724, 1999.

BAGWASI, S.; TIAN, B.; ZHANG, J.; NASIR, M. Synthesis, characterization and application of bismuth and boron Co-doped TiO₂: A visible light active photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, v.217, p.108–18, 2013.

BRASIL. Resolução ANVISA RDC nº 306, de 07 de dezembro de 2004. Dispõe sobre o regulamento técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 10 dez. 2004.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 358, de 29 de abril de 2005. Dispõe sobre o tratamento e disposição dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 04 mai. 2005. Seção 1.

BRAUN, A. M. MAURETTE, M. T; OLIVEIROS, E. *Photochemical Technology* Chischester. John Wiley: New York, 1991.

BEDÊ P. M. Produção e caracterização de nanopartículas polimérico-magnéticas para aplicações biomédicas. 2010. 61 f. Dissertação (mestrado Mestrado em Ciência) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

BENNER, J.; TERNES, T.A. Ozonation of metoprolol: elucidation of oxidation pathways and major oxidation products. **Environmental & Science Technology**, v.43, p.5472–5480, 2009.

BIELSKI, B.H.J.; CABELLI, D.E.; ARUDI, R.L.; ROSS, A.B.. Reactivity of HO₂/O₂⁻ Radicals in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data** v.14, n.4, p.1041-1100, 1985.

BIESINGER, M.C.; PAYNE, B.P.; HART, B.R.; GROSVENOR, A.P.; MCINTYE, N.S.; LAU, L.W.M.; SMART, R.St.C. Quantitative Chemical State XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides, **Journal of Physics: Conference Series**, v.100, 2008.

BIESINGER, M.C.; LAU, L.W.M.; GERSON, A.; SMART, R.St.C., Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, **Applied Surface Science**, v. 257, p. 887-898, 2010.

BLEICHER, L.; SASAKI J. M. Apostila: introdução à difração de raios X em cristais. Universidade Federal do Ceará, 2000. Disponível em:
<<http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila>> Acesso em 05 jun. 2015.

BORKAR, R.M.; RAJU, B.; SRINIVAS, R.; PATEL, P.; SHETTY, S.K. Identification and characterization of stressed degradation products of metoprolol using LC/Q-TOF-ESI-MS/MS and MSn experiments. **Biomedical Chromatography**, v.26, p.720–736, 2012.

BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. Sol-Gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. **Academic Press**, San Diego, 1990.

BYENE, J.A.; DUNLOP, P.S.M.; HAMILTON, J.W.J.; FERNÁNDEZ-IBÁÑES, P.; POLO-LÓPEZ, I.; SHARMA, P.K.; VENNARD, A.S.M. A Review of Heterogeneous Photocatalysis for Water and Surface Disinfection. **Molecules**. V.20, p.5574-5615, 2015.

CANLE, L. M.; SANTABALLA, J.A.; VULLIET, E. On the mechanism of TiO₂-photocatalyzed degradation of aniline derivatives. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.175, p.192–200, 2005.

CARNEIRO, P. A. Determinação cromatográfica e degradação fotoeletrocatalítica do corante disperso Dispersol Black CVS . 2007. 179 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

CAVALCANTE, R. P.; SANDIM, L. R.; BOGO, D.; BARBOSA, A. M. J.; OSUGI, M.E.; BLANCO, OLIVEIRA, S. C. DE; MATOS, M. DE F. C.; MACHULEK JR, A.; FERREIRA, V. S. M. Application of Fenton, photo-Fenton, solar photo-Fenton, and UV/H₂O₂ to degradation of the antineoplastic agent mitoxantrone and toxicological evaluation. **Environmental Science and Pollution Research**, v.20, n.4, p.2352–2361, 2013.

CAVALCANTE, R.P.; DANTAS, R.F.; BAYARRI, B.; GONZÁLEZ O.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; MACHULEK, Jr.A. Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol. **Catalysis Today** v.252, p.27-34, 2015a.

CAVALCANTE, R.P.; DANTAS, R.F.; WENDER, H.; BAYARRI, B.; GONZÁLEZ, O.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; MACHULEK, Jr.A. Photocatalytic treatment of Metoprolol with B-doped TiO₂: Effect of Water Matrix, Toxicological Evaluation and Identification of Intermediates. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.176-177, p.173-182. 2015b.

CAVALHEIRO, A. A.; BRUNO, J. C.; SAEKI, M. J.; VALENTE, J. P. S.; FLORENTINO, A. O. Photocatalytic decomposition of diclofenac potassium using silver-modified TiO₂ thin films. **Thin Solid Films**, v.516, p.6240–44, 2008.

CHELME-AYALA, P.; EL-DIN, M. G.; SMITH, D. W.; ADAMS, C. D. Oxidation kinetics of two pesticides in natural waters by ozonations and ozone combined with hydrogen peroxide. **Water Research**, v.45, p.2517–2526, 2011.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chemical Reviews**, v.107, p.2891-2959, 2007.

Chen, D.; Yang, D.; Wang, Q.; Jiang, Z. Effects of Boron Doping on Photocatalytic Activity and Microstructure of Titanium Dioxide Nanoparticles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.45, p.4110–4116, 2006.

CHEN, Y.; YANG, S.; WANG, K.; LOU, L. Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7. **Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry**, v.172, p.47–54, 2005.

CHIN, S.; PARK, E.; KIM, M.; BAE, G-N.; JURNG, J. Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles prepared by chemical vapor condensation method with different precursor concentration and residence time. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.362, p.470–76, 2011.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v.44, p.2997-3027, 2010.

CORRIU, R. J. P. The control of nanostructured solids: a challenge for molecular chemistry. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v.2001, n.5, p.1109-1121, 2001.

DANTAS, R. F.; CANTERINO, M.; MAROTTA, R.; SANS, C.; ESPLUGAS, S.; ANDREOZZI, R. Bezafibrate removal by means of ozonation: primary intermediates, kinetics, and toxicity assessment. **Water Research**, v.41, p.2525-32, 2007.

DANTAS, R.F.; CONTRERAS, S.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. **Journal of Hazardous Materials**, v.150, p.790-94, 2008.

- DAPENG, L.; JIUHUI, Q. The progress of catalytic technologies in water purification: A review. **Journal of Environmental Sciences-China**, v.21, p.713–719, 2009.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; Machado, G. Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras. **EDIPUCRS**, Porto Alegre – RS, 2007.
- DENG, F.; LUO, X.; LI, K.; TU, X.; LUO, S.; YANG, L.; ZHOU, N.; SHU, H. The effect of vinyl-containing ionic liquid on the photocatalytic activity of iron-doped TiO₂. **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**. v.366, p.222–227, 2013.
- DE LA CRUZ, N.; DANTAS, R. F.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.130-131, p.249–256, 2013a.
- DE LA CRUZ, N.; ROMERO, V.; DANTAS, R. F.; MARCO, P.; BAYARRI, B.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. o-Nitrobenzaldehyde actinometry in the presence of suspended TiO₂ for photocatalytic reactors. **Catalysis Today**, v.209, p.209–214, 2013b.
- DE LUCA, A.; DANTAS, R. F.; ESPLUGAS, S. Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH. **Water Research**, v.61, p.232-242, 2014.
- DE LUCA, A.; DANTAS, R. F.; ESPLUGAS, S. Study of Fe(III)-NTA chelates stability for applicability in photo-Fenton at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.179, p.372-379, 2015.
- DEVI, L. G.; KAVITHA, R. A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.140-141, p.559–587, 2013.
- DOCTERS, T.; CHOVELON, J. M.; HERRMANN, J. M.; DELOUME, J. P. Syntheses of TiO₂ photocatalysts by the molten salts method: Application to the photocatalytic degradation of Prosulfuron®. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.50, p.219–226, 2004.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, In: BLESÁ, M.A., editor. Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogênea. La Plata: Digital Grafic, 2001. p. 3-26.
- DOORSLAER, X.V.; HEYNDERICKX, P.M.; DEMEESTERE, K.; DEBEVERE, K.; LANGENHOVE, H.V.; DEWULF, J. TiO₂ mediated heterogeneous photocatalytic degradation of moxifloxacin: Operational variables and scavenger study. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.111, p.150–156, 2012.

DOUDRICK, K.; YANG, T.; HRISTOVSKI, K.; WESTERHOFF, P. Photocatalytic nitrate reduction in water: Managing the hole scavenger and reaction by-product selectivity. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.136, p.40–47, 2013.

DOZZI, M. V.; SELLI, E. Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v.14, p.13–28, 2013.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. **Desalination**, v.252, p.46–52, 2010.

FARRÉ, M.; BARCELÓ, D. Toxicity testing of wastewater and sewage sludge by biosensors, bioassays and chemical analysis. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, v.22, p.299-310, 2003.

FINGER, L.W.; COX, D.E.; JEPHCOAT, A.P. Journal of Applied Crystallography, v.27, p. 892-900, 1994.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v.68, p.515-582, 2008.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of photochemistry and photobiology. C, Photochemistry reviews**, v.9, p.1–12, 2008.

GHALY, M. Y.; JAMIL, T. S.; EL-SEESY, I. E.; SOUAYA, E. R.; NASR, R. A. Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nano TiO₂. **Chemical engineering journal**, v.168, p.446–454, 2011.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in environmental research**, v.8, p.501–551, 2004.

GONZÁLEZ, O.; SANS, C.; ESPLUGAS, S.; MALATO, S. Application of solar advanced oxidation processes to the degradation of the antibiotic sulfamethoxazole. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v.8, p.1032–1039, 2009.

GOZZI, F.; MACHULEK, A. JR.; FERREIRA, V. S.; OSUGI, M. E.; SANTOS, A. P. F.; NOGUEIRA, J. A. DANTAS, R. F.; ESPLUGAS, S.; OLIVEIRA, S. C. Investigation of chlorimuron-ethyl degradation by Fenton, photo-Fenton and ozonation processes. **Chemical Engineering Journal**, v.210, p.444–450, 2012.

GRABOWSKA, E.; ZALESKA, A.; SOBCZAK, J. W.; GAZDA, M.; HUPKA, J. Boron-doped TiO₂: Characteristics and photoactivity under visible light. **Procedia Chemistry**, v.1, p.1553–1559, 2009.

GREY, I.E.; LI, C.; MACRAE, C.M.; BURSILL L.A.; Boron Incorporation into Rutile. Phase Equilibria and Structure Considerations, *Journal of Solid State Chemistry*, v.127, p. 240-247, 1996.

GUMY, D.; RINCON, A. G.; HAJDU, R.; PULGARIN, C. Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study. **Solar Energy**, v.80, p.1376–1381, 2006.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v.56, p.1639-1657, 2011.

HAZIME, R.; FERRONATO, C.; FINE, L.; SALVADOR, A.; JABER, F.; CHOVELON, J. M. Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO₂ and influence of alcohols on the degradation. **Applied catalysis. B, Environmental**, v.126, p.90–99, 2012.

HE, Z.; WANG, C.; WANG, H.; HONG, F., XU, X.; CHEN, J.; SONG, S. Increasing the catalytic activities of iodine doped titanium dioxide by modifying with tin dioxide for the photodegradation of 2-chlorophenol under visible light irradiation. **Journal of hazardous materials**, v.189, p.595–602, 2011.

HEWER, T. L. R.; SOUZA, E. C. C.; MARTINS, T. S.; MUCCILLO, E. N. S.; FREIRE, R. S. Influence of neodymium ions on photocatalytic activity of TiO₂ synthesized by sol–gel and precipitation methods. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.336, p.58-63, 2011.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V; PULCINELLI. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p.69-96, 1995.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. **Journal of environmental management**, v.92, p.2304-2347, 2011.

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

- HUERTA-FONTELA, M.; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. **Water Research**, v.45, n.3, p.1432–1442, 2011.
- HUGHES, S.R.; KAY, P. ; BROWN, L.E. Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. **Environmental Science and Technology**, v.47, p.661–677, 2013.
- HURUM, D. C.; AGRIOS, A. G.; GRAY, K. A. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. **The journal of physical chemistry. B**, v.107, p.4545–4549, 2003.
- IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts** , v.3, p.189-218, 2013.
- IOANNOU, L. A.; HAPESHI, E.; VASQUEZ, M.I.; MANTZAVINOS, D.; FATTA-KASSINOS, D. Solar/TiO₂ photocatalytic decomposition of β -blockers atenolol and propranolol in water and wastewater. **Solar Energy**, v.85, p.1915–1926, 2011.
- JORGE, S. M. A.; SENE, J. J.; FLORENTINO, A. O. Photoelectrocatalytic treatment of *p*-nitrophenol using Ti/TiO₂ thin-film electrode. **Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry**, v.174, p.71-75, 2005.
- JUNG, K. Y.; PARK, S. B.; IHM, S.K. Local structure and photocatalytic activity of B₂O₃–SiO₂/TiO₂ ternary mixed oxides prepared by sol–gel method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.51, p.239–245, 2004.
- JUSTO, A.; GONZÁLEZ, O.; ACEÑA, J.; PÉREZ, S.; BARCELÓ, D.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/H₂O₂ and ozone. **Journal of Hazardous Materials**, v.263, p.268–274, 2013.
- KAJITVICHYANUKUL, P.; SUNTRONVIPART, N. Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. **Journal of hazardous materials**, v.138, p.384–391, 2006.
- KHAN, R.; KIM, S.; KIM, T-J.; NAM, C-M. Comparative study of the photocatalytic performance of boron–iron Co-doped and boron-doped TiO₂ nanoparticles. **Materials Chemistry And Physics**, v.112, p.167–172, 2008.
- KHAN, M.; CAO, W. Preparation of Y-doped TiO₂ by hydrothermal method and investigation of its visible light photocatalytic activity by the degradation of methylene blue. **Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical**, v.376, p.71–77, 2013.

- KIM, K. D.; KIM, H. T. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles using a continuous reaction method. **Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects**, v.207, p.263–269, 2002.
- KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment international**, v.35, p.402–417, 2009.
- KOT-WASIK, A.; DEBSKA J.; NAMIEŚNIK J. Analytical techniques in studies of the environmental fate of pharmaceuticals and personal-care products. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**. v.26, p.557-568; 2007.
- KUMAR, V.; SHAH, R.P.; MALIK, S.; SINGH S. Compatibility of atenolol with excipients: LC–MS/TOF characterization of degradation/interaction products, and mechanisms of their formation. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. v.49, n.4, p.880–888, 2009.
- KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. **Chemosphere**, v.75, p.417–434, 2009.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v.93, p.671-698, 1993.
- LI, W.; LI, D.; LIN, Y.; WANG, P.; CHEN, W.; FU, X.; SHAO, Y. Evidence for the Active Species Involved in the Photodegradation Process of Methyl Orange on TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry. C**, v.116, p.3552–3560, 2012.
- LI, W.; LI, D.; WANG, J.; SHAO, Y.; YOU, J.; TENG, F. Exploration of the active species in the photocatalytic degradation of methyl orange under UV light irradiation. **Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical**, v.380, p.10–17, 2013.
- LIANG, L.; YULIN, Y.; XINRONG, L.; RUIQING, F.; YAN, S.; SHUO, L.; LINGYUN, Z.; FAN, X.; TANG, P.; XU, R.; ZHANG, W.; WANG, Y.; MA, L. A direct synthesis of B-doped TiO₂ and its photocatalytic performance on degradation of RhB. **Applied Surface Science**, v.265, p.36–40, 2013.
- LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v.95, p.735-758, 1995.
- LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis. B, Environmental**, v.23, p.89-114, 1999.

LIU, Q.-T.; CUMMING, R. I.; SHARPE, A. D. Photo-induced environmental depletion processes of β -blockers in river waters. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v.8, p.768–777, 2009.

MA, J.; GRAHAM, N. J. D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation—influence of radical scavengers. **Water Research**, v.34, p.3822-3828, 2000.

MACHULEK, JR.A.; MORAES, J.E.F.; OKANO, L.T.; SILVÉRIO, C.A.; QUINA, F.H. Photolysis of ferric íon in the presence of sulfate or chloride íons: implications for the photo-Fenton process. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v.8, p.985-991, 2009.

MACHULEK, JR.A.; MORAES, J.E.F.; VAUTIER-GIONGO, C.; SILVERIO, C.A.; FRIEDRIC, L.C.; NASCIMENTO, C.A.O.; GONZALES, M.C.; QUINA, F.H. Abatement of the inhibitory effect of chloride anions in the photo-Fenton process. **Environmental Science & Technology**, v.41, p.8459-8463, 2007.

MACHULEK, JR. A.; QUINA, F. H.; GOZZI, F.; SILVA, V. O.; FRIEDRICH, L. C.; MORAES, J. E. F. Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic POLLUTANTS. IN: PUZYN, T.; MOSTRAG-SZLICHTYNG, A. editors. Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention- Environmental and Analytical Update. Rijeka:InTech; (2012). p. 271-92.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; ALARCÓN, D.; MALDONADO, M.I.; CÁCERES, J.; GERNJAK, W. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. **Solar Energy**, v.75, p.329–336, 2003.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v.147, p.1–59, 2009.

MANIERO, M. G.; BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O_3/H_2O_2 . **Science of The Total Environment**, v.407, p.105-115, 2008.

MATILAINEN, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v.80, p.351-365, 2010.

MAURER, M.; ESCHER, B. I.; RICHLE, P.; SCHAFFNER, C.; ALDER, A. C. Elimination of β -blockers in sewage treatment plants. **Water Research**, v.41, p.1614–1622, 2007.

- MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. **Water Research**, v.44, p.589-595, 2010.
- METCALF & EDDY Inc. Revised by G. Tchobanoglous, F.L., Burton, Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse, third ed., McGraw-Hill, McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering., New York (1991).
- MEZIOUD, N.; BOUZIANE, N.; MALOUKI, M. A.; ZERTAL, A.; MAILHOT, G. Methabenzthiazuron degradation with illuminated TiO₂ aqueous suspensions. Kinetic and reactional pathway investigations. **Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry**, v.288, p.13–22, 2014.
- MILLS, A.; HUNTE, S. L. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry**, v.108, p.1-35, 1997.
- MOON, O.M.; KANG, B.-C.; LEE, S.-B.; BOO J.-H. Temperature effect on structural properties of boron oxide thin films deposited by MOCVD method. *Thin Solid Films*, v. 465, p. 164-169, 2004.
- MURGOLO, S.; PETRONELLA, F.; CIANNARELLA, R.; COMPARELLI, R.; AGOSTIANO, A.; CURRI, M. L.; MASCOLO, G. UV and solar-based photocatalytic degradation of organic pollutants by nano-sized TiO₂ grown on carbon nanotubes. **Catalysis Today**, v.240, p.114–124, 2015.
- NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C**, v.13, p.169–189, 2012.
- NOGUEIRA, M. V. Fotocatalisadores a base de dióxido de titânio modificados com nióbio para redução de gás carbônico a metanol. Dissertação - Instituto de Química de Araraquara Universidade Estadual Paulista UNESP, Araraquara/SP, **2014**.
- NOWAK, M.; KAUCH, B.; SZPEKLICH, P. Review of scientific instruments, 2009.
- OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. **Journal of Catalysis**, v.203, p.82-86, 2001.
- OKUDERA, H.; OKOGAWA, Y. Y. Fabrication of titania-coated silica fibers and effect of substrate shape on coating growth rate. **Thin Solid Films**, v.423, p. 119-124, 2003.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of The Total Environment**, v.409, p.4141–4166, 2011.

Demanda por água disparará 55% entre a população mundial em 2050, alerta FAO. [Internet]. ONU – Organização das nações unidas. Disponível em <http://nacoesunidas.org/demanda-por-agua-disparara-55-entre-a-populacao-mundial-em-2050-alerta-fao/>. Acesso em: 22 maio 2015.

Quase 750 milhões de pessoas ainda não têm acesso a água potável adequada, alerta UNICEF. [Internet]. ONU – Organização das nações unidas. Disponível em <http://nacoesunidas.org/quase-750-milhoes-de-pessoas-ainda-nao-tem-acesso-a-agua-potavel-adequada-alerta-unicef/> Acesso em: 22 maio 2015.

OSUGI, M. E.; ZANONI, M. V. B.; CHENTHAMARAKSHAN C. R.; TACCONI N. R.; WOLDEMARIAM G. A.; MANDAL S. S, RAJESHWAR, K.. Toxicity Assessment and Degradation of Disperse Azo Dyes by Photoelectrocatalytic Oxidation on Ti/TiO₂ Nanotubular Array Electrodes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v.11, p.425-434, 2008.

OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; EDELAHI M.C.; PODVORICA F.I.; KACEMI K. E. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v.171, p. 127–135, 2011.

OWEN S. F.; GILTROW E.; HUGGETT D. B.; HUTCHINSON T.H.; SAYE J.; WINTER M. J., SUMPTER J.P. Comparative physiology, pharmacology and toxicology of beta-blockers: mammals versus fish. **Aquatic Toxicology**, v.82, p.145–162, 2007

Panasonic desenvolve sistema fotocatalítico de purificação de água. [Internet]. Photocatalysis.info. Disponível em <http://blog.photocatalysis.info/?p=1420> . Acesso em: 30 maio 2015.

PALOMINOS, R.; FREER, J.; MONDACA, M. A.; MANSILLA, H. D. Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.193, p.139–145, 2008.

PALOMINOS, R.A.; MONDACA, J. M. A., GIRALDO, A.; PEÑUELA, G.; PÉREZ-MOYA, M.; MANSILLA, H. D. Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, v.144, p.100–105, 2009.

PARVEZ, S.; VENKATARAMAN, C.; MUKHERJI, S. A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals. **Environment International**, v.32, p. 265-268, 2006.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; FARIA J. L.; DOÑA-RODRÍGUEZ J. M.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ C.; SILVA A. M.T. Degradation of diphenhydramine

pharmaceutical in aqueous solutions by using two highly active TiO_2 photocatalysts: Operating parameters and photocatalytic mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.113–114 p.221–227, 2012.

PAXEUS, N. Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, beta blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. **Water Science & Technology**, v.50, p.253–260, 2004.

PAZOKIFARD, S.; MIRABEDINI S. M.; ESFANDEH M.; FARROKHPAY, S. Fluoroalkylsilane treatment of TiO_2 nanoparticles in difference pH values: Characterization and mechanism. **Advanced Powder Technology**, v.23, p.428–436, 2012.

PEKAKIS P. A.; XEKOUKOULOTAKIS N. P.; MANTZAVINOS D. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO_2 photocatalysis. **Water Research**, v.40, p.1276–1286, 2006.

PELAEZ, M.; NOLAN, N.T.; PILLAI, S.C.; SEERY, M.K.; FALARAS, P. KONTOS, A.G. DUNLOP P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A. O'SHEA K.; ENTEZARI, M. H.; DYONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.21, p.331–349, 2012.

PEREIRA J. C. Estudo do comportamento de nanopartículas de dióxido de titânio em diferentes suspensões. 2010. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2010.

PERISSINOTTI, L L.; BRUSA, M. A.; GRELA M. A. Yield of Carboxyl Anion Radicals in the Photocatalytic Degradation of Formate over TiO_2 Particles. **Langmuir**, v.17, p.8422-8427, 2001.

PETROVIC, M.; RADJENOVIC, J; BARCELO, D. Advanced oxidation processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment. Elimination of pharmaceuticals. **The Holistic Approach to Environment**, v.1, p.63-74, 2011.

PRIETO-RODRIGUEZ, L.; MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; AGÜERA, A.; PUMA, G. L.; MALATO, S. Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO_2 concentrations. **Journal of Hazardous Materials**, v.211–212, p.131–137, 2012.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.36; p.1-84, 2006.

Erratum in: **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.37, p. 273-275, 2007.

PIRAM A.; SALVADOR A.; VERNE C.; HERBRETEAU B.; FAURE R. Photolysis of β -blockers in environmental waters. **Chemosphere**, v.73,n.8, p.1265–1271, 2008.

PONTES R. F. F.; MORAES J. E. F.; MACHULEK, Jr. A.; PINTO, J. M. A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v.176, p.402-413, 2010.

POYATOS, J. M.; MUÑOIO, M. M.; ALMECIJA, M. C.; TORRES, J. C.; HONTORIA, E.; OSORIO F. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. **Water, Air, & Soil Pollution**. v.205, p.187–204, 2010.

RADJENOVIC, J.; ESCHER B. I.; RABAEY K.; Electrochemical degradation of the β -blocker metoprolol by Ti/Ru_{0.7}Ir_{0.3}O₂ and Ti/SnO₂-Sb electrodes. **Water Research**, v.45, p.3205–3214, 2011.

RAJA, P.; BOZZI, A.; MANSILLA, H.; KIWI, J. Evidence for superoxide-radical anion, singlet oxygen and OH-radical intervention during the degradation of the lignin model compound (3-methoxy-4-hydroxyphenylmethylcarbinol). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.169, p.271–278, 2005.

RAMOS, D. D.; BEZERRA, P. C. S.; QUINA, F. H.; DANTAS, R. F.; CASAGRANDE, G. A.; OLIVEIRA, S. C.; OLIVEIRA, M. R. S.; OLIVEIRA, L. C. S.; FERREIRA, V. S.; MACHULEK, A. Jr. Synthesis and characterization of TiO₂ and TiO₂/Ag for use in photodegradation of methylviologen, with kinetic study by laser flash photolysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v.22, p.774-783, 2015.

RAO, Y. F.; CHU, W. A new approach to quantify the degradation kinetics of linuron with UV, ozonation and UV/O₃ processes. **Chemosphere**, v.74, p.1444–1449, 2009.

RAUF, M.A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, v.151, p.10-18. 2009.

REIMER L. Transmission Electron Microscopy. 4th Edition, Springer Verlag, Berlin, 1997.

RENGARAJ, S.; LI X. Z. Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi³⁺-TiO₂ nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger. **Chemosphere**, v.66, p.930–938, 2007.

REYES, C.; FERNÁNDEZ J.; FREER J.; MONDACA M. A.; ZAROR C., MALATO S.; MANSILLA H.D. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis.

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v.184, p.141–146, 2006.

RIETVELD, H. M. J. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v.2, p. 65-71, 1969.

RIVAS, F. J.; GIMENO, O.; BORRALHO, T.; CARBAJO, M. UV-C radiation based methods for aqueous metoprolol elimination. **Journal of Hazardous Materials**, v.179, p.357–362, 2010.

ROBERT, D.; MALATO, S. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. **Science of the Total Environment**, v.27, p.85-89, 2002.

RODRÍGUEZ, E. M.; MÁRQUEZ, G.; TENA, M.; ÁLVAREZ, P.M.; BELTRÁN, F.J. Determination of main species involved in the first steps of TiO₂ photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 44-53, 2015.

ROMERO, V.; DE LA CRUZ, N.; DANTAS, R. F.; MARCO, P.; GIMENEZ, J. ESPLUGAS, S. Photocatalytic treatment of metoprolol and propranolol. **Catalysis Today**, v.161, p.115–120, 2011.

ROMERO, V.; MARCO, P.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Adsorption and Photocatalytic Decomposition of the β -Blocker Metoprolol in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: Kinetics, Intermediates, and Degradation Pathways. **International Journal of Photoenergy**. (2013), <http://dx.doi.org/10.1155/2013/138918>.

ROMERO, V.; GONZÁLEZ, O.; BAYARRI, B.; MARCO, P.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Performance of different advanced oxidation technologies for the abatement of the beta-blocker metoprolol. **Catalysis Today**, v.240, Part A, p.86-92, 2015.

ROMERO, V.; MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; MARCO P.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS S. Comparing the photocatalytic oxidation of Metoprolol in a solarbox and a solar pilot plant reactor. **Chemical Engineering Journal**, v.254, p.17–29, 2014.

RUBIROLA, A.; LLORCA, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; CASAS, N.; RODRIGUEZ-RODA, I.; BARCELÓ, D.; BUTTIGLIERI, G. Characterization of metoprolol biodegradation and its transformation products generated in activated sludge batch experiments and in full scale WWTPs. **Water Research**, v.63, p.21-32, 2014.

SCHEURER, M.; RAMIL, M.; METCALFE, C. D.; GROH, S.; TERNES T. A. The challenge of analyzing beta-blocker drugs in sludge and wastewater. **Analytical and Bioanalytical Chemistry** v.396, p.845–856; 2010.

SCHÜLER, E.; GUSTAVSSON, A.-K.; HERTENBERGER, S.; SATTLER, K. Solar photocatalytic and electrokinetic studies of TiO₂/Ag nanoparticle suspensions. **Solar Energy**, v.96; p.220–226, 2013.

The Water Cycle. [Internet]. U.S. Geological Survey.. Disponível em: <http://water.usgs.gov/edu/watercyclefreshstorage.html>. Acesso em: 22 maio 2015.

SANTIAGO-MORALES, J.; AGÜERA, A.; GÓMEZ, M. D. M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; ROSAL, R. Transformation products and reaction kinetics in simulated solar light photocatalytic degradation of propranolol using Ce-doped TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.129, p.13–29, 2013.

SARKAR, S.; CHAKRABORTY, S.; BHATTACHARJEE, C. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.02.035>.

SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAUJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. B. S.M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v.175, p.45–95, 2010.

SING K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v.57, p.603-619, 1985.

SOBCZYŃSKI, A.; DOBOSZ, A. **Water Purification by Photocatalysis on Semiconductors**. Polish Journal of Environmental Studies, v.10, p.195-205, 2001.

ŠOJIĆ, D.; DESPOTOVIĆ, V.; ORČIĆ, D.; SZABÓ, E.; ARANY, E.; ARMAKOVIĆ S.; ILLÉS E.; GAJDA-SCHRANTZ, K.; DOMBI, A.; ALAPI, T.; SAJBEN-NAGY, E.; PALÁGYI, A.; VÁGVÖLGYI, Cs.; MANCZINGER, L.; BJELICA L.; ABRAMOVIĆ B.; J. Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV, O₃ and UV/O₃ hybrid processes: Kinetics, degradation intermediates and toxicity. **Journal of Hydrology**, v.472–473, p.314–327, 2012.

SONG, W.; COOPER, W. J.; MEZYK, S. P.; GREAVES J.; PEAKE B. M. Free Radical Destruction of β -Blockers in Aqueous Solution. **Environmental Science & Technology**, v.42, 1256–1261, p.2008.

SONNTAG, C.V. Advanced oxidation processes: mechanistic aspects. **Water Science and Technology**, v.58, p.1015-1021, 2008.

SOUZA, B.S.; DANTAS, R.F.; CRUZ, A; SANS, C.; ESPLUGAS, S.; DEZOTTI, M. Photochemical oxidation of municipal secondary effluents at low H₂O₂ dosage: Study

of hydroxyl radical scavenging and process performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p.268-276, 2014.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Pollution Control Federation, Washington, DC, USA, 2005.

SU, C.; HONG, B.-Y.; TSENG, C.-M. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. **Catalysis Today**, v.96, p.119–126, 2004.

TAN, T.; BEYDOUN, D.; AMAL, R.; Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.159, p.273–280, 2003.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. [internet], 2004. Disponível em <http://lqa.igq.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em: 28 maio 2015.

THIRUVENKATACHARI, R.; VIGNESWARAN, S.; MOON, S. A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process (Journal Review). **Korean Journal of Chemical Engineering**. v.25, p.64-72, 2008.

THOMAS, K. V.; DYE, C.; SCHLABACH, M.; LANGFORD, K. H. Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works. **Journal of Environmental Monitoring**, v.9, p.1410–1418. 2007.

TOBY, B. H.; EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v.34, p. 210-213, 2001.

VELOUTSOU, S.; BIZANI, E; FYTIANOS, K. Photo-Fenton decomposition of β -blockers atenolol and metoprolol; study and optimization of system parameters and identification of intermediates. **Chemosphere**, v.107, p.180–186, 2014.

VERLICCHI, P.; GALLETTI, A.; PETROVIC, M. BARCELÓ D. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. **Journal of Hydrology**, v.389, p.416–428, 2010.

WAGNER, C.D.; NAUMKIN, A.V.; KRAUT-VASS A.; ALLISON, J.W.; POWELL C.J.; RUMBLE, J.R.Jr. **NIST Standard Reference Database 20**, Version 3.4 (web version) (<http://srdata.nist.gov/xps/>) 2003.

WANG, Y.; HE, Y.; LAI, Q.; FAN, M. Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material. **Journal of Environmental Sciences**, v.26, p.2139–2177, 2014.

- WATTS J. F.; WOLSTENHOLME J. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, Wiley, 2nd edition, 2003.
- WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. **Environmental Science and Technology**, v.39, n.7, p.6649–6663, 2005.
- WILDE, M. L.; MAHMOUD, W. M. M.; KÜMMERER K.; MARTINS A.F. Oxidation-coagulation of β -blockers by K_2FeVIO_4 in hospital wastewater: assessment of degradation products and biodegradability. **Science of the Total Environment**, v.452–453, p.137–147, 2013.
- WILDE, M. L., MONTIPÓ, S.; MARTINS A.F. Degradation of β -blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe^{2+} /ozonation. **Water Research**, v.48, p.280-295, 2014.
- YANG, H.; AN, T.; LI, G.; SONG, W.; COOPER, W. J.; LUO, H.; GUO, X. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO_2 : A case of sulfa drugs. **Journal of Hazardous Materials**, v.179, p.834–839, 2010a.
- YANG, H.; Li, G.; AN, T., GAO, Y.; FU, J. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO_2 : A case of sulfa drugs. **Catalysis Today**, v.153, p.200–207, 2010b.
- YANG, P.; LU, C.; HUA, N.; DU, Y. Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe^{3+} and Eu^{3+} ions for photocatalysis. **Materials Letters**, v.57, p.794-801, 2002.
- YANG, L.; YU, L. E.; RAY, M. B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO_2 photocatalysis. **Water Research**, v.42, p.3480–3488, 2008.
- YU, Q.L.; BROUWERS, H. J. H. Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: experimental study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.92, p.454-461, 2009.
- YU, Y.; LIU, Y.; WU, X.; WENG, Z.; HOU, Y.; WU, L. Enhanced visible light photocatalytic degradation of metoprolol by $Ag-Bi_2WO_6$ -graphene composite. **Separation and Purification Technology**, v.142, p.1–7, 2015.
- XU, S.; SHEN, J.; CHEN, S.; ZHANG, M.; SHEN, T. Active oxygen species (1O_2 , O_2^{*-}) generation in the system of TiO_2 colloid sensitized by hypocrellin B. **Journal of Photochemistry and Photobiology B**, v.67, p.64–70, 2002.

XU, T.H.; SONG, C.L.; LIU, Y.; HAN, G.R. Band structures of TiO₂ doped with N, C and B. **Journal of Zhejiang University SCIENCE B**, v.7, p.299–303, 2006.

ZALESKA, A. Doped-TiO₂: **A Review Recent Patents on Engineering**, v.2. p.157-164, 2008b.

ZALESKA, A.; GRABOWSKA, E.; SOBCZAK, J. W.; GAZDA, M.; HUPKA, J. Photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under visible light: The effect of boron content, calcination temperature and TiO₂ matrix. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.89, p.469–475, 2009.

ZALESKA, A.; SOBCZAK, J. W.; GRABOWSKA, E.; HUPKA, J. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light. . **Applied Catalysis B: Environmental**, v.78, p.92–100, 2008a.

ZHANG, H.; BANFIELD, J.F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.104, p.3481-3487, 2000.

ZHANG, X.; SUN, D.D.; LI, G.; WANG, Y. Investigation of the roles of active oxygen species in photodegradation of azo dye AO7 in TiO₂ photocatalysis illuminated by microwave electrodeless lamp. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.199, p.311–315, 2008.

ZHANG, D.; QIU, R.; SONG, L.; ERIC, B.; MO, Y.; HUANG, X. Role of oxygen active species in the photocatalytic degradation of phenol using polymer sensitized TiO₂ under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v.163, p.843–847, 2009.

ZHENG, S.; CAI, Y.; O'SHEA, K. E. TiO₂ photocatalytic degradation of phenylarsonic acid. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.210, p.61–68, 2010.

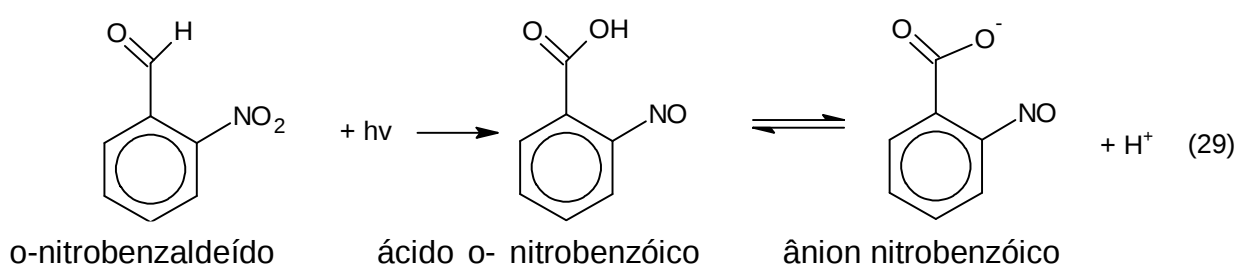
Zetasizer Nano User Manual, MAN0485 2013. [Internet]. disponível em: <http://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Malvern%20Zetasizer%20ZS%20DLS%20user%20manual.pdf>. Acesso em: 28 maio 2015.

8. APÊNDICE

8.1. ACTINOMETRIA QUÍMICA

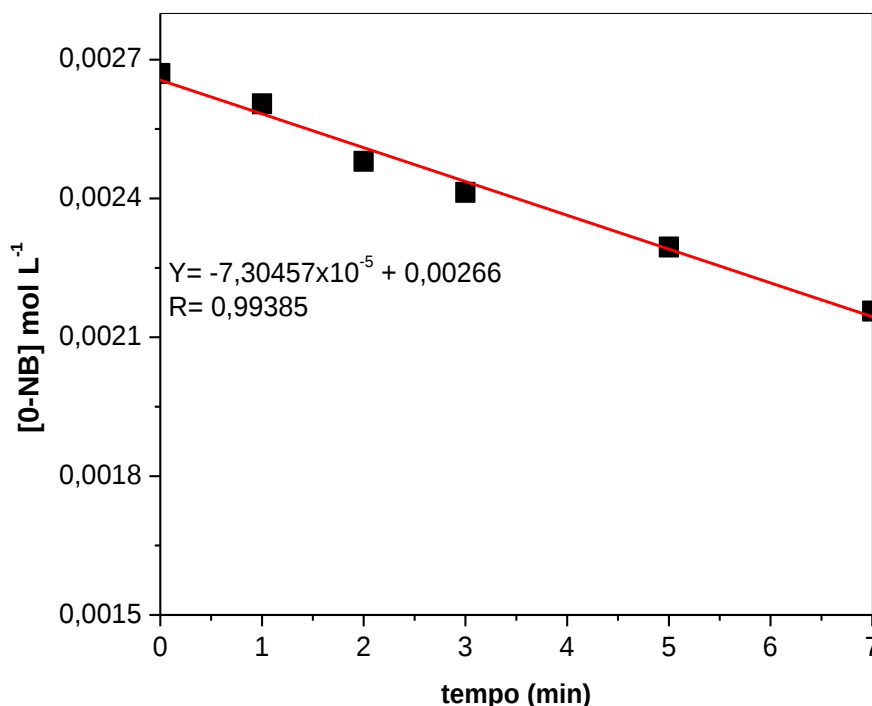
A actinometria química é uma medida simples da taxa de incidência de fótons em um reator fotoquímico de geometria específica e para um domínio espectral luminoso bem definido (BRAUN et al., 1991). Baseia-se na reação de um determinado composto, após a absorção de luz em uma faixa específica e conhecida de comprimentos de onda. A taxa de reação está diretamente relacionada com a absorção fotônica.

Para este estudo, a actinometria do o-nitrobenzaldeído (o-NB) foi selecionado principalmente pela sua faixa de absorção (290 a 400 nm), que está de acordo com a absorção de TiO_2 , além de ser um processo fácil e seguro de executar e já otimizado no laboratório em estudos anteriores (DE LA CRUZ et al., 2013b). A fotodegradação do o-NB é baseada na transformação do o-NB para o ácido o-nitrobenzóico. Este ácido em dissolução desprotona-se rapidamente formando o ânion nitrobenzóico (Equação 29).



Para este estudo preparou-se 1 L de o-NB ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em água/etanol (50:50 v/v). Adicionou-se a solução no reator, acionou-se a lâmpada e iniciou a coleta de amostra a cada minuto durante 20 minutos de experimento. As amostras foram analisadas por CLAE. Construiu-se um gráfico (Figura 53) com uma curva de cinética de ordem zero (nos primeiros minutos de experimento, onde a degradação de o-NB obtida fosse de 25%).

FIGURA 53: Taxa de degradação de o-NB produzido pela fotólise (lâmpada de Xenon 1000 W).



Utilizando os dados da curva obtida, calculou-se o fluxo de fótons (I_0) a partir da Equação 30:

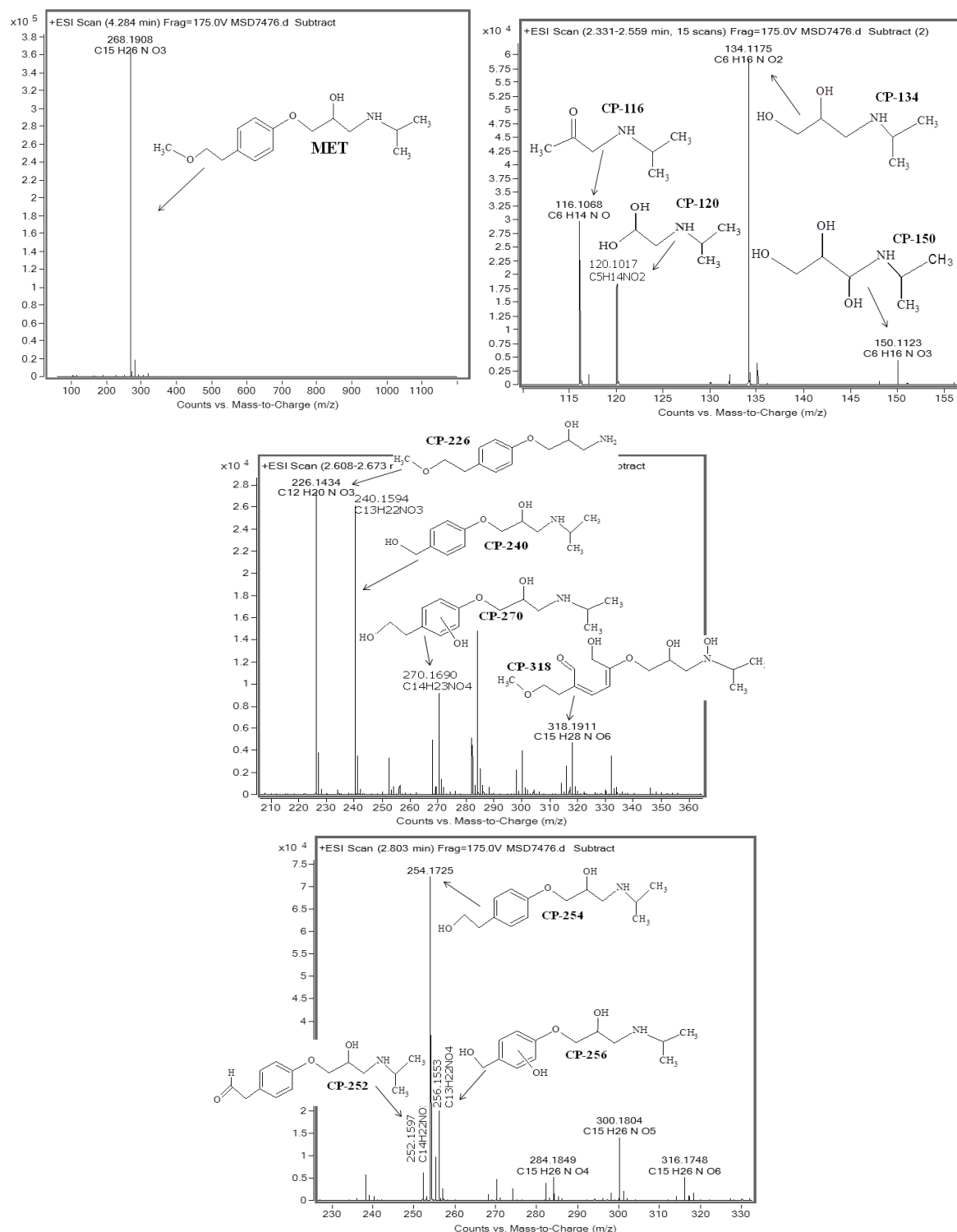
$$I_0 = \frac{d[o-NB]}{dt} \left(\frac{1}{\Phi} \right) \left(\frac{1}{1 - 10^{-\epsilon b [o-NB]_0}} \right) \quad (30)$$

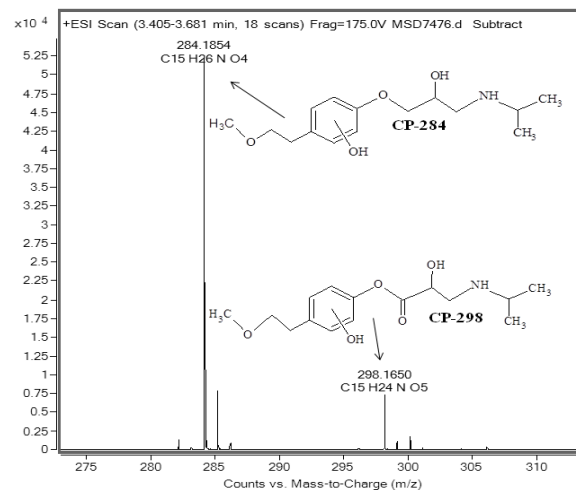
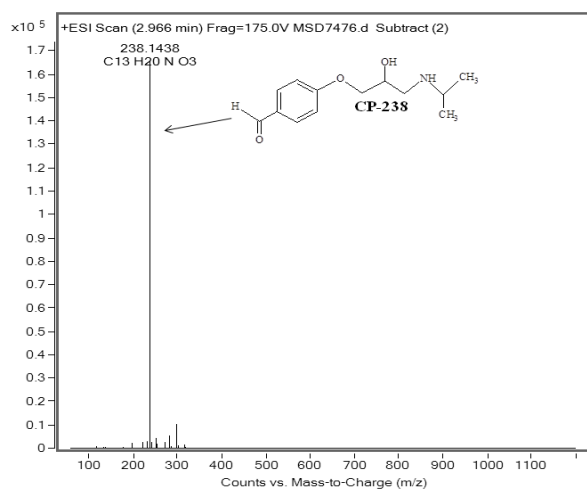
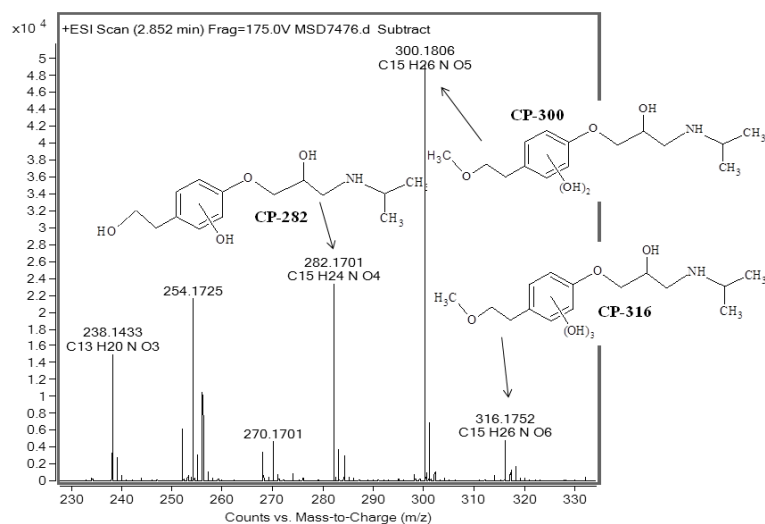
Onde:

$d[o-NB]/dt$ é a constante cinética ($7,30457 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$), obtida do ajuste da concentração de o-NB em função do tempo; Φ é o rendimento quântico ($0,5 \text{ mol Einstein}^{-1}$ (290-400nm)); ϵ é a absorvidade molar ($128,6 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para a longitude média da lâmpada (369 nm) e b é o diametro interno do reator (2,11 cm). Obtendo-se o valor de $2,99 \times 10^{-6} \text{ Einstein L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

8.2. IDENTIFICAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS: ESPECTROS DE MASSAS OBTIDOS DA DEGRADAÇÃO DE MET UTILIZANDO O CATALISADOR $\text{TiO}_2/5\% \text{B}$.

FIGURA 54: Espectros de massas dos subprodutos da degradação fotocatalítica de MET utilizando TiO_2 dopado com 5%B obtidos após 90 e 180 minutos de irradiação.





8.3. DADOS OBTIDOS DOS ESPECTROS DE MASSA DOS INTERMEDIÁRIOS FORMADOS NA DEGRADAÇÃO DE MET NA PRESENÇA DOS DIFERENTES AGENTES SEQUESTRANTES

TABELA 19: Informações obtidas referentes aos dos intermediários formados na degradação de MET utilizando $\text{TiO}_2/5\%\text{B}$ na presença de oxigênio.

Composto Detectado (CP)	Massa precisa $[\text{M}+\text{H}]^+$	Erro (ppm)	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Molecular
CP-268	268,1909	< 1,00	4,215	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_3$
CP-74	74,0606	<3,60	2,556	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
CP-76	76,0400	<4,70	3,223	$\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}$
CP-116	116,1069	<1,60	2,409	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$
CP-118	118,0861	<4,70	3,223	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}$
CP-120	120,1018	<5,00	2,442	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}_2$
CP-134	134,1177	<5,00	2,442	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_2$
CP-141	140,0683	<4,70	3,223	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$
CP-150	150,1125	<1,60	2,523	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$
CP-220	220,1226	<3,00	2,930	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$
CP-226	226,1435	<3,60	2,556	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_3$
CP-231	231,1169	<4,70	3,223	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5$
CP-238	238,1437	<3,50	2,897	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_3$
CP-240	240,1592	<3,60	2,556	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_3$
CP-252	252,1593	<3,70	2,848	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3$
CP-254	254,1722	<4,20	2,718	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_3$
CP-256	256,1553	<3,70	2,881	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_4$
CP-270	270,1682	<3,70	2,653	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_4$
CP-282	282,1697	<1,00	4,215	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_4$
CP-284	284,1855	<1,00	3,483	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_4$
CP-290	290,1727	<1,00	4,215	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_6$
CP-298	298,1651	<1,00	3,483	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_5$
CP-300	300,1801	<3,50	2,897	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_5$
CP-306	306,1450	<1,00	4,215	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_7$
CP-316	316,1748	<4,20	2,718	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_6$
CP-318	318,1908	<3,60	2,556	$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_6$
CP-332	332,1695	<4,00	2,637	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_7$
CP-346	346,1508	<4,00	2,637	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_8$
CP-420	420,1586	<4,50	2,783	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_{10}$

Tabela 20: Informações obtidas dos intermediários formados na degradação de MET utilizando TiO₂/5%B na presença de BQ.

Composto Detectado (CP)	Massa precisa [M+H] ⁺	Erro (ppm)	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Molecular
CP-268	268,1909	<0,70	4,295	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃
CP-116	116,1069	<1,50	2,365	C ₆ H ₁₃ NO
CP-120	120,1018	<1,00	2,440	C ₅ H ₁₃ NO ₂
CP-134	134,1175	<1,00	2,440	C ₆ H ₁₅ NO ₂
CP-150	150,1123	<1,50	2,609	C ₆ H ₁₅ NO ₃
CP-159	158,9637	<1,00	2,440	C ₈ H ₁₄ O ₃
CP-226	226,1434	<3,80	2,636	C ₁₂ H ₁₉ NO ₃
CP-238	238,1436	<1,50	2,977	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃
CP-240	240,1597	<3,80	2,636	C ₁₃ H ₂₁ NO ₃
CP-252	252,1588	<1,50	2,977	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃
CP-254	254,1745	<3,00	2,782	C ₁₄ H ₂₃ NO ₃
CP-256	256,1552	<3,50	2,804	C ₁₃ H ₂₁ NO ₄
CP-270	270,1701	<3,80	2,636	C ₁₄ H ₂₃ NO ₄
CP-282	282,1688	<4,50	4,301	C ₁₅ H ₂₃ NO ₄
CP-284	284,1854	<1,00	3,547	C ₁₅ H ₂₅ NO ₄
CP-298	298,1648	<1,00	3,547	C ₁₅ H ₂₃ NO ₅
CP-300	300,1805	<1,50	2,977	C ₁₅ H ₂₅ NO ₅
CP-316	316,1762	<3,50	2,804	C ₁₅ H ₂₅ NO ₆
CP-318	318,1915	<4,00	2,625	C ₁₅ H ₂₇ NO ₆
CP-332	332,1713	<4,00	2,625	C ₁₅ H ₂₅ NO ₇
CP-426	426,2125	<3,50	2,804	C ₂₀ H ₂₇ NO ₉

TABELA 21: Informações obtidas dos intermediários formados na degradação de MET utilizando TiO₂/5%B na presença de *t*-BuOH.

Composto Detectado (CP)	Massa precisa [M+H] ⁺	Erro (ppm)	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Molecular
CP-268	268,1908	<1,30	4,315	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃
CP-104	104,9924	n.d.	2,395	C ₅ H ₁₃ NO
CP-113	113,0571	n.d.	3,664	C ₆ H ₈ O ₂
CP-116	116,1068	<3,60	2,509	C ₆ H ₁₃ NO
CP-118	118,0859	<4,50	3,258	C ₆ H ₁₅ NO
CP-120	120,1015	<3,60	2,509	C ₅ H ₁₃ NO ₂
CP-129	129,0521	<1,50	3,485	C ₇ H ₁₂ O ₂
CP-134	134,1173	<3,60	2,509	C ₆ H ₁₅ NO ₂
CP-150	150,1122	<2,50	2,564	C ₆ H ₁₅ NO ₃
CP-159	158,9635	n.d.	2,395	C ₈ H ₁₄ O ₃
CP-176	176,9738	n.d.	2,395	C ₁₀ H ₉ NO ₂
CP-200	199,9906	n.d.	2,395	C ₁₀ H ₁₇ NO ₃
CP-238	238,1437	<3,00	2,954	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃
CP-240	240,1595	<3,50	2,623	C ₁₃ H ₂₁ NO ₃
CP-241	241,0104	n.d.	2,395	C ₁₂ H ₁₆ O ₅
CP-252	252,1588	<3,00	2,954	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃
CP-254	254,1745	<2,50	2,786	C ₁₄ H ₂₃ NO ₃
CP-270	270,1697	<2,50	2,645	C ₁₄ H ₂₃ NO ₄
CP-282	282,1696	<1,30	4,315	C ₁₅ H ₂₃ NO ₄
CP-284	284,1853	<4,00	2,704	C ₁₅ H ₂₅ NO ₄
CP-290	290,1712	<1,30	4,315	C ₁₃ H ₂₃ NO ₆
CP-294	294,9382	n.d.	2,395	C ₁₅ H ₁₉ NO ₅
CP-300	300,1803	<4,90	2,857	C ₁₅ H ₂₅ NO ₅
CP-302	302,1957	<3,50	2,623	C ₁₃ H ₁₉ NO ₇
CP-314	314,1583	<4,90	2,857	C ₁₅ H ₂₃ NO ₆
CP-316	316,1727	<4,00	2,775	C ₁₅ H ₂₅ NO ₆
CP-332	332,1697	<2,50	2,645	C ₁₅ H ₂₅ NO ₇
CP-372	372,2346	<3,20	3,931	C ₁₆ H ₂₁ NO ₉
CP-430	430,9140	n.d.	2,395	C ₁₉ H ₂₇ NO ₁₀
CP-567	566,8880	n.d.	2,395	C ₂₇ H ₃₈ N ₂ O ₁₁

n.d. (não determinado)

TABELA 22: Informações obtidas dos intermediários formados na degradação de MET utilizando TiO₂/5%B na presença de AcF.

Composto Detectado (CP)	Massa precisa [M+H] ⁺	Erro (ppm)	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Molecular
CP-268	268,1910	<1,18	4,311	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃
CP-102	104,9927	n.d.	2,440	C ₅ H ₁₃ NO
CP-120	120,1016	n.d.	2,440	C ₅ H ₁₃ NO ₂
CP-134	134,1174	<1,51	2,440	C ₆ H ₁₅ NO ₂
CP-146	146,0186	n.d.	2,440	C ₆ H ₁₁ NO ₃
CP-159	158,9636	n.d.	2,440	C ₈ H ₁₄ O ₃
CP-176	176,9736	n.d.	2,440	C ₁₀ H ₉ NO ₂
CP-200	199,9895	n.d.	2,440	C ₁₀ H ₁₇ NO ₃
CP-238	238,1436	<0,59	3,058	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃
CP-241	241,0153	n.d.	2,440	C ₁₂ H ₁₆ O ₅
CP-254	254,1749	<0,86	3,953	C ₁₄ H ₂₃ NO ₃
CP-259	259,0441	<3,50	3,644	C ₁₂ H ₁₈ O ₆
CP-284	284,1867	<3,50	3,644	C ₁₅ H ₂₅ NO ₄
CP-336	335,9654	n.d.	2,440	C ₁₅ H ₂₉ NO ₇

n.d. (não determinado)

8.4. PUBLICAÇÕES

8.4.1. Resumos apresentados em Congressos

- 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química
Natal, Brasil – 26 a 29 de maio de 2014.
Título da apresentação: ***“Efeito de Diferentes Espécies Reativas na Degradação Fotocatalítica de Metoprolol com Nanopartículas de TiO₂/B.”***
- 8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications – SPEA8
Thessaloniki, Grécia – 25 a 28 de junho de 2014.
Neste congresso foram apresentados os trabalhos:
“Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of Metoprolol.”
“Application of B-doped TiO₂ for the removal of metoprolol: Effect of catalyst concentration and water matrix.”
- 13th Mediterranean Congress of Chemical Engineering
Barcelona, Espanha – 30 de setembro a 03 de outubro de 2014.
Neste congresso foram apresentados os trabalhos intitulados:
“Comparative photocatalytic degradation of metoprolol pharmaceutical in aqueous solutions by using two types of TiO₂ photocatalysts: Scavenger study.”
“Photocatalytic degradation of metoprolol by b-doped TiO₂: Identification of intermediates.”
- 8º Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados e 2º Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados, 2015, Belo Horizonte, Brasil – 03 a 06 de novembro de 2015.
Neste congresso foram apresentados os trabalhos:
“Oxidação Fotocatalítica do β-Bloqueador Metoprolol utilizando TiO₂ sol-gel: Investigação das Principais Espécies Ativas Geradas no Processo.”
“O efeito do oxigênio Dissolvido na Degradação Fotocatalítica de Metoprolol em diferentes tipos de Nanopartículas de TiO₂.”

8.4.2. Artigos Publicados em Revistas Científicas:

- CAVALCANTE, R. P.; DANTAS, RENATO FALCAO ; BAYARRI, BERNARDÍ ; GONZÁLEZ, OSCAR ; GIMÉNEZ, JAIME ; ESPLUGAS, SANTIAGO ; MACHULEK, AMILCAR . **Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol.** *Catalysis Today*, v. 252, p. 27-34, 2015.
- CAVALCANTE, R. P.; DANTAS, RENATO FALCAO ; WENDER, HEBERTON ; BAYARRI, BERNARDÍ ; GONZÁLEZ, OSCAR ; GIMÉNEZ, JAIME ; ESPLUGAS, SANTIAGO ; MACHULEK, AMILCAR . **Photocatalytic treatment of metoprolol with B-doped TiO₂: Effect of water matrix, toxicological evaluation and**

identification of intermediates. *Applied Catalysis B, Environmental*, v. 176-177, p. 173-182, 2015.

8.4.3. Capítulo de livro aceito para publicação:

• MACHULEK JR, A.; DANTAS, R. F.; GIMENEZ, J.; OLIVEIRA, M. R. S.; OLIVEIRA, S. L.; Oliveira, S.C; ARAKAKI, A.; OLIVEIRA, L. C. S.; CASAGRANDE, G. A.; MARTINES, M. A. U.; BOTERO, E. R.; CAVALCANTE, R. P.; ROSA, A. P.; SANTOS, A. P.; RAMOS, D. D.; GOZZI, F.; SILVA, T. F. *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis for Reducing Pollution*. USA: Publishers Studium Press LLC, 2015 (capítulo de livro aceito para publicação).

8.4.4. Artigo submetido para publicação:

• CAVALCANTE, R. P.; DANTAS, RENATO FALCAO ; BAYARRI, BERNARDÍ ; GONZÁLEZ, OSCAR ; GIMÉNEZ, JAIME ; ESPLUGAS, SANTIAGO ; MACHULEK, AMILCAR . **Investigation of the primary active species involved in the metoprolol oxidation on TiO₂ and TiO₂ doped 5%B photocatalysis: Identification of intermediates and photocatalytic mechanism.** *Applied Catalysis B, Environmental*.