

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**KARLA MOREIRA VIEIRA**

APLICAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS,  
REDUTIVOS E (FOTO)ELETROQUÍMICOS NA  
DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS EM MEIO  
AQUOSO

**Belo Horizonte**

**2011**

**UFMG/ICEx/DQ. 846<sup>a</sup>**

**T. 362<sup>a</sup>**

**KARLA MOREIRA VIEIRA**

**APLICAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS, REDUTIVOS  
E (FOTO)ELETROQUÍMICOS NA DEGRADAÇÃO DE  
FÁRMACOS EM MEIO AQUOSO**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodinei Augusti

Co-orientadora: Dra. Clésia C. Nascentes

**Belo Horizonte**

**2011**

V658a Vieira, Karla Moreira,  
2011 Aplicação dos processos oxidativos, redutivos e  
T (foto) eletroquímicos na degradação de fármacos em  
meio aquoso / Karla Moreira Vieira. 2011.  
xxvi, 147 f. : il.  
Orientador: Rodinei Augusti.  
Co-orientadora: Clésia Cristina Nascentes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais. Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Fármacos - Teses 3.  
Degradação ambiental - Teses 4. Espectrometria de  
massa - Teses 5. Processos químicos - Teses I.  
Augusti, Rodinei, Orientador II. Nascentes, Clésia  
Cristina, Co-orientadora III. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3499-5732  
FAX: 031 - 3499-5700  
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



**"Aplicação dos Processos Oxidativos, Redutivos e (Foto) Eletroquímicos na  
Degradação de Fármacos em Meio Aquoso"**

**Karla Moreira Vieira**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Rodinei Augusti - Orientador  
UFMG

Profa. Clésia Cristina Nascentes - Co-Orientadora  
UFMG

Prof. Lilian Lúcia Rocha e Silva  
UFJF

Prof. Sérgio Francisco de Aquino  
UFOP

Profa. Ione Maria Ferreira de Oliveira  
UFMG

Profa. Isabel Cristina Pereira Fortes  
UEMG

Belo Horizonte, 24 de fevereiro de 2011.

## **Agradecimentos**

Por mais esta etapa de minha vida concluída agradeço:

À Deus, fonte e sustento de tudo em minha vida.

Aos meus pais, pelas orações, incentivo e dedicação.

Ao meu esposo Alessandro, pela paciência, compreensão e todo amor dispensado. Foi de muita importância!

Aos meus irmãos, primos, tios, avó, padrinhos, sobrinhos, sogros, cunhadas e concunhados pela torcida.

Aos amigos distantes pela palavra amiga nas horas certas.

Às minhas queridas Mara e Lara por todo amor e carinho.

Aos meus queridos orientadores professores Rodinei e Clésia, pela acolhida, ensinamentos, apoio e amizade. Obrigada pelo exemplo de vida e dedicação ao trabalho!

Aos amigos e companheiros do Lab 167 e 171, Amauri, Átila, Ana Karolina, Bruna, Helvécio, Glayson, Isabela, Jaqueline, Júlio, Júnia, Maria Elisa, Renata França, Sérgio e Vanessa. Obrigada por dividirem comigo este período e pelas festinhas de grupo.

Às amigas Ana Paula e Renata Pereira pela receptividade no início do doutorado e por estarem sempre ao meu lado, mesmo distantes fisicamente.

Aos alunos de iniciação científica Ana Karolina e Glayson por todo auxílio na execução deste trabalho.

Aos amigos do GEAPA.

Ao Frank pela amizade e discussões químicas.

Ao grupo de eletroquímica interfacial da USP - São Carlos em especial ao Prof. Artur Motheo pelos trabalhos que pude desenvolver em seu laboratório.

Ao grupo de eletroquímica da UNESP – Araraquara, em especial à Profa Maria Valnice B. Zanoni pelos trabalhos que pude desenvolver em seu laboratório.

Ao grupo do Prof Damià Barceló e Miren Lopez de Alda- CSIC, Barcelona, Espanha por todo aprendizado.

Aos amigos Bianca, Marco, Renata e Fábio pela convivência e amizade em Barcelona e no Brasil.

Às secretarias Kátia, Lílian e Paulete pela disponibilidade.

Aos funcionários do DQ-UFMG pela ajuda e disponibilidade nos momentos que precisei.

À Ana Rosa e Patrícia pela ajuda na síntese e análise do compósito de ferro.

À Julita e Juliana por terem me acolhido nos meus primeiros meses em B.H.

À Aline Kelly pela convivência e por dividir uma casa comigo.

À Vanessa e a Érica pelo acolhimento nos últimos meses do doutorado.

À Vany pela disponibilidade e paciência nas lições de cromatografia.

Aos membros da banca professores: Ione Maria Ferreira de Oliveira (UFMG), Isabel Cristina Fortes (UFMG), Lílian Lucia Rocha e Silva (UFJF) e Sergio Francisco de Aquino (UFOP) pelas correções e considerações. Em especial, as professoras Ione e Isabel por também, terem participado da pré-banca.

Às agências de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG (EDT PRONEX 479/07) pelo apoio financeiro.

Enfim a todos que de alguma forma contribuíram pela realização deste trabalho!

Muito obrigada!

Não tenho a pretensão, de ser alguém perfeito.

Sou da espécie humana, sou capaz de errar.

O erro não é falha de caráter e errar faz parte da natureza humana.

Eu vivo. Eu sorrio. Eu também aprendo! Meu conhecimento é incompleto.

Estou na busca o tempo todo, nas horas acordadas e nas horas de sono.

Eu tenho um longo caminho a ser percorrido.

Aprendo as lições da vida pelo caminho.

É através destas lições que vão se completando que me torno uma pessoa melhor.

Mas não perfeita!

*Com Carinho,*

*Dedico Este Trabalho Aos Meus Pais Elza e Antonio,*

*Meus Irmãos Ricardo e Nivea,*

*Meu Sobrinho Iuri,*

*Meu Amado Esposo Alessandro.*



## Sumário

LISTA DE ESQUEMAS .....	xiii
LISTA DE TABELAS .....	xiv
LISTA DE QUADROS .....	xv
LISTA DE FIGURAS .....	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xxiv
RESUMO .....	xxvi
ABSTRACT .....	xxviii
<i>CAPÍTULO 1: Justificativas e Objetivos</i> .....	1
<i>CAPÍTULO 2 – Revisão Bibliográfica</i> .....	4
2.1 – Introdução .....	5
2.2 - Desreguladores endócrinos e o meio ambiente .....	6
2.3 - Processos Oxidativos Avançados.....	8
2.3.2 - Processo Fenton .....	11
2.3.3 - Energia Ultrassônica .....	13
2.3.4 - Sistema UV e UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	14
2.4 – Processos Redutivos/Oxidativos Utilizando Metais de Valência Zero .....	15
2.5 – Processos Eletroquímicos e Fotoeletroquímicos na degradação de contaminantes orgânicos.....	17
2.6 - Espectrofotometria de Absorção Molecular na região do Ultravioleta-Visível (EAM UV-Vis).....	21
2.7 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - “High Performance Liquid Chromatography” (HPLC) .....	23
2.8 - Análise de Carbono Orgânico Total.....	25
2.9 - Espectrometria de Massas – “Mass Spectrometry” (MS).....	25
2.9.1 - Introdução da amostra e técnicas de ionização .....	25
2.9.2 – Analisadores de Massas.....	32
2.9.2.1 – Analisadores de Massas do Tipo Quadrupolo .....	32
2.9.2.2 – Analisadores de Massas do Tipo “Ion Trap” .....	33
2.9.2.3 – Analisadores de Massas do Tipo Tempo de Vôo ( <i>TOF-Time of Flight</i> ). .....	34
2.10 – Micro-contaminantes orgânicos: moléculas estudadas.....	37
2.10.1 – Etinilestradiol .....	37
2.10.2 – Carbamazepina .....	38

2.10.3 – Ácido Fólico .....	39
2.10.4 – Ácido Clofibrico .....	41
2.10.5- Atenolol.....	41
<i>CAPÍTULO 3: Reagentes e Instrumentos</i> .....	43
3.1 – Reagentes.....	44
3.2 - Experimentos de degradação.....	44
3.2.1 – Ensaio com o composto $Fe^0/Fe_2O_3$ (sistema Fenton heterogêneo): condições gerais e planejamento fracionário.....	45
3.2.2 – Ozonólise: cálculo do fluxo de ozônio e procedimento típico .....	46
3.2.3 - Energia ultrassônica: detalhes experimentais e descrição de um ensaio típico .....	46
3.3 – Degradação com Metais de Valência Zero.....	47
3.4 - Degradação Eletroquímica .....	48
3.5 - Degradação Fotoeletroquímica .....	49
3.6 – Espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis aplicada aos experimentos envolvendo os Processos Oxidativos Avançados (Capítulo 4) e Processos Eletroquímicos e Fotoeletroquímicos (Capítulo 6) .....	50
3.7 - Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta (HPLC- UV) aplicada aos experimentos envolvendo os Processos Oxidativos Avançados (Capítulo 4) e Processos Eletroquímicos e Fotoeletroquímicos (Capítulo 6) .....	51
3.8 - Extração Líquido-Líquido (LLE) e Micro Extração em Fase Sólida (SPME) aplicada aos experimentos envolvendo os Processos Eletroquímicos e Fotoeletroquímicos (Capítulo 6).....	51
3.9 - Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS) aplicada aos experimentos envolvendo os Processos Eletroquímicos e Fotoeletroquímicos (Capítulo 6).....	52
3.10 - Espectrometria de massas com fonte de ionização electrospray (ESI-MS) aplicada aos experimentos envolvendo os Processos Oxidativos Avançados (Capítulo 4) e Processos Eletroquímicos e Fotoeletroquímicos (Capítulo 6).....	52
3.11 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e Acoplada com Espectrometria de Massas (HPLC-MS e HPLC-MS/MS) Aplicada aos Experimentos Envolvendo os Sistemas Constituídos por Metais de Valência Zero/ $H_2O_2$ (Capítulo 5).....	53

3.12 - Cromatografia Líquida de Ultra Performance Acoplada com Espectrometria de Massas (UPLC-MS) Aplicada aos Experimentos Envolvendo os Sistemas Constituídos por Metais de Valência Zero/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Capítulo 5).....	55
3.13 - Análises de TOC Aplicadas aos Ensaio Descritos nos Capítulos 4, 5 e 6.....	55
<i>CAPÍTULO 4: Processos Oxidativos Avançados</i> .....	56
4.1 – Ensaio Preliminares.....	57
4.2 – Utilização do composto Fe <sup>0</sup> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para a degradação dos micro-poluentes orgânicos: planejamento fracionário avaliando a presença de surfactantes .....	59
4.3 – Ozonólise .....	72
4.3.1- Etinilestradiol .....	72
4.3.1.1 – Reações conduzidas em pH 5 .....	72
4.3.1.2 – Reações conduzidas em pH 8 .....	85
4.3.1.3 – Carbamazepina .....	91
4.3.1.4 – Ácido Fólico .....	101
4.4 – Conclusões.....	104
<i>CAPÍTULO 5: Metais de Valência Zero/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	106
5.1- Sistema Fe <sup>0</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	107
5.2 – Sistema Zn <sup>0</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	109
5.3 – Conclusões.....	112
<i>CAPÍTULO 6: Processos Eletroquímicos e Fotoeletroquímicos</i> .....	113
6.1 - Processo eletroquímico .....	114
6.1.1 - Monitoramento por HPLC-UV e TOC .....	114
6.1.1.1 – Etinilestradiol .....	114
6.1.1.2 – Carbamazepina .....	115
6.1.1.3 - Ácido clofibríco.....	117
6.1.2 - Monitoramento por espectrofotometria UV-Vis.....	118
6.1.3 - Monitoramento por ESI-MS .....	119
6.1.3.1 – Etinilestradiol .....	119
6.1.3.2 - Carbamazepina.....	122
6.1.4 - Monitoramento por GC-MS .....	123
6.1.4.1 – Etinilestradiol .....	123
6.1.4.2 - Carbamazepina e ácido clofibríco .....	125

6.2 – Processo Fotoeletroquímico .....	128
6.2.1 - Monitoramento por espectrofotometria UV-Vis .....	130
6.2.2 - Monitoramento por ESI-MS .....	132
6.2.3 - Monitoramento por GC-MS .....	133
6.3 – Conclusões.....	135
<i>CAPÍTULO 7 - Conclusão Geral</i> .....	137
<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i> .....	139

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 2.1 - Rotas de entrada e de possível distribuição dos fármacos no meio ambiente [6].....	7
Esquema 2.2 - Princípio do ultrassom [23]. .....	13
Esquema 2.3 - Mecanismo da fotoativação do semicondutor [56].....	19
Esquema 2.4 - Esquema da fotoativação em um sistema fotoeletroquímico [53].....	21

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Potenciais de redução de alguns metais mais comuns. ....	15
Tabela 3.1 - Condições empregadas nas análises realizadas por espectrometria de massas com ionização electrospray (equipamento LCQ Fleet, Thermo Scientific).....	53
Tabela 3.2 - Parâmetros do espectrômetro de massas para a análise dos compostos pelo método MRM nos modos positivo e negativo de ionização.....	54
Tabela 4.1 – Taxa de degradação dos fármacos (%) promovida por vários sistemas. ...	57
Tabela 4.2 - Planejamento fracionário $2^{4-1}$ relativo à degradação do etinilestradiol promovida pelo compósito $Fe^0/Fe_2O_3$ . Todos os detalhes experimentais encontram-se descritos no item 3.2.1.....	60
Tabela 4.3 - Planejamento fracionário $2^{4-1}$ relativo à degradação da carbamazepina promovida pelo compósito $Fe^0/Fe_2O_3$ . Todos os detalhes experimentais encontram-se descritos no item 3.2.1 .....	65

## LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Principais técnicas de ionização .....	26
Quadro 2.2 – Propriedades físico-químicas do hormônio etinilestradiol [71]. .....	38
Quadro 2.3– Propriedades físico-químicas da carbamazepina [71]. .....	39
Quadro 2.4 – Propriedades físico-químicas do ácido fólico [71]. .....	40
Quadro 2.5 - Propriedades físico-químicas do ácido clofibrico [71]. .....	41
Quadro 2.6 – Propriedades físico-químicas do ácido atenolol [71]. .....	42

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Exemplo de um ataque eletrofílico do ozônio: mecanismo de Criegee.....	9
Figura 2.2 - Espectro eletromagnético.....	21
Figura 2.3 - Ilustração do processo de excitação de um elétron através de radiação eletromagnética [55]......	22
Figura 2.4 – Interface do tipo <i>electrospray</i> utilizada para o acoplamento LC-MS. Destaque para a formação dos íons no processo que são conduzidos para o anteparo pelo campo elétrico aplicado [67]. .....	29
Figura 2.5 - Deformação e fissão de uma gota com excesso de carga [65].....	30
Figura 2.6 – Mecanismo da evaporação do íon e da fissão coulômbica [67].....	31
Figura 2.7 – Esquema de um analisador de massa do tipo quadrupolo mostrando a trajetória dos íons se dirigindo até o detector. Destaque para o arranjo das quatro barras [67]. .....	33
Figura 2.8 – Visão geral de um analisador do tipo “ <i>ion trap</i> ”, ilustrando os eletrodos de entrada, central (“ <i>ring electrode</i> ”) e de saída [67]. .....	34
Figura 2.9 – Esquema simplificado de um TOF com o reflectron fora de operação (esquerda) e em operação (direita), ilustrando a curva na trajetória dos íons provocada pelo mesmo [67]. .....	35
Figura 2.10 - Analisador do tipo TOF com sistema de aceleração ortogonal e reflectron [67]. .....	36
Figura 2.11 – Estrutura química do hormônio etinilestradiol.....	37
Figura 2.12 – Estrutura química da carbamazepina .....	38
Figura 2.13 – Estrutura química do ácido fólico. ....	39
Figura 2.14 - Estrutura química do ácido clofibrico.....	41
Figura 2.15 – Estrutura química do atenolol .....	42
Figura 3.1 - Representação esquemática da célula eletroquímica de fluxo contínuo utilizada no presente estudo.....	49



Figura 3.2 – Esquema do reator fotoeletrocatalítico construído de vidro, refrigerado por um banho termostatizado contendo: 1) eletrodo de referência; 2) eletrodo de trabalho; 3) bulbo de quartzo; 4) ar; 5) contra eletrodo; 6 e 7) circulação de água; e 8) lâmpada de mercúrio.....	50
Figura 4.1 – Produtos resultantes (a e b) da degradação do ácido fólico pela radiação UV em meio aquoso [4] .....	58
Figura 4.2 – Estruturas químicas dos surfactantes aliquat 336 e laurilsulfato de sódio. 59	
Figura 4.3 - Gráfico de Pareto relativo ao planejamento fatorial mostrado na Tabela 4.2 .....	61
Figura 4.4 – Espectros UV-Vis da solução inicial de etinilestradiol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) e da solução resultante do processo de degradação (experimento 1, Tabela 4.2).....	62
Figura 4.5 – Determinação da influência do surfactante aliquat na degradação do etinilestradiol .....	63
Figura 4.6 – Monitoramento da degradação do etinilestradiol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) pelo sistema $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ , em pH 3, na presença e ausência do surfactante aliquat. As concentrações foram normalizadas em função do tempo e obtidas pela análise de HPLC-UV .....	64
Figura 4.7 - Gráfico de Pareto relativo ao planejamento fracionário mostrado na Tabela 4.3 .....	66
Figura 4.8 – Espectros UV-Vis da solução inicial da carbamazepina ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) e das soluções resultantes de dois processos de degradação (experimentos 1 e 3, Tabela 4.3). .....	67
Figura 4.9 – Taxas de degradação (por HPLC-UV) e mineralização (por TOC) do ácido fólico em meio aquoso (pH 5) proporcionadas pelo sistema Fenton heterogêneo ( $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) em função do tempo reacional.....	68
Figura 4.10 – Cromatogramas obtidos por HPLC-UV da solução inicial do ácido fólico ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de reação. ....	69
Figura 4.11 – Espectros UV-Vis da solução aquosa inicial do ácido fólico ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) e das alíquotas coletadas após sucessivos tempos de reação com o sistema Fenton heterogêneo ( $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) em pH 5.....	70

Figura 4.12 – ESI(-)-MS (infusão direta) de alíquotas retiradas da reação entre o ácido fólico (1) com o sistema Fenton heterogêneo ( $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) em solução aquosa (pH 5) após tempos reacionais de: 0 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min e 50 min.....	71
Figura 4.13 – Espectros UV-Vis da solução inicial do etinilestradiol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) e das alíquotas coletadas após sucessivos tempos de reação com ozônio em pH 5. ....	72
Figura 4.14 – Cromatogramas obtidos por HPLC-UV da solução inicial do etinilestradiol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição ao ozônio (reação conduzida em pH 5) .....	73
Figura 4.15 – Concentrações normalizadas (obtidas a partir de HPLC-UV) do etinilestradiol (1) em função do tempo de exposição ao ozônio (pH 5).....	74
Figura 4.16 – ESI(-)-MS (infusão direta) de alíquotas retiradas da reação entre o etinilestradiol (1) e ozônio, em pH 5, após tempos reacionais de: (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 60 min, (e) 80 min, (f) 100 min.....	76
Figura 4.17 – Proposta de formação dos produtos oriundos da reação do hormônio etinilestradiol (1) com o ozônio (pH 5) .....	78
Figura 4.18 – Espectros MS-MS dos ânions $[2 - \text{H}]^-$ , de $m/z$ 311, $[4 - \text{H}]^-$ , de $m/z$ 335, $[7 - \text{H}]^-$ , de $m/z$ 301 e $[3 - \text{H}]^-$ , de $m/z$ 343, após seleção e fragmentação por colisão com hélio .....	80
Figura 4.19 - Proposta de fragmentação para ânions $[2 - \text{H}]^-$ , $[3 - \text{H}]^-$ , $[4 - \text{H}]^-$ , $[5 - \text{H}]^-$ , $[6 - \text{H}]^-$ , $[7 - \text{H}]^-$ , e $[8 - \text{H}]^-$ .....	82
Figura 4.20 - Frações dos ânions $[1 - \text{H}]^-$ ( $m/z$ 295), $[2 - \text{H}]^-$ ( $m/z$ 311), $[3 - \text{H}]^-$ ( $m/z$ 343), $[4 - \text{H}]^-$ ( $m/z$ 335), $[5 - \text{H}]^-$ ( $m/z$ 359), $[6 - \text{H}]^-$ ( $m/z$ 375), $[7 - \text{H}]^-$ ( $m/z$ 301), e $[8 - \text{H}]^-$ ( $m/z$ 325) em função do tempo reacional (pH 5).....	85
Figura 4.21 – Cromatogramas obtidos por HPLC-UV da solução inicial do etinilestradiol (1) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição ao ozônio (reação conduzida em pH 8).....	86
Figura 4.22 - Concentrações normalizadas do etinilestradiol (1) (obtidas por HPLC-UV) em função do tempo de exposição ao ozônio (pH 8). Para a solução inicial foi estabelecida uma concentração relativa de 1 para o hormônio. ....	87

Figura 4.23 – ESI(-)-MS (infusão direta) de alíquotas retiradas da reação entre o etinilestradiol (1) e ozônio, em pH 8, após tempos reacionais de: (a) 20 min, (b) 40 min, (c) 60 min, (d) 80 min e (e) 100 min .....	89
Figura 4.24 - Frações dos ânions $[1 - H]^-$ ( $m/z$ 295), $[2 - H]^-$ ( $m/z$ 311), $[3 - H]^-$ ( $m/z$ 343), $[4 - H]^-$ ( $m/z$ 335), $[5 - H]^-$ ( $m/z$ 359), $[6 - H]^-$ ( $m/z$ 375), $[7 - H]^-$ ( $m/z$ 301), e $[8 - H]^-$ ( $m/z$ 325) em função do tempo reacional (pH 8). As frações foram calculadas como a razão entre a intensidade de cada ânion e a soma total da intensidade de todos os ânions para cada espectro de massas obtido a partir de alíquotas coletadas após sucessivos tempos reacionais .....	90
Figura 4.25 – Proposta de formação do produto 9 oriundo da ozonólise do etinilestradiol (pH 8).....	91
Figura 4.26 – Espectros UV-Vis da solução inicial da carbamazepina ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) e das alíquotas coletadas após sucessivos tempos de reação com ozônio. ....	92
Figura 4.27 – Cromatogramas obtidos por HPLC-UV da solução inicial da carbamazepina (CBZ) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição ao ozônio .....	93
Figura 4.28 - Concentrações normalizadas (obtidas por HPLC-UV) da carbamazepina (CBZ) em função do tempo de exposição ao ozônio.....	94
Figura 4.29 – ESI(+)-MS (infusão direta) de alíquotas retiradas da reação entre a carbamazepina (CBZ) e ozônio após tempos reacionais de: (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 60 min, (d) 100 min. ....	96
Figura 4.30 – Proposta de formação do produto 2' de acordo com McDowell e colaboradores [88].....	98
Figura 4.31 – Proposta de formação dos produtos 3' – 6' a partir do composto 2' .....	98
Figura 4.32 – Espectros MS-MS dos íons $[2' + H]^+$ , de $m/z$ 251, $[5' + H]^+$ , de $m/z$ 265 e $[6' + H]^+$ , de $m/z$ 297, após seleção e fragmentação por colisão com hélio .....	100
Figura 4.33 – Proposta de fragmentação para o íon $[5' + H]^+$ de $m/z$ 265 .....	101
Figura 4.34 – Degradação (por HPLC-UV) e mineralização (por TOC) do ácido fólico em meio aquoso causadas pela exposição ao ozônio como uma função do tempo reacional .....	102

Figura 4.35 – Espectros UV-Vis da solução aquosa inicial do ácido fólico (25 mg L <sup>-1</sup> ) e das alíquotas coletadas após sucessivos tempos de reação com ozônio.....	103
Figura 4.36 –ESI(-)-MS (infusão direta) de alíquotas retiradas da reação entre o ácido fólico (1) e ozônio em solução aquosa após tempos reacionais de: 0 min, 20 min, 40 min, 60 min, 80 min e 100 min .....	104
Figura 5.1 – Concentrações normalizadas (por HPLC-MS/MS) dos compostos ácido clofibrico, atenolol, carbamazepina e etinilestradiol em função do tempo de reação. Tais compostos foram tratados com o sistema Fe <sup>0</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> nos seguintes pH: 3, 4 e 5 (volume de solução: 200 mL; concentração de cada composto: 500 µg L <sup>-1</sup> ; massa de Fe <sup>0</sup> : 0,2 g; proporção Fe <sup>0</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1/5) .....	107
Figura 5.2- Concentrações normalizadas (por HPLC-MS/MS) dos compostos ácido clofibrico, atenolol, carbamazepina e etinilestradiol em função do tempo de reação (até 24 horas). Tais compostos foram tratados com o sistema Fe <sup>0</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em pH 3 (volume de solução: 200 mL; concentração do analito: 300 µg L <sup>-1</sup> ; massa de Fe <sup>0</sup> : 0,2 g; proporção Fe <sup>0</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1/5).....	109
Figura 5.3 – Concentrações normalizadas (por HPLC-MS/MS) dos compostos ácido clofibrico, atenolol e carbamazepina em função do tempo de reação (até 24 horas). Tais compostos foram tratados com o sistema Zn <sup>0</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em pH 3 (volume de solução: 200 mL; concentração do analito: 300 µg L <sup>-1</sup> ; massa de Zn <sup>0</sup> : 0,2 g; proporção Zn <sup>0</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1/5).....	110
Figura 5.4 – Concentrações normalizadas (por HPLC-MS/MS) do etinilestradiol em função do tempo de reação (até 24 horas). As soluções foram tratadas com os sistemas Fe <sup>0</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Zn <sup>0</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em pH 3 (volume de cada solução: 200 mL; concentração do etinilestradiol: 300 µg L <sup>-1</sup> ; massa de Fe <sup>0</sup> e Zn <sup>0</sup> : 0,2 g; proporção metal/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1/5). 111	111
Figura 5.5 – Concentrações normalizadas (por HPLC-MS/MS) do etinilestradiol em função do tempo de reação (até 24 horas). A solução foi tratada com o sistema Fe <sup>0</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em pH 3 (volume da solução: 200 mL; concentração do etinilestradiol: 10 mg L <sup>-1</sup> ; massa de Fe <sup>0</sup> : 2,0 g; proporção Fe <sup>0</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1/5) .....	112
Figura 6.1- Concentração normalizada (C/C <sub>0</sub> ) do etinilestradiol em função do tempo de exposição ao sistema eletroquímico. Duas soluções de etinilestradiol (100 mg L <sup>-1</sup> ) foram preparadas (em água / metanol 7:3 v/v) e numa delas um eletrólito suporte (NaCl	

250 mg L <sup>-1</sup> ) foi adicionado. Aliquotas foram coletadas nos tempos reacionais indicados e analisadas por HPLC-UV. ....	115
Figura 6.2 - Concentração normalizada (C/C <sub>0</sub> ) da carbamazepina em função do tempo de tratamento eletroquímico. Duas soluções aquosas de carbamazepina (15 mg L <sup>-1</sup> ) foram preparadas e numa delas um eletrólito suporte (NaCl 250 mg L <sup>-1</sup> ) foi adicionado. Aliquotas foram coletadas nos tempos reacionais indicados e analisadas por HPLC-UV .....	116
Figura 6.3 - Concentração normalizada (C/C <sub>0</sub> ) do ácido clofibrico em função do tempo de tratamento eletroquímico. Duas soluções aquosas do ácido clofibrico (100 mg L <sup>-1</sup> ) foram preparadas e numa delas um eletrólito suporte (NaCl 250 mg L <sup>-1</sup> ) foi adicionado. Aliquotas foram coletadas nos tempos reacionais indicados e analisadas por HPLC-UV .....	118
Figura 6.4 - Concentração normalizada de carbono orgânico total (TOC/ TOC <sub>0</sub> ) em função do tempo de exposição ao sistema eletroquímico. Duas soluções aquosas de cada analito (carbamazepina 15 mg L <sup>-1</sup> e ácido clofibrico 100 mg L <sup>-1</sup> ) foram preparadas e numa delas um eletrólito suporte (NaCl 250 mg L <sup>-1</sup> ) foi adicionado. Aliquotas foram coletadas nos tempos reacionais indicados e os teores de TOC determinados. ....	117
Figura 6.5a – Espectros UV-Vis da solução aquosa de carbamazepina (15 mg L <sup>-1</sup> ) contendo NaCl (250 mg L <sup>-1</sup> ) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição ao sistema eletroquímico .....	119
Figura 6.5b - Espectros UV-Vis da solução aquosa de carbamazepina (15 mg L <sup>-1</sup> ) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição ao sistema eletroquímico ...	119
Figura 6.6 –ESI(-)-MS de uma solução de etinilestradiol (100 mg L <sup>-1</sup> em água/metanol 7:3 v/v, sem adição de NaCl) submetida ao tratamento eletroquímico. Aliquotas foram retiradas nos tempos de reação: (a) 0 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min.....	120
Figura 6.7 – ESI(-)-MS de uma solução de etinilestradiol (100 mg L <sup>-1</sup> em água/metanol 7:3 v/v, na presença de NaCl 250 mg L <sup>-1</sup> ) submetida ao tratamento eletroquímico. Aliquotas foram retiradas nos tempos de reação: (a) 0 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min .....	121

Figura 6.8 – ESI(+)-MS de soluções aquosas de carbamazepina (15 mg L <sup>-1</sup> ) submetidas ao tratamento eletroquímico: (a) solução inicial contendo 250 mg L <sup>-1</sup> de NaCl; (b) alíquota recolhida de um experimento controle (sem adição de NaCl) após 120 min de exposição; (c) alíquota recolhida do experimento conduzido na presença de NaCl (250 mg L <sup>-1</sup> ) após 30 min de exposição.....	122
Figura 6.9 - Cromatogramas TIC obtidos com a extração SPME (utilizando a fibra DVB/CAR/PDMS) de uma solução de etinilestradiol (preparada em água/ metanol 3: 7 v/v contendo NaCl 250 mg L <sup>-1</sup> ) submetida ao tratamento eletroquímico. Alíquotas foram retiradas nos seguintes tempos de reação: (a) 0 ; (b) 120 min. ....	123
Figura 6.10 - Cromatogramas TIC obtidos com a extração LLE de uma solução de etinilestradiol (preparada em água/metanol 3:7 v/v contendo NaCl 250 mg L <sup>-1</sup> ) submetida ao tratamento eletroquímico. Alíquotas foram retiradas nos seguintes tempos de reação: (a) 0 min; (b) 30 min; (c) 60 min; e (d) 120 min.....	124
Figura 6.11 – Cromatogramas (GC, reconstituídos com o íon de <i>m/z</i> 236) obtidos a partir de uma LLE de uma solução aquosa de carbamazepina (15 mg L <sup>-1</sup> contendo NaCl 250 mg L <sup>-1</sup> ) submetida ao tratamento eletroquímico. Alíquotas foram recolhidas nos seguintes tempos reacionais: (a) 0; (b) 30; (c) 150 min. O espectro de massas da carbamazepina (por EI a 70 eV) encontra-se inserido no primeiro cromatograma.....	126
Figura 6.12 – Cromatogramas (GC, reconstituídos com o íon de <i>m/z</i> 128) obtidos a partir de uma LLE de uma solução aquosa de ácido clofibríco (100 mg L <sup>-1</sup> contendo NaCl 250 mg L <sup>-1</sup> ) submetida ao tratamento eletroquímico. Alíquotas foram recolhidas nos seguintes tempos reacionais: (a) 0; (b) 30; (c) 150 min. O espectro de massas do ácido clofibríco encontra-se inserido no primeiro cromatograma.....	127
Figura 6.13 – Concentração normalizada ( <i>C/C</i> <sub>0</sub> ) do etinilestradiol, ácido clofibríco e carbamazepina em função do tempo reacional. A solução de etinilestradiol foi submetida ao sistema fotoeletroquímico e alíquotas foram coletadas (e analisadas por HPLC-UV) nos tempos indicados. ....	128
Figura 6.14 – Concentração normalizada de carbono orgânico total (TOC/ TOC <sub>0</sub> ) em função do tempo reacional. Soluções aquosas dos analitos (carbamazepina (CBZ) a 15 mg L <sup>-1</sup> e ácido clofibríco (ACLO) 100 mg L <sup>-1</sup> , ambas contendo Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> ) foram submetidas ao sistema fotoeletroquímico. Alíquotas foram coletadas nos tempos reacionais indicados e os teores de TOC determinados .....	129

Figura 6.15 – Espectros UV-Vis da solução do etinilestradiol (100 mg L <sup>-1</sup> em água/metanol 3:7 v/v e contendo Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> ) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição (5, 30, 60 e 150 min.) ao sistema fotoeletroquímico.	130
Figura 6.16 – Espectros UV-Vis da solução aquosa da carbamazepina (15 mg L <sup>-1</sup> e contendo Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> ) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição (5, 30, 60, 90 e 150 min.) ao sistema fotoeletroquímico. ....	131
Figura 6.17 – Espectros UV-Vis da solução aquosa do ácido clofibríco (100 mg L <sup>-1</sup> e contendo Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> ) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição (5, 30, 60, 70, 90 e 150 min.) ao sistema fotoeletroquímico. ....	132
Figura 6.18 – ESI(-)-MS de uma solução de etinilestradiol (100 mg L <sup>-1</sup> em água/metanol 7:3 v/v, na presença de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> ) submetida ao tratamento eletroquímico. Alíquotas foram retiradas nos tempos de reação: (a) 0; (b) 5; (c) 150 min .....	133
Figura 6.19 - Cromatogramas (GC, adquiridos com o espectrômetro de massas trabalhando no modo de varredura total) obtidos com a extração SPME (utilizando a fibra DVB/CAR/PDMS) de uma solução de etinilestradiol (preparada em água/ metanol 3: 7 v/v contendo Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> ) submetida ao tratamento fotoeletroquímico. Alíquotas foram retiradas nos seguintes tempos de reação: (a) 0 (b) 30 min.....	134

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

API - ionização a pressão atmosférica  
APCI – ionização química a pressão atmosférica  
APPI – foto ionização a pressão atmosférica  
BC – bandas de condução  
BV - bandas de valência  
CI - ionização química  
CID - dissociação induzida por colisão  
COV – composto orgânico volátil  
CRM – Modelo de Carga Residual  
EDC – disrutores ou desreguladores endócrinos  
EI - ionização por elétrons  
ESI - ionização por electrospray  
ESI-MS – espectrometria de massas com ionização electrospray  
ESI(-)-MS - espectrometria de massas com ionização electrospray no modo negativo  
ESI(+)-MS - espectrometria de massas com ionização electrospray no modo positivo  
GC-MS – espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa  
HOMO – orbital molecular ocupado mais alto  
HPLC-MS - cromatografia líquida de alta eficiência com detector de massas  
HPLC-UV – cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta  
LC/MS – espectrometria de massas acoplada à cromatografia líquida  
LUMO – orbital molecular não ocupado mais alto  
MRM- Monitoramento de Reações Múltiplas  
MS – espectrometria de massas  
MS/MS – espectrometria de massas tandem  
m/z – razão massa/carga  
OH• - radical hidroxila  
POAs - Processos Oxidativos Avançados  
Q-TOF - espectrômetro de massas com analisador de quadrupolo e tempo de voo  
TIC – Cromatograma Total de Íons  
TOC - carbono orgânico total  
TOF - espectrômetro de massas com analisador de tempo de voo  
US – ultrassom



USEPA – United States Environmental Protection Agency

UV - ultravioleta

UV-Vis – ultravioleta - visible

## RESUMO

A eficiência de vários processos na degradação de alguns micro-contaminantes orgânicos, pertencentes à classe dos poluentes emergentes, em meio aquoso foi investigada. Foram avaliadas as substâncias: ácido clofibrico, atenolol, carbamazepina (fármacos), ácido fólico (composto vitamínico) e etinilestradiol (hormônio). No estudo da degradação desses poluentes emergentes, vários processos (oxidativos avançados, redutivos, eletroquímicos e fotoeletroquímicos) foram empregados. A presença de produtos das reações de degradação foi monitorada por várias técnicas analíticas, com destaque para a espectrometria de massas com ionização *electrospray* (ESI-MS). O grau de mineralização das amostras foi obtido pela análise de carbono orgânico total (TOC).

Foi verificado que a ozonólise e o sistema Fenton heterogêneo (utilizando o compósito ferro/hematita), exemplos de processos oxidativos avançados, mostraram alta eficiência na degradação do etinilestradiol (100 % para ambos os processos), carbamazepina (100 % e 50 % para ozonólise e fenton heterogêneo, respectivamente) e ácido fólico (100,0 % para ambos compostos), porém com baixas taxas de mineralização na ozonólise dos compostos. O monitoramento por ESI-MS (infusão direta) revelou a presença de produtos provenientes da ozonólise da carbamazepina e do etinilestradiol. Com base nos dados de ESI-MS (razão *m/z* das espécies iônicas formadas a partir de substâncias presentes em solução) e também MS/MS (perfil de fragmentação de tais espécies iônicas), rotas de degradação puderam ser propostas para ambas substâncias.

Também avaliou-se a eficiência dos processos redutivos, empregando metais de valência zero ( $\text{Fe}^0$  e  $\text{Zn}^0$ ) na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na degradação das seguintes substâncias: ácido clofibrico, atenolol, carbamazepina e etinilestradiol. O sistema  $\text{Zn}^0/\text{H}_2\text{O}_2$  apresentou baixa eficiência, resultados melhores (e promissores) foram obtidos quando empregou-se o sistema  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ , especialmente nos estudos envolvendo o etinilestradiol (até 80 %). No monitoramento realizado, via HPLC-MS, não foi possível a identificação de produtos de degradação.

Finalmente, avaliaram-se os processos eletroquímico e fotoeletroquímico que foram os mais eficientes produzindo os melhores resultados dentre todos os métodos investigados. Os analitos (ácido clofibrico, carbamazepina e etinilestradiol) foram degradados com taxas de degradação e mineralização próximas a 100 % após tempos de exposição relativamente curtos (menor que 20 min). As técnicas analíticas empregadas

no monitoramento dos processos (ESI-MS infusão direta e HPLC-UV) não revelaram a presença de produtos de degradação.

## ABSTRACT

A detailed investigation on the efficiency of several processes in promoting the degradation of some organic microcontaminants, from the class of the emerging pollutants, in water was performed. The following substances were tested: clofibrac acid, atenolol, carbamazepine (drugs), folic acid (a vitamin compound) and ethinyl estradiol (a hormone). For the degradation of these emerging pollutants, several processes (advanced oxidation, reductive, electrochemical and photoelectrochemical) were used. To determine the presence of degradation products, the reactions were monitored by various analytical techniques, mainly electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS). Measurements of total organic carbon (TOC) revealed the degree of mineralization obtained.

Thus, it was found that the ozonolysis and heterogeneous Fenton system (using the iron/ hematite composite), examples of advanced oxidation processes, showed high efficiency to deplete ethinylestradiol (100 % for both systems), carbamazepine (100 % and 50 % for ozonolysis and heterogeneous fenton system, respective) and folic acid (100 % for both systems), but with low mineralization rates. Monitoring by ESI-MS (direct infusion) revealed the presence of products from the ozonolysis of carbamazepine and ethinyl estradiol. Based on the data from ESI-MS ( $m/z$  ratio of ionic species formed from substances in solution) and MS/MS (fragmentation profile of such ionic species), degradation routes for both substances could thus be proposed.

It was also evaluated the efficiency of reductive processes, using zero valence metals ( $\text{Fe}^0$  and  $\text{Zn}^0$ ) in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , on the degradation of the following analytes: clofibrac acid, atenolol, carbamazepine and ethinyl estradiol. Whereas the system  $\text{Zn}^0/\text{H}_2\text{O}_2$  displayed undesirably low degradation rates, much better and promising results were achieved when the  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$  system was employed, especially for ethinylestradiol (until 80 %). Furthermore, degradation products could not be detected via HPLC-MS monitoring.

Finally, evaluated the electrochemical and photoelectrochemical processes were those that produced the best results among all the methods investigated. The analytes (clofibrac acid, carbamazepine and ethinyl estradiol) were depleted with degradation and mineralization rates close to 100% after relatively short exposure times (less 20 min). The analytical techniques employed (direct infusion ESI-MS and HPLC-UV) to monitor such processes revealed once more no degradation products.

# ***CAPÍTULO 1: Justificativas e Objetivos***

Uma grande variedade de compostos orgânicos tem sido encontrada em ambientes aquáticos, tais como efluentes provenientes das estações de tratamento de esgotos e águas superficiais. Dentre estes, os compostos ditos emergentes, ou seja, compostos orgânicos sintéticos presentes nos bens de consumo da vida moderna, os quais tem sido foco de grande preocupação, pois podem trazer sérios prejuízos à saúde humana e dos animais. Estes compostos podem ser provenientes da utilização de fertilizantes na agricultura (descartes e lixiviações), do uso de antibióticos na criação de animais (excreção pela urina e fezes) e da utilização de inúmeros fármacos e produtos de higiene por seres humanos, gerando esgotos domésticos contaminados.

Há relatos da presença de poluentes emergentes em mananciais hídricos de vários países tais como Alemanha [1-3], Estados Unidos [4], Itália [3] e Brasil [3, 5]. O Brasil é um dos maiores consumidores de fármacos do mundo, junto com os Estados Unidos, França e Alemanha [5].

A ausência de processos de tratamento adequados aliado à diversidade desses contaminantes, que vêm sendo encontrados nos efluentes domésticos e industriais e, por conseguinte em águas naturais, as quais muitas vezes são utilizadas para abastecimento, geram a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento que garantam uma boa eficiência na remoção desses poluentes emergentes. Muitos desses contaminantes não são removidos pelos sistemas de tratamento de água convencionais e podem, assim, causar danos irreversíveis à saúde da população.

Diversas técnicas analíticas podem ser utilizadas nas análises de poluentes orgânicos como, por exemplo, cromatografia gasosa, cromatografia líquida de alta eficiência, análises de carbono orgânico total, espectrofotometria de absorção molecular UV-visível e espectrometria de massas. Vale ressaltar que, devido ao surgimento de novas técnicas de ionização à pressão atmosférica - especialmente a ionização *electrospray* (ESI), a espectrometria de massas tem se tornado decisiva na avaliação e proposição de rotas de degradação, naturais ou induzidas, de tais poluentes.

Diante das considerações apresentadas, o objetivo principal deste trabalho foi estudar os processos de degradação de fármacos, que sejam considerados poluentes emergentes em potencial, em meio aquoso. Além do grande interesse na degradação destes compostos é de grande importância o monitoramento dos produtos que podem ser formados nestes processos. Neste contexto, a espectrometria de massas com fonte de ionização *electrospray* é fundamental e foi empregada neste trabalho para monitorar tais processos e determinar, com sensibilidade, as massas moleculares e as estruturas

químicas dos produtos resultantes da degradação dos poluentes emergentes. As moléculas escolhidas para o emprego dos diversos sistemas de degradação empregados foram: ácido clofibríco (agente hipolipêmico que age no combate aos altos níveis de colesterol e triglicérides), ácido fólico (composto vitamínico), atenolol ( $\beta$ -bloqueador), carbamazepina (antiepilético) e etinilestradiol (hormônio presente nas pílulas anticoncepcionais). A escolha desses compostos foi realizada no intuito de abranger as classes de compostos farmacêuticos.

A presente tese é composta por sete capítulos. O Capítulo 1 descreve os interesses e objetivos do trabalho. No Capítulo 2 faz-se uma revisão bibliográfica abrangente versando sobre alguns dos principais tópicos descritos no trabalho. No Capítulo 3 são apresentados os reagentes e instrumentos utilizados na execução dos experimentos, bem como a descrição dos experimentos. Os Capítulos 4, 5 e 6 são dedicados à discussão dos resultados obtidos. Tais capítulos referem-se, respectivamente, aos processos oxidativos avançados, redutivos e (foto)eletroquímicos aplicados à degradação de alguns contaminantes orgânicos tomados como modelos. O Capítulo 7 refere-se à conclusão geral do trabalho e, por fim, são listadas as referências bibliográficas utilizadas.

***CAPÍTULO 2 – Revisão Bibliográfica***



## **2.1 – Introdução**

O desenvolvimento de novos produtos químicos tem melhorado significativamente a qualidade de vida da população. A importância destes produtos na agricultura, indústria, transportes e saúde, são inquestionáveis. Entretanto, os mesmos têm contribuído drasticamente para a contaminação ambiental, principalmente devido ao descarte inadequado de substâncias tóxicas como gases, metais, compostos orgânicos, entre outros [6].

Felizmente, nas últimas décadas a sociedade tem adquirido uma maior consciência a respeito dos problemas ambientais e seus efeitos para a qualidade de vida desta e das futuras gerações. Apesar disso, a integridade de vários ecossistemas vem sendo afetada de maneira preocupante levando a um risco de danos irreversíveis ao meio ambiente.

Neste panorama, as preocupações com o uso e a qualidade da água adquirem especial importância devido à relevância deste recurso natural e ao aumento desenfreado de sua demanda, resultante principalmente do crescimento acelerado da população e estilo de vida da sociedade contemporânea (que dentre outras coisas prima por padrões de conforto e bem-estar em detrimento do equilíbrio dos recursos naturais). De fato, é difícil imaginar qualquer tipo de organização dos seres humanos que dispense o uso da água, uma vez que esta substância é essencial não somente para a manutenção das atividades biológicas básicas (a água compõe parte significativa das células de todos os seres vivos, estando envolvida em processos de transporte de nutrientes e dejetos; manutenção de temperatura; produção e armazenamento de energia, etc.), mas também para o desenvolvimento das atividades produtivas (agrícolas ou industriais).

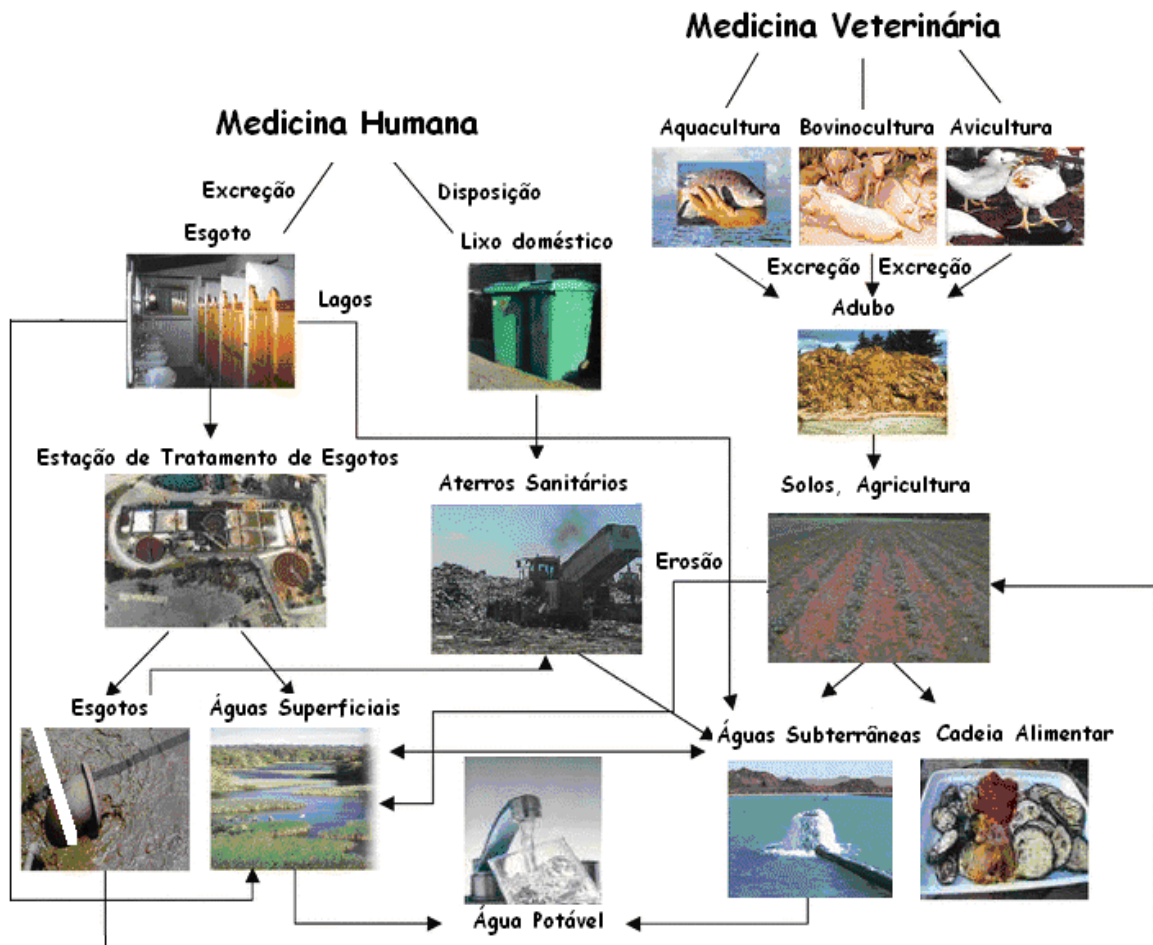
Apesar de a água ser um recurso natural renovável (qualquer que seja seu uso, no final ela é restituída ao ambiente/origem), durante muito tempo teve-se uma concepção errônea de inesgotabilidade desta substância. Embora seja verdade que o homem não faça a água desaparecer da natureza (como tem feito com florestas e algumas reservas minerais), a qualidade dos recursos hídricos tem sido seriamente comprometida [7].

## **2.2 - Desreguladores endócrinos e o meio ambiente**

Um dos campos mais proeminentes da química ambiental é o estudo de micro-poluentes orgânicos em ambientes aquáticos. Micro-poluentes orgânicos são substâncias que mesmo estando presentes em pequenas concentrações, são capazes de desencadear efeitos sobre os sistemas em que são introduzidos. Porém, dentro deste grande grupo que virtualmente compreende um universo de milhares de compostos, destaca-se os chamados disruptores endócrinos.

A USEPA (“United States Environmental Protection Agency”) define disruptores endócrinos (EDCs) como agentes exógenos que interferem na síntese, secreção, transporte, recepção, ação, ou eliminação dos hormônios naturais do corpo. Esses hormônios são responsáveis pela manutenção da homeostase (preservação da constância interna), reprodução, desenvolvimento e comportamento. A Comunidade Européia estende os efeitos adversos dos EDCs à prole dos organismos expostos. A ação dos EDCs dá-se pelo bloqueio, pela mimetização, estimulação, ou inibição da produção dos hormônios naturais. Estes compostos são amplamente utilizados pela sociedade moderna, sendo encontrados em produtos farmacêuticos, produtos de uso pessoal (como exemplo as fragrâncias), pesticidas, antioxidantes, plásticos, produtos industrializados, tensoativos, entre outros [8-9].

Algumas das principais rotas de entrada destas substâncias no meio ambiente ocorrem através do descarte no sistema de esgoto ou no solo, como mostra o Esquema 2.1. O meio aquático é atingido quando o esgoto é diretamente lançado nos rios, ou quando estes resíduos não são completamente eliminados nas estações de tratamento. Existe uma crescente preocupação acerca dos possíveis efeitos adversos que estes resíduos poderiam provocar nos animais e em humanos, além do desenvolvimento de microorganismos mais resistentes.



**Esquema 2.1** - Rotas de entrada e de possível distribuição dos fármacos no meio ambiente [6]

A presença dos resíduos de fármacos no meio ambiente [1-3] é resultante das quantidades produzidas e usadas, da frequência de administração, da taxa de excreção dos fármacos ou metabólitos, da propensão da substância em ser adsorvida em solos e da capacidade de degradação do meio em que o resíduo se encontra. Outro fator a ser considerado é que a facilidade de dispersão destes resíduos, através do transporte aquoso, está associada à natureza polar e a baixa volatilidade destes compostos. Isto dificulta o escape do meio aquático, como presumivelmente ocorre com os compostos orgânicos voláteis (COV's).

A primeira hipótese sobre os efeitos dos EDCs foi levantada na década de 1980, com a observação de características femininas em machos de aves coloniais da região dos Grandes Lagos (EUA-Canadá) expostos a agrotóxicos, sendo o mesmo fenômeno relatado em populações de jacarés de lagos da Flórida. Mas somente na década de 90 a

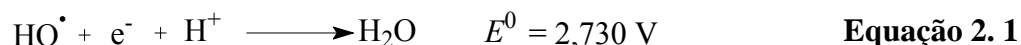
questão emergiu como sendo uma das principais no campo da pesquisa ambiental moderna, existindo uma intensa produção na área com tendência de crescimento ainda maior, devido à abrangência dos tópicos e desafios relacionados ao tema [8].

Existe hoje a necessidade do desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes, devido à ineficiência dos tratamentos convencionais, que garantam uma boa remoção dos chamados desreguladores endócrinos. Dentre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA’s) vem atraindo grande interesse devido à sua eficiência no tratamento de poluentes em meio aquoso.

### 2.3 - Processos Oxidativos Avançados

A fim de minimizar os efeitos da contaminação do meio ambiente causado principalmente por fontes antropogênicas é de suma importância a utilização de processos de tratamento de efluentes e de recuperação de ambientes já contaminados, que satisfaçam as restrições impostas pelas legislações cada vez mais restritivas. Deste modo é importante, por exemplo, desenvolver metodologias que visem à redução da quantidade e toxicidade das emissões, reciclagem e reuso de resíduos, adaptação e otimização de processos de produção e a substituição de matérias-primas tóxicas [6, 10].

Dentro deste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm atraído grande interesse tanto da comunidade científica como industrial. São definidos como processos baseados na formação de radical hidroxila (HO<sup>•</sup>), altamente oxidante. Devido ao seu alto potencial padrão de redução (Equação 2.1), este radical é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos [6, 10].

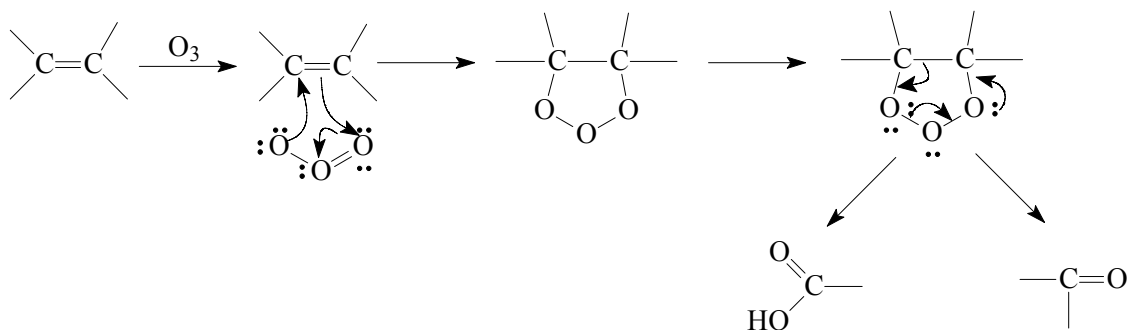


Dentre os vários processos oxidativos avançados optou-se, neste trabalho, por enfocar os processos de ozonólise, fenton, energia ultrassônica e sistemas UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 2.3.1 – Ozonólise

O ozônio é um forte agente oxidante e um potente agente desinfetante. O ozônio vem sendo utilizado no tratamento e desinfecção de águas desde o início do século XX. Dentre as várias motivações para seu emprego podem-se destacar duas: seu alto potencial de redução ( $E^\circ \approx 2,1 \text{ V}$ ) e não é uma fonte intrínseca de poluição. A primeira propriedade permite que o ozônio possa oxidar uma série de compostos inorgânicos e orgânicos. Dentre as substâncias químicas ordinárias, somente o flúor possui um potencial de redução maior que o ozônio ( $E^\circ \approx 3,0 \text{ V}$ ). Outros oxidantes normalmente empregados, tais como  $\text{KMnO}_4$  ( $E^\circ \approx 1,7 \text{ V}$ ) e  $\text{Cl}_2$  ( $E^\circ \approx 1,4 \text{ V}$ ), costumam levar à formação de sub-produtos (íons de metais pesados e compostos organoclorados, respectivamente) que podem ser, às vezes, mais tóxicos que os compostos poluentes originais. Aqui se evidencia a segunda propriedade vantajosa do ozônio, pois seu produto preferencial de degradação é o oxigênio, um produto não poluente e indispensável para as atividades biológicas aeróbias dos ecossistemas aquáticos [7].

De modo geral, nas reações de degradação de compostos orgânicos poluentes, o ozônio tende a reagir preferencialmente com compostos insaturados (alquenos, alquinos, anéis aromáticos, etc). O ozônio é o reagente clássico usado em reações orgânicas para quebrar ligações duplas carbono-carbono via mecanismo de Criegee, ou simplesmente ozonólise (Figura 2.1). Assim, a oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio é uma reação seletiva e que muitas vezes apresenta constantes cinéticas relativamente lentas, com valores típicos entre  $10^{-1}$  e  $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , dependendo das espécies envolvidas [7].

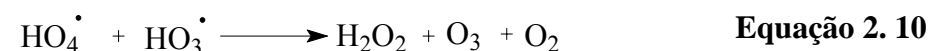
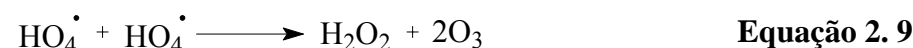
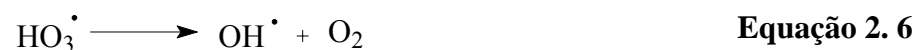
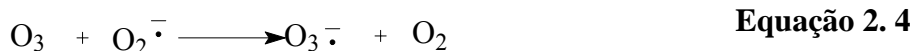
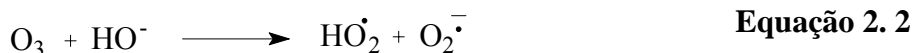


**Figura 2.1-** Exemplo de um ataque eletrofílico do ozônio: mecanismo de Criegee

As reações de ozonólise direta não costumam promover a oxidação completa dos compostos orgânicos até CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, sendo aldeídos, cetonas, alcoóis e ácidos carboxílicos os principais produtos deste tipo de reação [7].

Uma grande desvantagem em relação ao uso do ozônio como agente oxidante está no preço relativamente alto deste recurso. Entretanto, os custos associados com a produção de ozônio caíram em torno de 50% na última década e, desde então, um grande número de novas aplicações industriais se desenvolveu nos últimos anos. Mercados potenciais para tecnologia de ozônio existem no tratamento de água, esterilização de superfície, clareamento da polpa da madeira, tratamento de resíduos da indústria têxtil, dentre outros. Além disso, vale a pena mencionar que a aplicação do ozônio, ao contrário do cloro, não deixa resíduos prejudiciais como halogênios. Assim, as vantagens ambientais de ozônio em relação ao cloro justificam seu custo mais alto na implementação deste em diversas aplicações [11-12].

Ozônio é altamente solúvel em água (12 mg dm<sup>-3</sup>; 25 °C) e seu comportamento em meio aquoso pode ser avaliado examinando a sua cinética de decomposição. Uma vez que ozônio entra em contato com a água, fica altamente instável e rapidamente se decompõe por uma série complexa de reações. De acordo com a literatura [11], a cinética de decomposição do ozônio em água pode ser descrita como segue:



De acordo com este mecanismo, quando o ozônio entra em contato com os ânions hidroxila, radicais  $\text{OH}_2^\cdot$  são gerados (Equação 2.2). Este radical desencadeia uma série de reações, como mostradas nas Equações 2.3 a 2.10. O radical  $\text{HO}^\cdot$  é a mais importante espécie formada durante a decomposição do ozônio. Então, o ozônio pode reagir em meio aquoso diretamente com o substrato, como ozônio molecular, ou indiretamente, via radical (intermediários) formados durante a decomposição do mesmo em meio aquoso. Portanto, dependendo do comportamento do ozônio em meio aquoso, a seletividade do ozônio pode ser alta (reação direta) ou baixa (reação indireta).

Os radicais  $\text{HO}^\cdot$  não são seletivos e possuem um alto potencial de oxidação, assim estas espécies são altamente reativas e muito mais efetivas na oxidação do que o próprio ozônio [13].

Existem na literatura [2, 14-16] vários relatos do uso do ozônio como potente agente oxidante na degradação de compostos orgânicos. Dalmázio e colaboradores [17], por exemplo, relataram a oxidação da tetraciclina pelo ozônio com uma taxa de degradação de aproximadamente 95 %.

### 2.3.2 - Processo Fenton

Há mais de um século, a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foi relatada por Fenton. Quarenta anos após a primeira observação do que seria a chamada “reação de Fenton” (Equação 2.11), foi proposto que o radical hidroxila é a espécie oxidante neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos [6, 10].

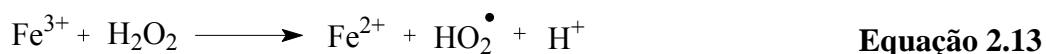


Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon  $\text{Fe}^{2+}$  como na Equação 2.12 [6].



Várias aplicações dos processos Fenton e foto-Fenton são descritos por Nogueira e colaboradores [6, 10].

Apesar da maior velocidade de reação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a utilização de  $\text{Fe}^{3+}$  pode ser mais conveniente, pois neste estado de oxidação o ferro é mais abundante e tem menor custo. A decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por  $\text{Fe}^{3+}$  gera a espécie reduzida  $\text{Fe}^{2+}$ , que também reage com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e o radical hidroperoxila (Equação 2.13). O íon  $\text{Fe}^{3+}$  também pode ser reduzido por esse radical (Equação 2.14), gerando radical  $\cdot\text{OH}$  pela reação de Fenton [10].



Uma desvantagem na utilização do sistema Fenton homogêneo é o pH, que influencia a extensão da oxidação, sendo o pH ótimo de operação próximo de 3, pois o  $\text{Fe}^{3+}$  é solúvel em água abaixo desse valor. Assim, antes desse sistema ser descartado, são realizadas neutralizações com uma base, como NaOH, levando à formação de grandes quantidades de resíduo, que também deverão ser descartados.

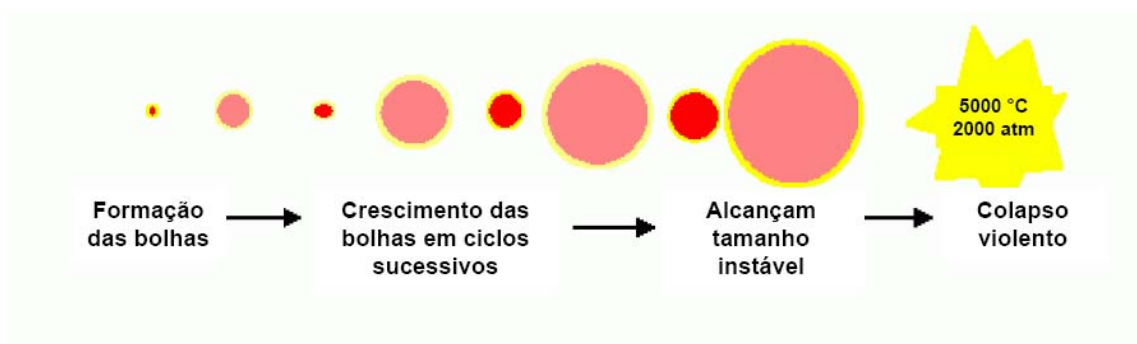
Tendo em vista a desvantagem apresentada pelo sistema Fenton homogêneo, estudos têm investigado diferentes compostos sólidos de ferro para substituir íons ferro solúveis. Os sistemas Fenton heterogêneo mostram várias vantagens com relação ao homogêneo clássico, como operação em pH neutro, não necessitando das etapas de acidificação e posterior neutralização, evitando a geração de resíduos, além do sistema poder ser reciclado/regenerado [6]. Exemplos desses estudos são relatados por Oliveira em 2003 [18], no qual se utilizou óxidos de ferro tipo  $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (em que  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) e por Costa [19] em 2008, o qual fez uso de compósitos  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$  na presença de um oxidante, como  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ou  $\text{O}_2$ , na degradação de contaminantes orgânicos em efluentes aquosos. Destacam-se, ainda, os trabalhos efetuados por Moura [20], que desenvolveu um compósito à base de magnetita para efetuar a descoloração do corante azul de metileno em meio aquoso, e Urzedo [21], que utilizou um compósito à base de magnetita e hematita para promover a degradação dos pesticidas thiamethoxam e imidacloprid em meio aquoso. Além destes exemplos, Shappell e colaboradores [22] desenvolveram um ligante contendo ferro em sua estrutura (ferro-tetramidomacrocíclico) que, juntamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , degradaram rapidamente soluções de hormônios reprodutivos ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) encontrados em efluentes provenientes das estações de tratamento de esgotos [22].



### 2.3.3 - Energia Ultrassônica

A descoberta do ultrassom ocorreu em 1880 por Curie estudando o efeito piezoeletrico. Thornycroft e Barnaby, em 1894, observaram que na propulsão de mísseis lançados por destróieres uma fonte de vibração era gerada causando implosão de bolhas e/ou cavidades na água. Essa vibração ficou conhecida como cavitação [23].

O princípio do ultrassom pode ser dividido em três etapas [23]: 1) nucleação (formação das bolhas microscópicas); 2) crescimento das bolhas; e 3) implosão (colapso) das bolhas. O Esquema 2.2 representa essas etapas.



**Esquema 2.2** - Princípio do ultrassom [23]

O colapso dessas bolhas gera condições extremas como altas temperaturas e pressões, levando à dissociação da água e à produção de espécies radicalares tais como  $H^{\bullet}$ ,  $HO^{\bullet}$  e  $HOO^{\bullet}$ . Estes radicais podem, então, se recombinar ou reagir com outras espécies químicas presentes no meio [23].

Devido a essas características, o ultrassom é empregado em várias aplicações. Na indústria é usado para limpeza de materiais, solda de plásticos, processos químicos, preparação de emulsão e suspensão, degaseificação de solventes e avaliação não-destrutiva em materiais, isto é, a obtenção de informações sobre defeitos, fraturas, aglomerados, inclusão e anisotropia; em hospitais para análise de imagem e estimulação do calo ósseo [23].

Em 2006 Wang e colaboradores [24] empregaram a energia ultrasônica na presença da fase anatase de  $TiO_2$  para degradação do pesticida metil-paration e do alaranjado de metila obtendo a mineralização dos mesmos após a otimização do sistema.

Em outro trabalho desenvolvido por Suri e colaboradores [25], em 2007, a energia ultrasônica foi empregada na destruição de estrogênios em solução aquosa

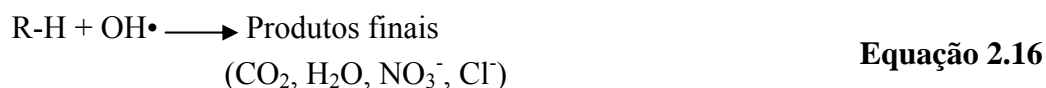
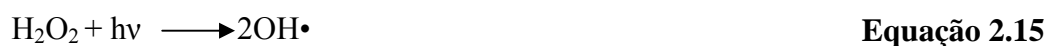
obtendo-se 80 a 90 % de destruição do hormônio, dependendo da potência empregada no ultrassom [25].

### 2.3.4 - Sistema UV e UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A potencialidade da radiação ultravioleta tem sido avaliada extensamente na remediação de ambientes contaminados, principalmente visando a sua desinfecção. Em função da elevada eficiência da radiação UV na destruição de microorganismos, muitos equipamentos fundamentados na utilização de lâmpadas a vapor de mercúrio foram comercializados, principalmente para servirem de alternativa à desinfecção química [26-27]. O sistema de radiação ultravioleta tem sido muito usado como desinfetante em hospitais, clínicas, laboratórios e indústrias alimentícias, farmacêuticas, cosméticas, de laticínios e outras [27].

Na fotólise direta, moléculas orgânicas podem absorver fótons de radiação ultravioleta, gerando espécies eletronicamente excitadas que podem transferir elétrons para aceptores presentes no meio, formando radicais livres. Estas espécies radicalares podem reagir com oxigênio molecular gerando radicais peroxi que tendem a se decompor naturalmente, formando intermediários parcialmente oxidados [26-27].

Um método direto para geração de OH• é a fotoclivagem do peróxido de hidrogênio por meio de irradiação UV. O processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode levar à degradação completa e à conversão a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e sais inorgânicos da maioria dos contaminantes orgânicos. A fotólise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pela radiação UV gera dois radicais hidroxila (Equação 2.15), que agem degradando a matéria orgânica e formando compostos mais simples (Equação 2.16). Quando o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> está em excesso pode ocorrer uma reação paralela, que diminui a razão de degradação da matéria orgânica (Equação 2.17). Isso ocorre porque o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em excesso age capturando radicais hidroxilas [26-27].



## 2.4 – Processos Redutivos/Oxidativos Utilizando Metais de Valência Zero

A implementação de tecnologias que visem a mineralização de compostos orgânicos persistentes utilizando a degradação redutiva com metais de valência zero é outra fonte de estudos que tem sido empregada no tratamento de águas contaminadas com micro-poluentes orgânicos. Alguns compostos com centros deficientes de elétrons, tais como compostos halogenados e/ou nitrogenados, que reagem lentamente com radicais hidroxila são facilmente degradados pelos processos redutivos. Vários metais têm sido utilizados para estes fins, tais como  $Zn^0$ ,  $Sn^0$ ,  $Mg^0$ , entretanto o ferro metálico tem merecido destaque. Souza e Zamora em 2005 [28] estudaram a degradação redutiva de corantes azo, utilizando esponja de aço como fonte de ferro metálico e obtiveram resultados promissores quanto à descoloração dos corantes estudados. A redução de alguns pesticidas (benomyl, picloram e dicamba) foi estudada por Ghauch em 2001 [29] utilizando-se ferro metálico em um reator cônico, no qual foram obtidas elevadas taxas de degradação em poucos minutos de reação. Alguns metais e seus respectivos potenciais de redução são citados na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1** - Potenciais de redução de alguns metais mais comuns

Semi-reação de redução	Potencial de redução (V)
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0,41
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,44
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0,74
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,76
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1,18
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1,66
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2,37

Observa-se que o ferro apresenta um potencial de redução suficiente para promover a oxidação de inúmeras substâncias de interesse, tais como corantes alimentícios e têxteis [30], compostos orgânicos clorados [31], pesticidas [29], entre outros. Este elevado potencial de redução mostra que o  $Fe^0$  é um agente redutor relativamente forte frente a uma série de substâncias, tais como íons hidrogênio,

carbonatos, sulfatos, nitratos e oxigênio e muitos compostos orgânicos (principalmente organoclorados e nitroaromáticos) [32]. Assim a corrosão do ferro zero é um processo eletroquímico no qual a oxidação do  $\text{Fe}^0$  a  $\text{Fe}^{+2}$  é uma semi-reação anódica. Paralelamente, a reação catódica associada varia de acordo com a reatividade das espécies aceptoras de elétrons presentes no meio [32].

Em meio aquoso puramente anóxico, os aceptores são  $\text{H}^+$  e  $\text{H}_2\text{O}$  cujas reduções produzem  $\text{H}_2$  e  $\text{OH}^-$ , respectivamente. O processo global de corrosão do  $\text{Fe}^0$  em um sistema anaeróbico é descrito pelas Equações 2.18 e 2.19.



A semi-reação catódica sob condições aeróbicas envolve o  $\text{O}_2$  como acceptor de elétrons. Neste caso, a reação com ferro produzirá somente  $\text{OH}^-$  (e não  $\text{H}_2$ ) (Equação 2.20) [32].



Além disso, o ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, representando 6,2% da mesma [33]. Ele tem apresentado elevada efetividade na degradação de contaminantes ambientais, além de apresentar baixo custo e baixa toxicidade nas condições utilizadas [34]. O  $\text{Fe}^0$  tem sido capaz de promover a degradação de um grande número de moléculas alvo, via a redução de seus grupos funcionais e por isso tem ganhado popularidade como um tratamento opcional para a degradação de compostos químicos antropogênicos. Por exemplo, a literatura cita a utilização do  $\text{Fe}^0$  na declorinação de pesticidas, na degradação redutiva do tetracloreto, nitrobenzenos e corantes do grupo azo [29, 35-36].

Apesar da maioria dos estudos de degradação de moléculas orgânicas por  $\text{Fe}^0$  focarem em mecanismos redutivos, partículas de  $\text{Fe}^0$  também podem ser usadas para iniciar reações oxidativas. No trabalho de Joo et al. [37], os pesquisadores verificaram a formação de radicais hidroxila, via reação direta de  $\text{Fe}^0$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equações 2.21 e 2.22), em meio ácido, via um mecanismo tipo Fenton:



A ocorrência de processos Fenton em sistemas que contêm ferro metálico e peróxido de hidrogênio tem sido reportada com excelentes resultados na degradação de substratos resistentes como metil-terbutil-éter [38], trinitrotolueno e bifenilas policloradas e corantes têxteis [39].

## 2.5 – Processos Eletroquímicos e Fotoeletroquímicos na degradação de contaminantes orgânicos.

Os processos eletroquímicos se caracterizam pela geração “*in situ*” de espécies oxidantes sem a necessidade de adição de substâncias químicas, o que vem a ser uma das principais vantagens desse processo [40-42].

Uma célula eletroquímica é definida como o conjunto de três eletrodos (trabalho, referência e auxiliar) mergulhados em uma solução de um eletrólito, entre os quais existe uma diferença de potencial. Quando esta diferença de potencial refere-se a um potencial aplicado, ou uma corrente aplicada, tem-se uma célula eletrolítica. Os elétrons, dependendo do meio, desencadeiam uma série de reações gerando, neste caso, espécies altamente oxidantes.

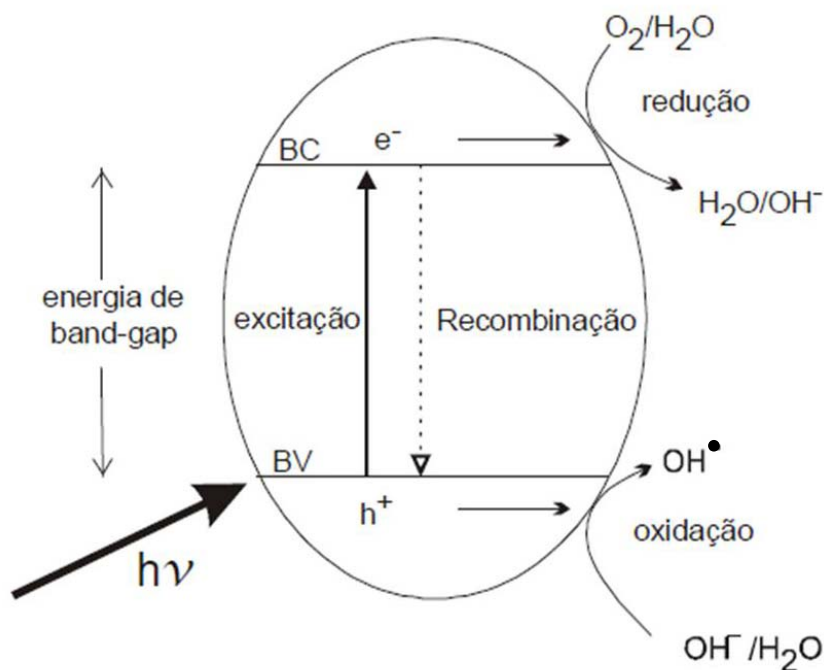
Destaca-se ainda como vantagens o fato do método ser econômico no preparo de eletrodos, o eletrodo/catalisador é imobilizado, o que reduz a necessidade de separar catalisador da mistura reacional, variáveis como potencial e corrente são facilmente controlados, facilitando o processo de automação do sistema e, por fim o processo é facilmente adaptado para uso em sistemas em fluxo [15, 43-51].

Do ponto de vista eletroquímico, a escolha do material na confecção do eletrodo é de fundamental importância. Dentro deste contexto, o anodo dimensionalmente estável (dimensionally stable anodo, DSA®), tem sido amplamente estudado em oxidações de compostos orgânicos. Um dos materiais mais comuns para este tipo de anodo é  $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ , que apresenta longo tempo de vida, sem a necessidade de regeneração (contrariamente ao que acontece com os eletrodos de platina, por exemplo) [50].

Estes eletrodos podem ser classificados em ativos e não-ativos, dependendo da estrutura química. Nos ativos, a oxidação das espécies orgânicas ocorre via formação de metais de altos estados de oxidação ( $\text{MO}_{x+1}$ ); sempre que isto acontece há uma oxidação seletiva ( $\text{RuO}_2$  ou  $\text{IrO}_2$ ). Os eletrodos não-ativos não apresentam altos estados de oxidação e as espécies orgânicas são diretamente oxidadas por adsorção de radicais hidroxila; isto geralmente resulta na completa mineralização das moléculas orgânicas (ex:  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{PbO}_2$ ) [50]. Outro importante fator quando se emprega um processo eletroquímico é a condutividade do sistema que deverá ser controlada. Quanto maior a condutividade, menor a resistência, melhor a eficiência do processo. Para isso, é comum a adição de sais (chamados eletrólitos suporte) que garantem esta alta condutividade, como por exemplo o  $\text{NaCl}$  ou o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [41, 50]. Na presença do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pode ocorrer a formação da espécie  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , agente oxidante mais forte do que o radical hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ) [49].

Nos processos eletroquímicos, os poluentes podem ser oxidados diretamente, sendo adsorvidos na superfície do eletrodo e destruídos por transferências de elétrons, ou indiretamente, em que ocorre a produção “*in situ*” de espécies altamente oxidantes (como  $\text{Cl}_2/\text{OCl}^-$  produzidos no eletrodo quando a presença de  $\text{NaCl}$  como eletrólito suporte) [47].

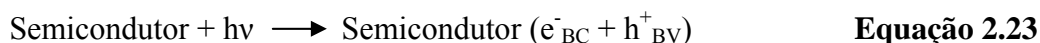
Existem processos que são fotoassistidos, no qual muitos semi-condutores como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CdS}$  e  $\text{ZnS}$ , têm sido investigados com relação às propriedades catalíticas e degradação fotocatalítica de contaminantes ambientais. Entre os semicondutores,  $\text{TiO}_2$  é o mais utilizado devido às várias características favoráveis: estabilidade fotoquímica, potencial da banda de valência adequado para catalisar reações redox, baixo custo, estabilidade química numa ampla faixa de pH, insolubilidade em água, possibilidade de imobilização sobre sólidos, não apresenta problemas ambientais, promove a formação de radicais hidroxilas ( $\text{OH}\cdot$ ), que é um agente altamente oxidante ( $E = +2,72 \text{ V}$ ), durante a sua interação com a radiação UV, através da adsorção das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{OH}^-$  [49, 52]. Num eletrodo do tipo DSA®,  $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ , este fenômeno ocorre em conjunto com o mecanismo de degradação eletroquímica nos sítios de  $\text{RuO}_2$  [49]. O mecanismo da fotoativação do semicondutor é ilustrado no Esquema 2.3 [53].



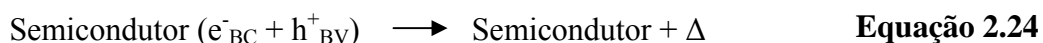
**Esquema 2.3** - Mecanismo da fotoativação do semicondutor [56]

O princípio da fotocatalise envolve a formação de semicondutor, onde as reações fotocatalíticas redox se processam segundo as seguintes etapas [53]:

- excitação com a luz de energia maior que o “band gap” do semicondutor;
- geração de pares de elétrons (BV)/lacunas/(BC) ( $e^-/h^+$ ) (Equação 2.23);
- reações redox entre espécies adsorvidas e cargas fotogeradas; e
- dessorção dos produtos da reação redox com a consequente regeneração do semi-condutor para reiniciar o processo (Equações 2.24).

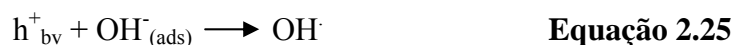


Os elétrons e as lacunas podem sofrer recombinação interna ou participar de reações de oxirredução. A recombinação interna ocorre com a liberação de calor (Equações 2.24).



Nas reações que ocorrem nos processos fotocatalíticos, na superfície do eletrodo podem-se observar a formação de radicais hidroxilas pelas lacunas ( $h^+$ ) geradas na

banda de valência no deslocamento dos elétrons para a banda de condução (Equações 2.25 e 2.26):



ou



Os elétrons da banda de condução reagem com o oxigênio ou água na superfície do eletrodo, reduzindo os mesmos (Equações 2.27 e 2.28):



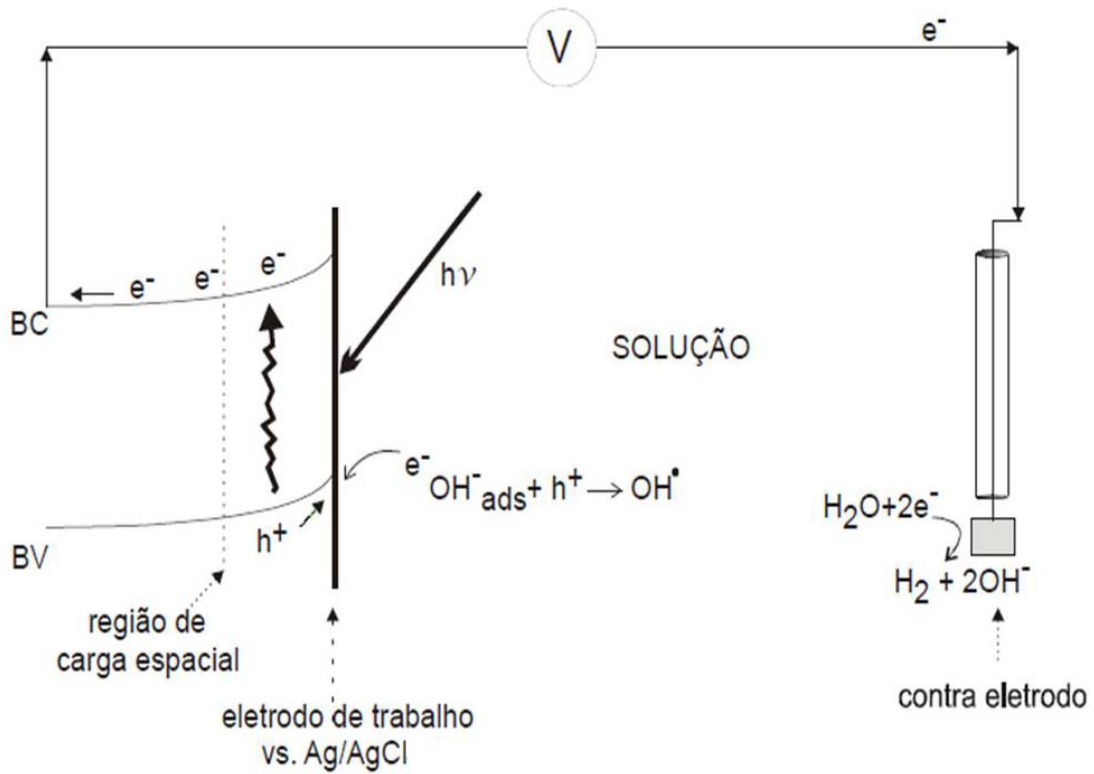
ou



A eficiência do processo fotocatalítico também pode ser aumentada quando for combinada com a aplicação de potencial positivo fixo sob iluminação UV, uma vez retardada a recombinação de cargas no semicondutor, aumentando assim o tempo de vida do par  $e^-/h^+$ . Adicionalmente, se for realizada a adição de pequenas quantidades controladas de impurezas metálicas no semicondutor (dopagem) existe a possibilidade de aumentar a velocidade de transferência de carga aumentando a eficiência do processo [53].

Assim, a fotoeletrocatalise do composto orgânico pode ocorrer na superfície do eletrodo de  $TiO_2$  (anodo), iluminado e mantido sob um potencial positivo constante. Neste caso, a água adsorvida sobre a superfície do  $TiO_2$  doa elétrons às lacunas vazias sobre o fotocatalisador, gerando radicais hidroxilas, que oxidam o composto orgânico. O oxigênio dissolvido, ou a água, podem ser aceptores de elétrons, estes que são conduzidos da banda de condução até o eletrodo (catodo) neste sistema. Uma representação esquemática é mostrada no Esquema 2.4.





Esquema 2.4 - Esquema da fotoativação em um sistema fotoeletroquímico [53]

## 2.6 - Espectrofotometria de Absorção Molecular na região do Ultravioleta-Visível (EAM UV-Vis)

A espectrofotometria é um processo de medida que, basicamente, emprega as propriedades dos átomos e moléculas de absorver e/ou emitir energia eletromagnética em uma das regiões do espectro eletromagnético, que é apresentado na Figura 2.2.

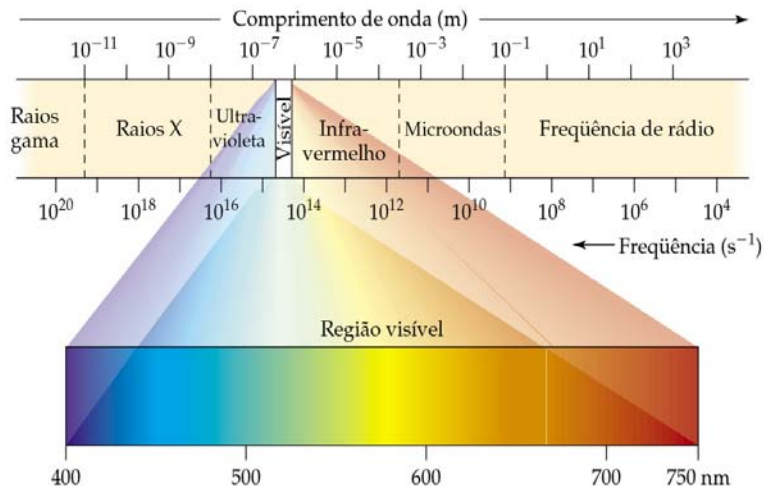
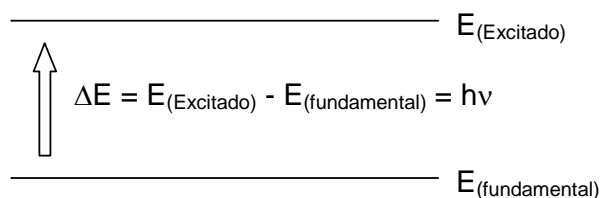


Figura 2.2 - Espectro eletromagnético

A porção do espectro eletromagnético compreendida entre 400 e 750 nm é denominada região do visível. Esta região é utilizada com frequência na determinação de inúmeras substâncias que formam soluções coloridas. Já a região do ultravioleta estende-se de 200 a 400 nm. Muitos compostos absorvem radiação nesta região do espectro. A espectrofotometria na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) é uma técnica analítica que se baseia na absorção da radiação nesta faixa de energia por substâncias que possuem elétrons excitáveis como, por exemplo, alquenos, aromáticos, etc. Os fundamentos desta técnica são descritos por Frost e colaboradores [54].

A EAM UV-Vis é uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função de sua robustez, custo relativamente baixo e do grande número de aplicações desenvolvidas [55]. O princípio desta técnica se baseia na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Assim, quando a radiação eletromagnética contínua passa através de um material transparente, uma parte dessa radiação pode ser absorvida. Como resultado da absorção de energia, os átomos ou moléculas passam de um estado de baixa energia (estado fundamental) para um estado de energia mais alta (estado excitado). A Figura 2.3 mostra esse processo de excitação, que é quantizado. A radiação eletromagnética que é absorvida tem energia exatamente igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental.



**Figura 2.3** - Ilustração do processo de excitação de um elétron através de radiação eletromagnética [55]

Na EAM UV-Vis as transições que resultam na absorção da radiação eletromagnética nesta região do espectro são transições entre níveis de energia eletrônicos. Quando uma molécula absorve energia, um elétron é promovido de um orbital ocupado para um orbital não ocupado de maior energia potencial. Geralmente, a transição mais provável ocorre do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO – highest occupied molecular orbital) para o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital) [56].

A técnica EAM UV-Vis é fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se:  $A = \log(I_0/I) = \epsilon bc$ , onde  $A$  é a absorvância,  $I_0$  é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra e  $I$  é a intensidade da radiação que emerge da amostra. A absorvidade molar ( $\epsilon$ ) é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente. O termo  $c$  é a concentração da espécie absorvente e  $b$ , a distância percorrida pelo feixe através da amostra [56]. A relação  $A = \epsilon bc$  indica que a quantidade de absorção por uma amostra, em determinado comprimento de onda, depende de sua concentração. Essa relação é geralmente linear sobre a faixa de concentração adequada para análise. Para determinar a concentração de amostras desconhecidas, deverá ser construída uma curva de calibração usando soluções com concentrações conhecidas. Neste caso, deverá ser selecionado o comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ). Assim, o valor de absorvância da amostra é lido no espectrofotômetro e a sua concentração é obtida na curva de calibração através do ponto de intersecção com o eixo das abscissas [57].

A EAM-UV-Vis pode ser usada na elucidação da estrutura das moléculas orgânicas, embora seu principal emprego em química analítica esteja relacionado com a determinação da concentração de analitos em uma amostra desconhecida. Em 2010 Pavanelli [58] monitorou a degradação de corantes alimentícios através de processos redutivos e oxidativos utilizando EAM-UV-Vis revelando que todos os processos utilizados foram muito eficientes na degradação dos corantes estudados, sendo observadas taxas de degradação bem próximas de 100% na maioria dos casos e superiores a 90% em todos eles.

## **2.7 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - “High Performance Liquid Chromatography” (HPLC)**

A cromatografia líquida pode ser conceituada como um método físico-químico de separação, no qual os constituintes da amostra a serem separados são particionados entre duas fases, uma estacionária, geralmente de grande área, e outra um fluido que percola através da primeira [59]. Esta é uma técnica versátil e com grande faixa de

aplicação, já que diferentes combinações entre as fases móvel e estacionária podem ser feitas. Desse modo, na Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC – High Performace Liquid Chromatography) a fase móvel é um líquido bombeado com elevada pressão e a fase estacionária é um sólido (p. ex: octadecilsilano – C18). Os fundamentos e o desenvolvimento de métodos para o uso desta técnica são citados por Snyder e colaboradores [60].

A cromatografia líquida de alta eficiência é um dos métodos analíticos mais utilizados para fins qualitativos e quantitativos devido à sua adaptabilidade para determinações quantitativas com boa sensibilidade e resolução, possibilidade de separar espécies não voláteis e termicamente instáveis. Além disso, é possível o monitoramento contínuo do eluente, análises reprodutíveis com a mesma coluna e automação do procedimento analítico e do manuseio dos dados. Suas aplicações se estendem à indústria farmacêutica, a determinações ambientais e a muitos outros campos da ciência, como o da medicina [61].

A técnica de HPLC é aplicada em separações e análises quantitativas de um grande número de compostos orgânicos presentes em vários tipos de amostras, de forma rápida, com alta resolução, eficiência e sensibilidade. As forças físicas e químicas que atuam entre os analitos e as duas fases são responsáveis pela retenção destes sobre a coluna cromatográfica. A diferença na magnitude dessas forças é responsável pela resolução e, portanto, pela separação dos analitos. As forças que agem sobre as moléculas são de cinco tipos: forças de dispersão de London ou forças de Van der Waals, interações de dipolo induzido, ligações de hidrogênio, interações dielétricas e interações eletrostáticas e colombianas.

A cromatografia líquida tem várias vantagens para análise de compostos orgânicos em água. Uma delas é que os compostos voláteis representam uma pequena fração de compostos orgânicos contidos em água e esgotos. A maior parte estão presentes como compostos não voláteis, que podem ser diretamente analisados pela cromatografia líquida e não pela gasosa. Isto é especialmente verdadeiro para esgotos, os quais contêm muito material húmico e compostos orgânicos polares, tais como carboidratos [8].

## 2.8 - Análise de Carbono Orgânico Total

A análise de carbono orgânico total (TOC) baseia-se na determinação de CO<sub>2</sub> produzido pela degradação da matéria orgânica presente na amostra, por um sistema oxidativo. O detector de CO<sub>2</sub> mais frequentemente usado é o de infravermelho (IV), mas outros têm sido empregados (condutivímetro, eletrodo de CO<sub>2</sub>, etc). A descrição desta técnica e da sua importância em análises ambientais é encontrada nas revisões feitas por Visco e colaboradores [62] e por Bisutti e colaboradores [63].

A importância desta análise se caracteriza pela determinação da taxa de mineralização (transformação dos produtos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) de um processo de degradação aplicado em moléculas orgânicas.

## 2.9 - Espectrometria de Massas – “Mass Spectrometry” (MS)

A espectrometria de massas (“Mass Spectrometry”) é uma poderosa ferramenta que foi usada, no princípio, para determinação de massas atômicas sendo empregada, na atualidade, na busca de informações sobre a estrutura de compostos orgânicos, na análise de misturas orgânicas complexas, na análise elementar e na determinação da composição isotópica dos elementos. Esta técnica fornece informações para profissionais de diversas áreas como químicos, biólogos, farmacêuticos, físicos, astrônomos, entre outros [64].

### 2.9.1 - Introdução da amostra e técnicas de ionização

As amostras podem ser introduzidas em um espectrômetro de massas de várias maneiras, sendo que a infusão direta e a infusão através de uma coluna capilar são as mais comuns. A infusão capilar pode introduzir pequenas quantidades da amostra no espectrômetro de massas sem destruir o vácuo. Esta técnica geralmente está acoplada a outras técnicas de separação incluindo a cromatografia líquida (*liquid chromatography* - LC) e cromatografia gasosa (*gas chromatography* – GC), que primeiramente separam os componentes de uma mistura para posterior análise.

Existem várias técnicas de ionização, e isso se deve à grande variedade de amostras e espécies de interesse. Amostras sólidas, líquidas ou gasosas, contendo espécies voláteis ou não e com interesses que englobam desde a análise elementar até a

determinação da composição de proteínas, requerem diferentes processos de ionização. Algumas das principais técnicas de ionização e os respectivos agentes ionizantes são mostradas no Quadro 2.1.

**Quadro 2.1** - Principais técnicas de ionização

<b>Técnica de ionização</b>	<b>Agente ionizante</b>
Impacto de Elétrons (EI)	Elétrons energéticos
Ionização Química (CI)	Íons de um gás reagente
Ionização por Campo Elétrico (FI)	Eletrodo com alto potencial elétrico
Luz Síncrotron	Fótons
Ionização por Electrospray (ESI)	Campo elétrico intenso
Dessorção por Campo Elétrico (FD)	Eletrodo com potencial elétrico alto
Ionização/Dessorção por Laser, Assistido por uma Matriz (MALDI)	Feixe de laser (UV)
Dessorção de Plasma (PD)	Fragmentsos de fissão do $^{252}\text{Cf}$ (MeV)
Bombardeamento por Átomos Rápidos (FAB)	Feixe de átomos energéticos ( $\gg$ 5 KeV)
Emissão de Íons Secundários (SIMS)	Feixe de íons energéticos (5-15 KeV)
Ionização Térmica - Thermospray (TS)	Temperatura alta
Impacto de Íons Pesados (HIMS)	Feixe de íons de aceleradores (MeV)

As formas de ionização que tiveram maior sucesso, e por isso são as mais empregadas no acoplamento GC-MS, são impacto eletrônico (EI) e a ionização química (CI). Essas formas de ionização operam em baixas pressões (vácuo). Dentre as duas, o impacto por elétrons é, de longe, a mais popular, uma vez que usualmente fornece um grande número de íons os quais permitem a identificação da substância em estudo.

As fontes de ionização, inicialmente investigadas para o acoplamento LC-MS, foram baseadas no impacto eletrônico (EI) e na ionização química (CI), empregadas com sucesso no acoplamento GC-MS. Entretanto, devido a diferentes características existentes entre as fases móveis empregadas nas duas técnicas de separação (GC e HPLC) este acoplamento mostrou-se inadequado para análise de compostos em baixas concentrações, além de não apresentarem robustez necessária. Após esforços, novas fontes de ionização foram desenvolvidas tendo como características: facilitar a

transferência da amostra que sai da coluna para a fase gasosa (interface coluna - MS) e a ionização da amostra. As fontes que mostraram melhor desempenho no acoplamento LC-MS produzem a ionização em pressão atmosférica (API, Atmospheric Pressure Ionization) ao invés de vácuo, como em EI e CI. As formas de ionização mais utilizadas são: Ionização Química à Pressão Atmosférica (*APCI, Atmospheric Pressure Chemical Ionization*), Ionização por Fótons à Pressão Atmosférica (*APPI, Atmospheric Pressure Photon Ionization*) e Electrospray (*ESI, Electrospray Ionization*).

Dentre as técnicas de ionização citadas anteriormente, a ionização por *electrospray* destaca-se como uma alternativa para geração de íons a partir de espécies pouco voláteis presentes em fase líquida. A sua primeira utilização foi em 1968 quando Dole sugeriu como um possível modo de ionização para a espectrometria de massas, mas, infelizmente, seus experimentos não foram convincentes, pois estes visavam a análise de espécies poliméricas, como o poliestireno, que não estão ionizadas em solução [65]. Em 1984, Yamashita e Fenn, demonstraram a aplicabilidade da fonte de *electrospray* como um método de ionização branda.

Embora seja normalmente considerada como uma fonte de ionização, o *electrospray* é, na realidade, um processo de transferência de íons pré-existentes em solução para a fase gasosa. Pode-se dizer que a efetiva ionização (transformação de uma espécie neutra em um íon) é um efeito secundário [65].

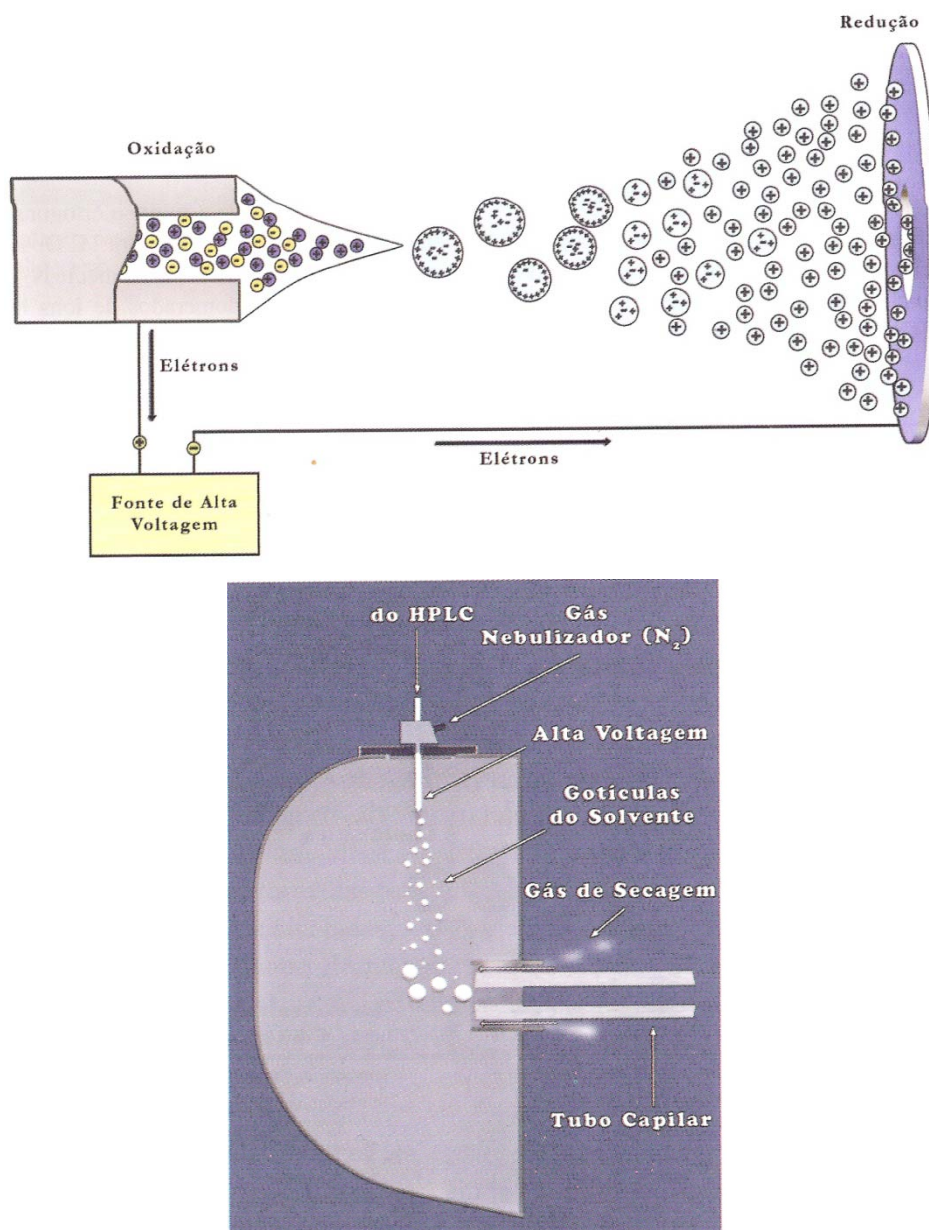
Métodos de ionização anteriores ao *electrospray*, no qual os íons são transferidos da fase líquida para a fase gasosa, tal como bombardeamento de átomos rápidos (FAB) ou dessorção por plasma, provocam não só a dessolvatação dos íons, mas, muitas vezes, sua fragmentação e formação de íons a partir de moléculas neutras. Isto se deve ao fato de que, nestas técnicas, uma grande quantidade de energia é fornecida de forma focalizada e em um curto período de tempo [65].

Durante a ionização por *electrospray*, três tipos de íons podem ser gerados: íons moleculares, moléculas protonadas/desprotonadas (íons *quasi*-moleculares) e moléculas cationizadas ou anionizadas. A extensão com a qual cada um destes íons é formado pode ser compreendida em termos do balanço entre três processos essencialmente distintos, que ocorrem no interior do capilar: reações redox (oxidação/redução), que produzem íons moleculares ( $M^+$ ) ou ( $M^-$ ); reações ácido/base (protonação/desprotonação), que resultam na formação de moléculas protonadas  $[M+H]^+$  ou desprotonadas  $[M-H]^-$  e, coordenação com cátions (geralmente os da família 1A) ou ânions (principalmente cloretos), que leva à formação de moléculas cationizadas

( $[M+Na]^+$ ,  $[M+K]^+$ ), ou anionizadas ( $[M+Cl]^-$ ), etc [66]. Embora a protonação e a desprotonação de uma substância sejam processos que ocorrem simultaneamente dentro do capilar, a extensão dos mesmos depende, dentre outros parâmetros, da estrutura da substância e do solvente. Substâncias que apresentam grupamentos básicos, principalmente aminas, amidas e ésteres, normalmente são analisadas no modo positivo, dada a relativa facilidade com que as mesmas são protonadas. Por outro lado, substâncias contendo funções ácidas, tais como ácidos carboxílicos e fenóis, são mais facilmente desprotonadas e, conseqüentemente, são analisadas no modo negativo [66].

Uma representação esquemática do ESI é apresentada na Figura 2.4. Esta técnica se baseia na formação de um “spray” eletrostático, a partir do qual são geradas pequenas gotas carregadas e destas são liberados os íons. Quando o potencial elétrico aplicado no capilar metálico (kV) promove a migração de cargas para a interface capilar/solução, formando uma dupla camada elétrica. Este processo resulta na formação de gotas com superfícies carregadas. A evaporação do solvente, devido à ação do gás nebulizador, diminui o tamanho destas gotas e, conseqüentemente, aumenta a repulsão eletrostática entre as cargas formais que existem em suas superfícies. A tensão superficial das gotas vai se tornando cada vez menor até ocorrer o fenômeno de “explosão coulômbica” das mesmas, que resulta na formação de gotas menores, com posterior liberação dos íons. Forma-se, assim, um “spray” de partículas carregadas, ou seja, uma corrente eletrolítica [66]. A medida que a densidade de carga aumenta na gota, o campo elétrico formado entre o capilar e o contra-eletródo aumenta provocando a deformação da gota. A gota ganha a forma de um cone que é denominado de cone de Taylor [65].

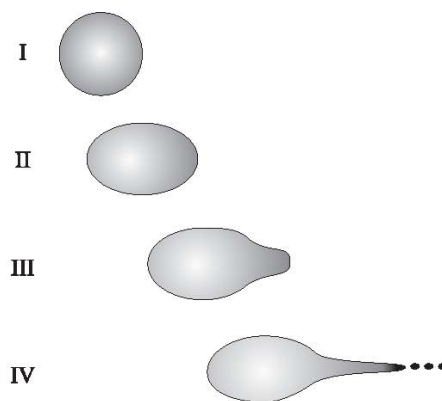




**Figura 2.4** – Interface do tipo *electrospray* utilizada para o acoplamento LC-MS. Destaque para a formação dos íons no processo que são conduzidos para o anteparo pelo campo elétrico aplicado [67]

Essa gota na forma de cone permanece “presa” ao capilar até o momento em que a densidade de carga na superfície da gota e o aumento da repulsão entre os íons vençam a tensão superficial do líquido, ocorrendo então à liberação de pequenas gotas com alta densidade de carga (Figura 2.5). A frequência deste processo depende da magnitude do campo elétrico, da tensão superficial do solvente e da condutividade da solução. Depois da liberação das gotas com alta densidade de carga do cone de Taylor, estas passam pela região entre a ponta do capilar e o contra eletrodo e vão sofrendo

dessolvatação. A evaporação do solvente é favorecida pela energia térmica do ambiente e pelo auxílio de um gás secante, normalmente nitrogênio. Durante o processo de dessolvatação, a densidade de carga aumenta até um ponto em que as forças de repulsão vençam a tensão superficial e gotículas são liberadas pela fissão da gota inicial [65].

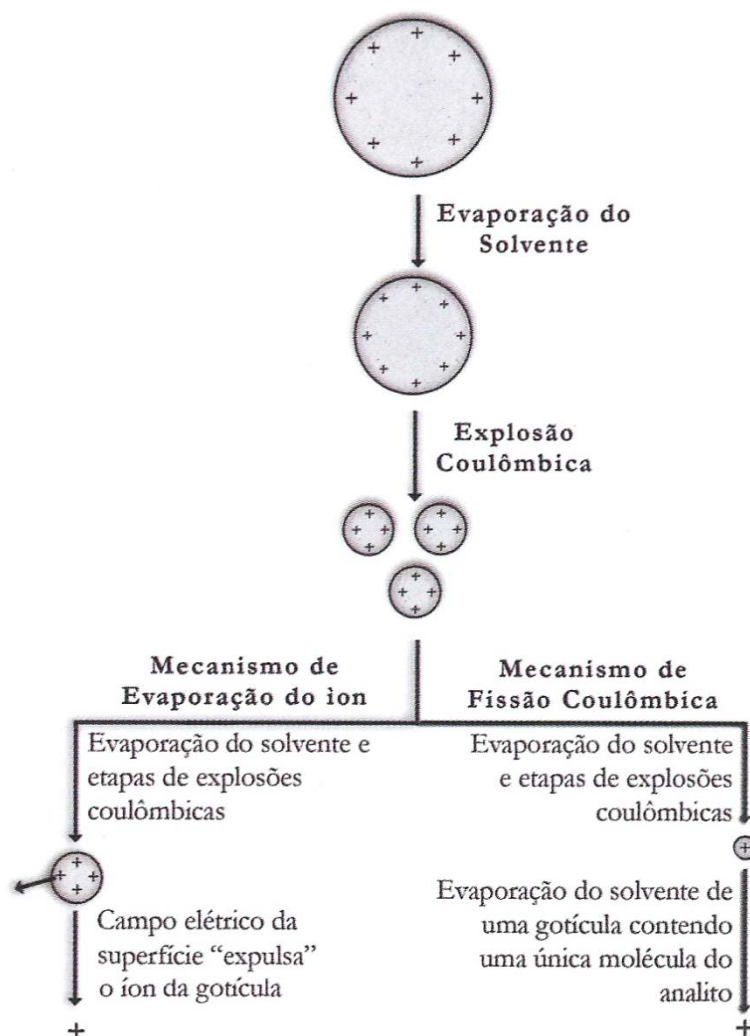


**Figura 2.5** - Deformação e fissão de uma gota com excesso de carga [65]

O estágio I é considerado o aspecto de uma gota com excesso de carga que acabou de ser introduzida em uma região sob campo elétrico. No estágio II, observa-se que a gota começa a sofrer deformação e o excesso de carga, que estava uniformemente distribuído sobre sua superfície, agora começa a concentrar-se na direção determinada pelo campo elétrico. O estágio III mostra que, embora a maior parte do corpo da gota permaneça intacta, há uma deformação significativa da região de maior densidade de carga. Esta deformação acentua-se até o momento em que ocorre a projeção das gotículas (IV), as quais devem, de fato, possuir maior densidade de carga que a gota mãe [65].

Como descrito anteriormente, o processo de dessolvatação é bem conhecido, entretanto, não se sabe exatamente como o íon é gerado em fase gasosa. Existem dois diferentes mecanismos que foram propostos para a formação dos íons na fase gasosa. O primeiro mecanismo, proposto por Dole em 1968, depende da formação de gotas extremamente pequenas, com raio de aproximadamente 1 nm, e que contenham somente um íon. A evaporação do solvente converterá esta gota em um íon na fase gasosa. Esse mecanismo foi denominado modelo da carga residual (CRM) (Figura 2.6). O outro mecanismo foi proposto por Thomson e Iribarne – modelo da evaporação do íon (IEM) - e sugere que a emissão dos íons ocorre diretamente de gotas muito pequenas e altamente carregadas. Para começar a ocorrer este processo, a gota deve ter um raio de 8

nm e 70 cargas aproximadamente. Nestas condições, a gota não sofre ruptura, mas pode emitir íons para a fase gasosa (Figura 2.6) [65, 67].



**Figura 2.6** – Mecanismo da evaporação do íon e da fissão coulômbica [67]

A principal vantagem do *electrospray* sobre estas outras técnicas é que a dessolvatação ocorre gradualmente em temperaturas relativamente baixas (tipicamente, de temperatura ambiente até 80 °C), de forma a não gerar fragmentos nem moléculas ionizadas. Assim, muitos dos íons gerados na fase gasosa mantêm exatamente a mesma estrutura e carga das espécies em solução, o que é perfeito para análise de espécies não voláteis e para estudos de especiação. No entanto, isto não ocorre para todas as espécies. Muitas vezes, uma espécie com carga maior ou igual a dois está estabilizada devido à camada de solvatação. À medida que a espécie é dessolvatada, tende a se envolver em processos que levem à redução de sua carga. Além disto, espécies neutras podem ser

ionizadas por processos eletrolíticos na fase líquida, formação de agregados iônicos durante o processo de *electrospray* e por dissociação induzida por colisão (CID) já na fase gasosa. A preservação ou não dos íons originais está intimamente ligada ao processo de ionização por *electrospray* [65].

Nos últimos anos, a ionização por *electrospray* tem sido extensivamente empregada. Dados da literatura reportam a utilização da técnica para diferentes finalidades, podendo-se destacar a identificação de substâncias em soluções aquosas, determinação de resíduos de agrotóxicos em água e alimentos, identificação de produtos de relevância ambiental, mapeamento proteômico, *screening* de drogas, adulteração de bebidas entre outros [65].

Nosso grupo de pesquisa tem utilizado a técnica ESI-MS em vários estudos. Por exemplo, de Souza [68], em 2007, utilizou a técnica como instrumento na determinação de adulterações em cachaças artesanais produzidas no Brasil. Outro trabalho deste mesmo autor [69] possibilitou a diferenciação entre runs e cachaças através do *fingerprinting* de cada produto. Paim e colaboradores [70] em 2005 utilizaram ESI-MS na caracterização de complexos de rutênio que catalisam a conversão de metanol em ácido acético. Em 2003 Moraes [65] aplicou esta técnica no estudo de espécies inorgânicas e organometálicos.

### 2.9.2 – Analisadores de Massas

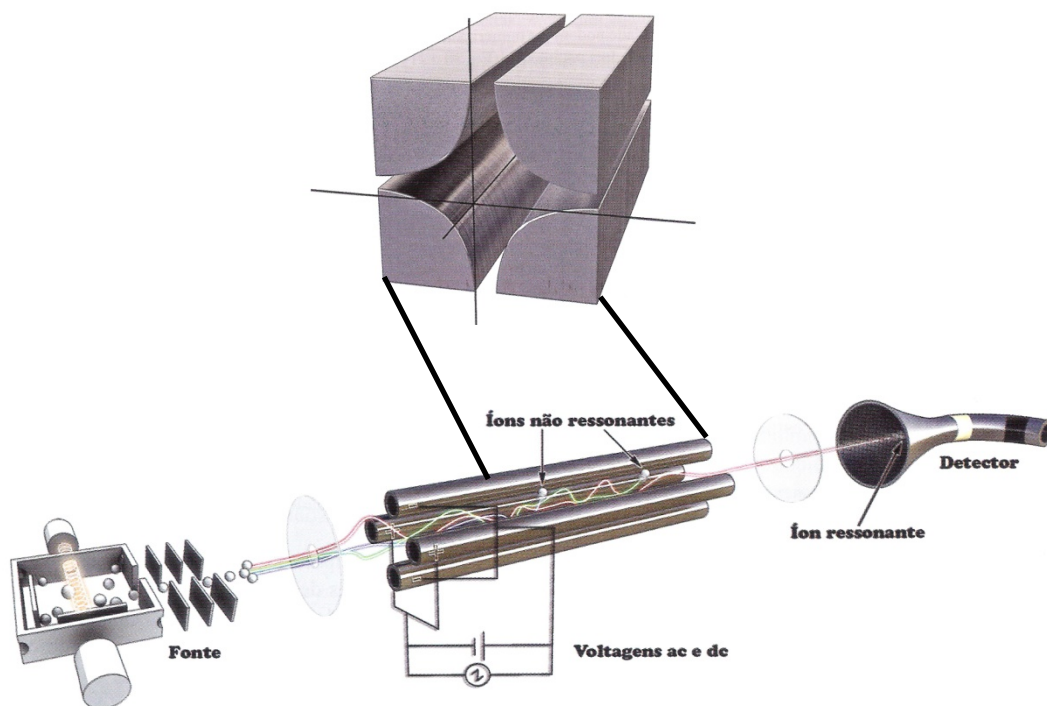
Os analisadores de massas separam os íons de acordo com a relação existente entre suas massas e cargas, ou seja, a razão  $m/z$ . As características de construção e operação diferem de um analisador para outro, assim como seus benefícios e limitações. A escolha do mais apropriado deve ser efetuada considerando a aplicação (por exemplo, faixa de massas desejada), desempenho desejado (por exemplo, resolução) e custo [67].

#### 2.9.2.1 – Analisadores de Massas do Tipo Quadrupolo

O quadrupolo linear é o analisador de massas mais popular devido a sua simplicidade, preço relativamente baixo, baixa linearidade em análises quantitativas, facilidade de ser entendido e operado.

O quadrupolo é composto de quatro barras de metal cilíndricas (Figura 2.7). Um par de barras é mantido em um potencial elétrico positivo, enquanto o outro a um

potencial negativo. Uma combinação de corrente contínua (DC) e radiofrequência (Rf) é aplicada nas barras. O par positivo de barras atuará como um filtro para massas mais elevadas, enquanto que o par negativo agirá para massas pequenas [67].



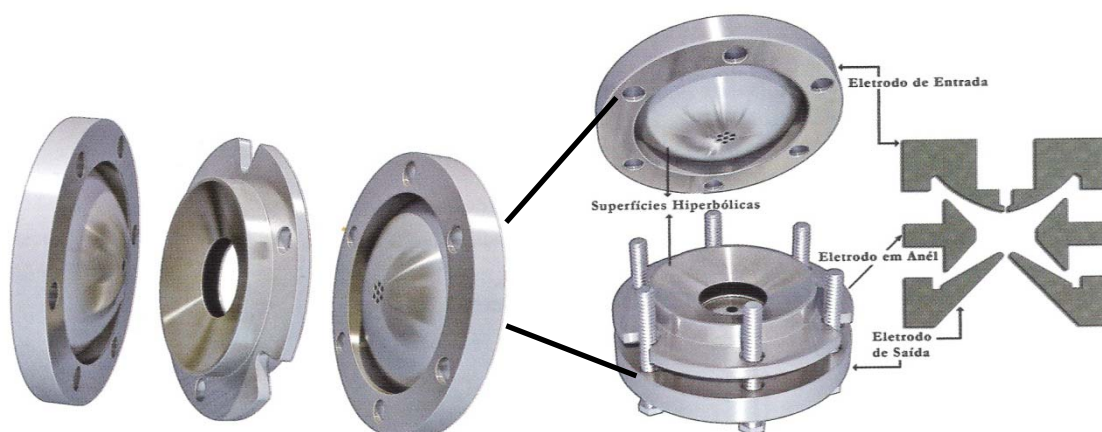
**Figura 2.7** – Esquema de um analisador de massa do tipo quadrupolo mostrando a trajetória dos íons se dirigindo até o detector. Destaque para o arranjo das quatro barras [67]

Os quadrupolos operam a uma resolução constante, mantendo a razão Rf/DC constante. Considerando-se uma dada amplitude para as voltagens Rf e DC, somente os íons que apresentarem determinada razão  $m/z$ , a qual esteja em ressonância com o campo aplicado, irão passar pelas barras do quadrupolo e serão detectados. Os demais íons que entrarem no quadrupolo terão suas trajetórias instáveis e, como consequência, atingirão as barras e serão eliminados pela bomba de vácuo [67].

### 2.9.2.2 – Analisadores de Massas do Tipo “Ion Trap”

Os analisadores do tipo *ion trap* (aprisionadores de íons) são também denominados de quadrupolo tridimensionais ou quadrupolo *ion trap*. Nestes analisadores um eletrodo hiperbólico na forma de um anel, denominado “ring

*electrode*”, é colocado entre dois eletrodos hiperbólicos denominados, eletrodos “*end cap*”. Uma voltagem Rf (corrente alternada, AC), de amplitude variável V e com frequência ao redor de 1 MHz, é aplicada ao “*ring electrode*”, enquanto que os eletrodos “*end cap*” são aterrados. Os dois eletrodos “*end cap*” apresentam um orifício no centro; o eletrodo superior permite a passagem dos íons provenientes da fonte de ionização (eletrodo de entrada) e direcionados para o “*ring electrode*”, enquanto que o orifício do eletrodo de saída serve para direcionar os íons ejetados para a detecção (Figura 2.8) [67].



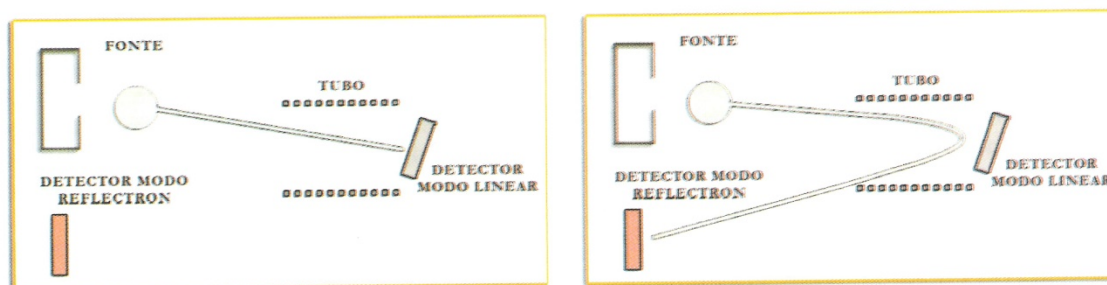
**Figura 2.8** – Visão geral de um analisador do tipo “*ion trap*”, ilustrando os eletrodos de entrada, central (“*ring electrode*”) e de saída [67]

Juntamente com o quadrupolo linear, o “*ion trap*” é um dos analisadores de íons mais populares devido ao seu custo relativamente baixo (comparável ao quadrupolo) e pequeno tamanho. Sua resolução é similar à do quadrupolo linear (unitária), podendo ser aumentada empregando-se varreduras mais lentas em uma faixa de massas menor. Nestas condições, resoluções próximas de 5.000 podem ser obtidas. As aplicações típicas deste analisador são similares àsquelas do quadrupolo [67].

### 2.9.2.3 – Analisadores de Massas do Tipo Tempo de Vôo (*TOF-Time of Flight*)

O analisador do tipo TOF foi desenvolvido por William Stephens, na Universidade da Pensilvânia em 1946 e comercializado por McLaren da empresa Bendix (EUA) em 1955.

Em um sistema tipo TOF, os íons formados na fonte de ionização são extraídos e acelerados em alta velocidade por um campo elétrico em um tubo longo denominado “*drift tube*”, após o qual atingem o detector. A velocidade alcançada pelo íon acelerado é proporcional à raiz quadrada de sua razão  $m/z$ ; por simplicidade assume-se inversamente proporcional à massa. De forma análoga, o tempo necessário para um íon atravessar o tubo será inversamente proporcional à raiz quadrada de sua razão  $m/z$ ; também por simplicidade é comum assumir que o mesmo é proporcional à massa, uma vez que a distância entre a formação do íon e o detector é fixa (depende do comprimento do tubo). A Figura 2.9 ilustra um esquema de um analisador do tipo TOF [67].



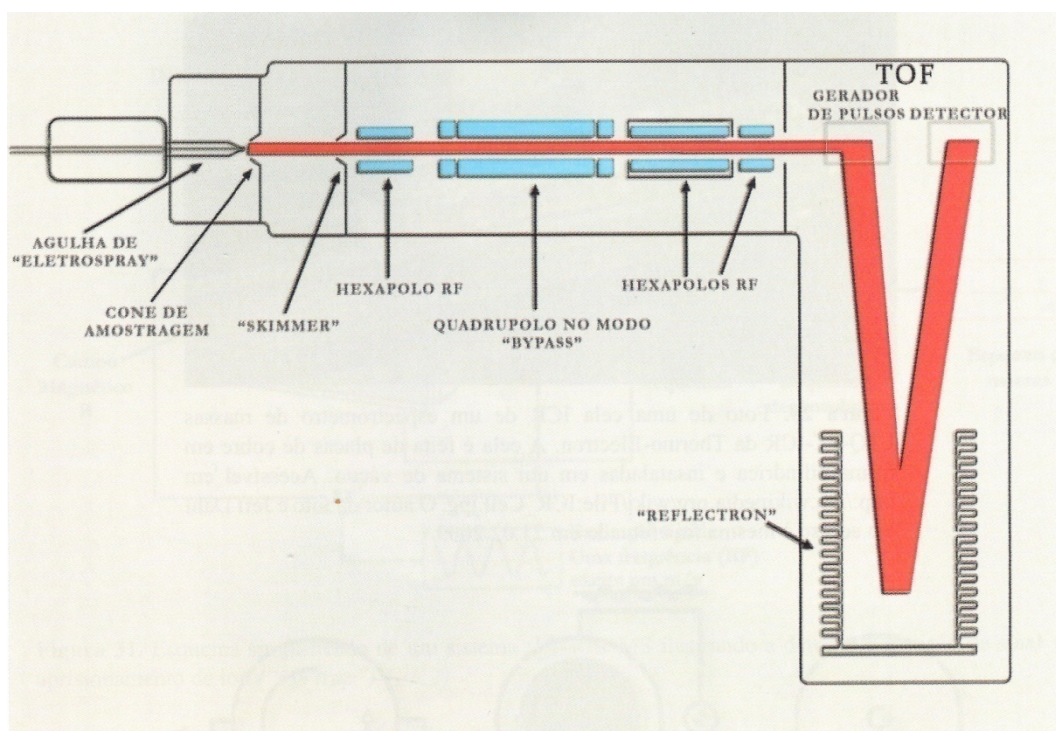
**Figura 2.9** – Esquema simplificado de um TOF com o reflectron fora de operação (esquerda) e em operação (direita), ilustrando a curva na trajetória dos íons provocada pelo mesmo [67]

O princípio de operação do TOF baseia-se na medida do “tempo de voo” de um íon dentro do espectrômetro de massas. Uma vez que as dimensões do tubo e a energia cinética dos íons são bem conhecidas, o cálculo da razão  $m/z$  torna-se mais simples.

A introdução de um refletor (também conhecido como espelho de íons ou espelho eletrônico) e o uso de técnicas ortogonais de introdução leva os íons a contribuírem para a melhoria da resolução por meio de um aprimoramento no controle ou compensação do espalhamento inicial de energia e na distribuição espacial dos íons.

O reflectron (tipo de TOF que utiliza um refletor no tubo de voo), proposto pelo pesquisador russo, Boris A. Mamyrim utiliza um campo elétrico aplicado a uma série de grades ou eletrodos (também denominados pratos ou discos) para reverter a direção da trajetória dos íons que entram nele. Por meio deste dispositivo, os íons de mesma razão  $m/z$  chegam ao mesmo tempo no detector, ainda que apresentem diferenças em sua energia cinética.

Além do uso do reflectron, outra forma de aumentar a resolução utilizando um analisador do tipo TOF é o uso de geometria ortogonal (o-TOF). Neste sistema, os íons são produzidos de forma contínua na fonte de ionização (*electrospray*, por exemplo) e acelerados e focalizados com a ajuda de lentes apropriadas. A seguir, aplica-se uma aceleração pulsada ortogonal (perpendicular) ao movimento dos íons, os quais irão adquirir velocidades as quais são independentes de suas velocidades adquiridas pela aceleração na fonte [67].



**Figura 2.10** - Analisador do tipo TOF com sistema de aceleração ortogonal e reflectron [67]

A Figura 2.10 ilustra um esquema de um TOF MS de alta resolução, com aceleração ortogonal e reflectron. Os hexapolos e quadrupolos servem de guia para os íons no modo TOF, podendo ser utilizados para uma montagem em tandem ou MS-MS do tipo Q-TOF (quadrupolo-tempo de vôle). Estes equipamentos possuem elevada resolução (no modo linear a resolução é limitada), boa sensibilidade, velocidade de varredura muito rápida (importante para picos cromatográficos estreitos). Porém, exigem eletrônica bastante sofisticada, bom controle do tempo e da energia inicial e distribuição espacial dos íons. Sua aplicação é bastante ampla, especialmente quando alta resolução é necessária e a faixa de massas que analisa, também, é muito ampla [67].

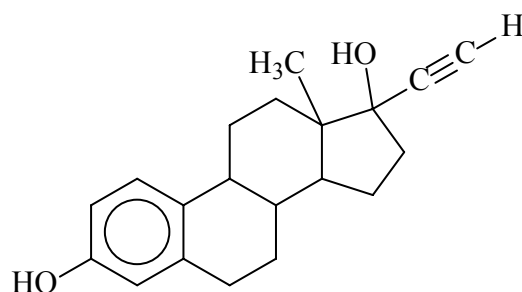


## 2.10 – Micro-contaminantes orgânicos: moléculas estudadas

### 2.10.1 – Etinilestradiol

O sistema endócrino é um mecanismo complexo que coordena e regula a comunicação entre as células, constituído por combinações de glândulas e hormônios, sendo responsável pelas funções biológicas normais, como reprodução, desenvolvimento embrionário, crescimento e metabolismo. Hormônios são mensageiros químicos que respondem pela comunicação entre diferentes tipos de células, as quais identificam os hormônios através de receptores que são estruturas protéicas especializadas em reconhecimento molecular. Depois da aproximação e interação (hormônio-receptor) ocorre uma série de reações bioquímicas, levando às respostas biológicas específicas. Os hormônios sexuais são produzidos a partir do colesterol e podem ser classificados em três grupos principais: hormônios sexuais femininos, ou estrógenos; hormônios sexuais masculinos, ou andrógenos e, hormônios da gravidez, ou progestógenos [8].

Dentre os hormônios sexuais, os estrógenos vêm recebendo maior atenção por serem compostos extremamente ativos biologicamente e estão relacionados à etiologia de vários tipos de cânceres. Os estrógenos naturais  $17\beta$ -estradiol (E2), estriol (E3), estrona (E1) e o sintético  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2), desenvolvido para uso médico em terapias de reposição e métodos contraceptivos, são os que despertam maior preocupação pela quantidade contínua introduzida no ambiente. A Figura 2.11 mostra a estrutura química do hormônio etinilestradiol, sendo que algumas de suas propriedades físico-químicas estão sintetizadas no Quadro 2.2.



**Figura 2.11** – Estrutura química do hormônio etinilestradiol

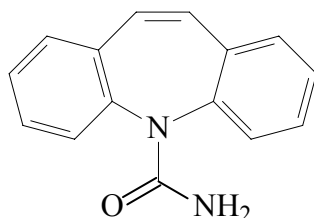
**Quadro 2.2** – Propriedades físico-químicas do hormônio etinilestradiol [71]

<b>Nome</b>	<b>Etinilestradiol</b> 17-etinil-13-metil- 7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahidro-6H-ciclopentafenantreno- 3,17-diol 17- $\alpha$ -etinil-1,3,5(10)-estratrieno-3,17- $\beta$ -diol (17- $\alpha$ )-19-norpregna-1,3,5(10)-trien-20-ino-3,17-diol
<b>CAS RN</b>	57-63-6
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
<b>Massa molar</b>	296,40 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Solubilidade em água</b>	11,3 mg L <sup>-1</sup> a 27 °C [9]

### 2.10.2 – Carbamazepina

A carbamazepina é amplamente utilizada no tratamento de epilepsia e esquizofrenia [72], como analgésico, anticonvulsivante e sedativo [73]. Do ponto de vista toxicológico, a carbamazepina, pode causar sérios efeitos tóxicos no fígado e no sistema hematopoiético [73]. Esse composto tem sido muito encontrado em estações de tratamento de esgotos, resultado da sua baixa biodegradabilidade [72, 74]. Há relatos [74-75] de vários riscos à saúde humana devido a carbamazepina, entre eles o de anormalidades genitais.

Na Figura 2.12 é apresentada a estrutura química da molécula de carbamazepina e no Quadro 2.3 algumas de suas propriedades físico-químicas.

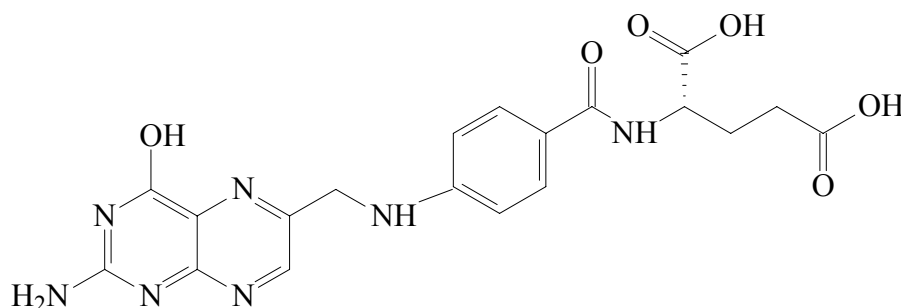
**Figura 2.12** – Estrutura química da carbamazepina

**Quadro 2.3**– Propriedades físico-químicas da carbamazepina [71]

Nome	<b>Carbamazepina</b>
<b>CAS RN</b>	85756-57-6
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O
<b>Massa molar</b>	236,27 g.mol <sup>-1</sup>

### 2.10.3 – Ácido Fólico

O ácido fólico, também conhecido como ácido pteroilglutâmico [76], é um pó cristalino, amarelo, insípido e inodoro que foi descoberto na década de 1940. É um membro da família de vitaminas do complexo B que são necessárias numa variedade de processos corporais [76]. Na Figura 2.13 é apresentada a estrutura química do ácido fólico e no Quadro 2.4 algumas de suas propriedades físico-químicas.

**Figura 2.13** – Estrutura química do ácido fólico

**Quadro 2.4** – Propriedades físico-químicas do ácido fólico [71].

<b>Nome</b>	<b>Ácido Fólico</b> N-[4-[[2-amino-1,4-dihidro-4-oxo-6-pteridínia)metil]amino]benzoil] L-ácido glutâmico Ácido pteroilglutâmico
<b>CAS RN</b>	59-30-3
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub>
<b>Massa molar</b>	441,41 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Solubilidade em água</b>	85 g L <sup>-1</sup> a 20° C [76]

O ácido fólico é uma vitamina hidrossolúvel que se armazena no fígado do animal. É conhecido como vitamina B9. Os folatos constituem um grupo de compostos heterocíclicos no qual o ácido pteróico está conjugado com um ou diversos resíduos de ácido L-glutâmico. Sua estrutura apresenta um núcleo pteridina ligado a uma molécula de ácido *p*-aminobenzóico e a uma molécula de ácido glutâmico, originando o nome de ácido pteroilglutâmico [76]. Os folatos estão estreitamente ligados a tudo o que se refere ao metabolismo das proteínas, assim como à síntese das moléculas que constituem o material genético (DNA).

A maioria das formas de folatos nos alimentos é instável. Os vegetais frescos, armazenados à temperatura ambiente, podem perder até 70% da atividade dos folatos em três dias. Perdas consideráveis ocorrem também por extração para a água de cozimento (até 95%) e pelo aquecimento [76]. Tal como a maioria das vitaminas B, as leveduras constituem a fonte alimentar privilegiada de ácido fólico. Mas os legumes verdes, especialmente o espinafre, o agrião e a alface, assim como o fígado, também apresentam um teor bastante elevado [76].

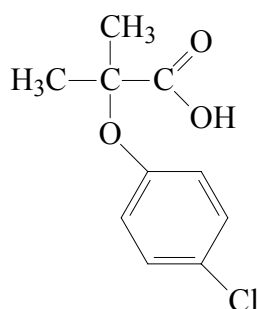
A utilização de suplementos alimentares é cada vez mais comum na vida diária dos cidadãos. Entretanto, o uso desses suplementos em grande quantidade pode trazer sérios riscos à saúde da população, pois o excesso de vitaminas ingerido não é metabolizado pelo organismo e, assim, é excretado na urina e nas fezes. Deste modo, acaba atingindo o meio aquático, tornando-se um potencial poluente emergente. O ácido fólico é uma das vitaminas mais utilizadas em todo mundo, pois é importante, por exemplo, na prevenção de males que podem afetar o feto durante a gravidez. É

amplamente utilizado no enriquecimento de farináceos a fim de suprir as deficiências de vitaminas nos seres humanos, principalmente nas mulheres em idade fértil.

#### 2.10.4 – Ácido Clofíbrico

O ácido clofíbrico é um agente hipolipêmico, ou seja, sua função é reduzir os níveis de colesterol e triglicerídeos do sangue. No Brasil é comercializado na sua forma de éster, o clofibrato.

Vários traços de ácido clofíbrico já foram encontrados em efluentes e afluentes de estações de tratamentos de esgoto, rios, lagos, águas subterrâneas e superficiais [5]. A principal característica deste composto é a sua persistência quando introduzido nos corpos d'água. Na Figura 2.14 é apresentada a estrutura química do ácido clofíbrico e no Quadro 2.5 algumas de suas propriedades físico-químicas.



**Figura 2.14** - Estrutura química do ácido clofíbrico

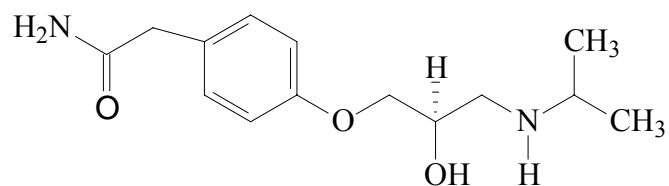
**Quadro 2.5** - Propriedades físico-químicas do ácido clofíbrico [71]

Nome	Ácido Clofíbrico Ácido 2-(p-clorofenoxi)-2-metilpropionico
CAS RN	882-09-7
Fórmula molecular	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClO <sub>3</sub>
Massa molar	214,65 g.mol <sup>-1</sup>

#### 2.10.5- Atenolol

O atenolol é um β-bloqueador usado no tratamento de doenças cardiovasculares, como, por exemplo, a hipertensão. Após consumo humano é excretado pelas vias urinárias e vem sendo encontrado em estações de tratamento de esgotos [77-78]. Na

Figura 2.15 é apresentada a estrutura química do atenolol e no Quadro 2.6 as suas propriedades físico-químicas.



**Figura 2.15** – Estrutura química do atenolol

**Quadro 2.6** – Propriedades físico-químicas do ácido atenolol [71]

	<b>Atenolol</b>
<b>Nome</b>	(RS)-2-[4-[2-hidroxi-3-(1-metiletilamino)propoxy]fenil]etanamida
<b>CAS RN</b>	29122-68-7
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Massa molar</b>	266,34 g mol <sup>-1</sup>

***CAPÍTULO 3: Reagentes e Instrumentos***

### 3.1 – Reagentes

Os reagentes ácido clofibríco (Sigma-Aldrich, 97%), ácido fólico (Merck, 98%), atenolol (Sigma-Aldrich, 99%), carbamazepina (Fiocruz, 99,2 % e Sigma-Aldrich, 99%), etinilestradiol (Organon, 98 % e Sigma-Aldrich, 98%), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Isofar, 32% m/v), acetonitrila grau HPLC (Vetec,), metanol grau HPLC (Vetec,), TiO<sub>2</sub> (Degussa), Fe<sup>0</sup> (F. Maia), tensoativo aliquat 336 (Sigma-Aldrich) e o tensoativo laurilsulfato de sódio (Sigma-Aldrich) foram utilizados sem prévia purificação. O composto Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi sintetizado seguindo os critérios descritos por Moura e Rosmaninho [79-80]. Utilizou-se, em todos os experimentos, água milli-Q para o preparo das soluções.

### 3.2 - Experimentos de degradação

A degradação dos fármacos carbamazepina, ácido fólico e do hormônio etinilestradiol foi investigada empregando-se vários processos oxidativos: radiação ultravioleta com e sem a presença de peróxido de hidrogênio (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV, respectivamente), radiação ultrassônica (US), sistema Fenton heterogêneo (ensaios com o composto Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/ UV) e ozonólise.

Os ensaios foram conduzidos sob agitação constante por 30 minutos e realizados em tubos de ensaio de vidro ou quartzo (este último para os experimentos envolvendo radiação UV) os quais continham 20,0 mL da solução dos compostos nas seguintes concentrações: ácido fólico 25 mg L<sup>-1</sup>, carbamazepina 15 mg L<sup>-1</sup> e etinilestradiol 100 mg L<sup>-1</sup> em metanol/ água 3:7 v/v (esta solução foi utilizada como solvente devido à baixa solubilidade do hormônio em água pura). Não se utilizou agitação nos experimentos que fizeram uso de radiação US. A massa utilizada do composto Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> foi de 10,0 mg nos ensaios correspondentes. Nos experimentos que continham H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi utilizado 1,0 mL de uma solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A escolha do pH 2, massa do composto e concentração do peróxido de hidrogênio foram baseados em estudos prévios realizados. Nos ensaios com a radiação UV utilizou-se um reator construído em uma caixa de madeira de dimensões 60 cm x 50 cm x 45 cm e revestida internamente com papel alumínio. Instalou-se na parte superior da caixa, de forma lateral, uma lâmpada (Philips TUV G5T8) de 15 W de potência que emite radiação UV máxima em 254 nm.



### 3.2.1 – Ensaio com o compósito Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sistema Fenton heterogêneo): condições gerais e planejamento fracionário

Primeiramente, o compósito foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito nos trabalhos de Moura e Rosmaninho [79-80]. O primeiro passo foi a síntese da hematita (óxido de ferro) a partir do nitrato férrico nona-hidratado (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O). Em cada síntese foram utilizados cerca de 7,0 g de nitrato férrico, que foram aquecidos, em atmosfera de ar, em forno tubular, a uma taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> até 450 °C, sendo mantido a esta temperatura por 3 horas (Equação 3.1). Após o resfriamento, a hematita resultante foi homogeneizada em gral de cerâmica e pesada.



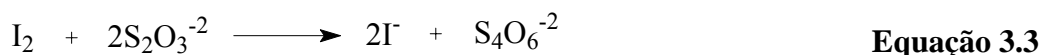
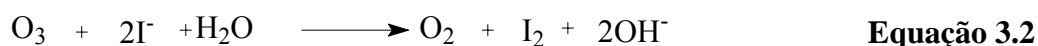
Para a síntese do compósito foram colocados no gral de cerâmica Fe<sup>0</sup> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) numa proporção de 1:1. A mistura foi triturada e homogeneizada.

Foi realizado um planejamento fracionário com o objetivo de se obter as condições ótimas para a degradação e, conseqüentemente, maximizar a taxa de degradação do fármaco carbamazepina e do hormônio etinilestradiol. O uso de planejamentos fracionários permite avaliar muitas variáveis e a interação entre elas, utilizando um pequeno número de experimentos. Os testes foram feitos em duplicata e conduzidos utilizando-se uma solução aquosa de carbamazepina 15 mg L<sup>-1</sup> e de etinilestradiol 100 mg L<sup>-1</sup> em metanol/ água 3:7 v/v. Empregando-se um planejamento fracionário 2<sup>4-1</sup>, as seguintes variáveis foram avaliadas: tipo de tensoativo (aliquat 336 ou laurilsulfato de sódio), pH do meio (5, que corresponde ao pH natural destas soluções, ou 2, ajustado pela adição controlada de uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>), uso do peróxido de hidrogênio e uso da energia ultrassônica. As reações foram efetuadas em tubos de vidro, com tempo de reação de 30 min. Foram utilizados 20,0 mL das soluções de carbamazepina ou etinilestradiol, 1,0 mL de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio 0,1 mol L<sup>-1</sup>, 10 mg de compósito Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1,0 mL da solução 20 % de um dos tensoativos. Em cada experimento, a taxa de degradação do etinilestradiol e da carbamazepina foi avaliada através de medidas efetuadas por HPLC-UV. As reações que não utilizaram a energia ultrassônica foram realizadas sob agitação constante.

Para o composto vitamínico ácido fólico, as reações foram efetuadas em tubos de vidro, com tempo de reação de 30 min. Foram utilizados 20,0 mL da solução aquosa de ácido fólico ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ), 1,0 mL de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e 10,0 mg de composto  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sob agitação constante, por 30 min. As taxas de degradação e mineralização foram avaliadas através de medidas efetuadas por HPLC-UV e TOC, respectivamente.

### 3.2.2 – Ozonólise: cálculo do fluxo de ozônio e procedimento típico

Os experimentos de ozonólise foram realizados por meio de um fluxo contínuo de ar sintético (pureza 99,999%) no ozonizador (Eletrozon). Para se calcular o fluxo do ozônio utilizado em cada reação, realizou-se a ozonólise de uma solução de KI (ca.  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e, em seguida, titulou-se o iodo ( $\text{I}_2$ ) liberado com uma solução padronizada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ . O procedimento foi realizado de acordo com o descrito por Urzedo [21]. As reações (Equações 3.2 e 3.3) envolvidas são as seguintes:



Utilizando-se a estequiometria das reações acima e o volume gasto da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  na titulação do  $\text{I}_2$  liberado, calculou-se o fluxo de ozônio como sendo  $1,83 \times 10^{-8} \text{ mol min}^{-1}$ .

Os ensaios foram realizados utilizando uma proveta (50 mL), contendo 20,0 mL da solução de ácido fólico  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , carbamazepina  $15 \text{ mg L}^{-1}$  e etinilestradiol  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , na qual foi imerso um capilar borbulhando o ozônio. Todos os ensaios foram realizados sob agitação constante, por 30 min.

### 3.2.3 - Energia ultrassônica: detalhes experimentais e descrição de um ensaio típico

Os experimentos utilizando a energia ultrassônica foram realizados por meio de um banho de ultrassom marca Neytech, modelo 28 H. Para se obter maior eficiência da

energia ultrassônica, o banho foi mapeado para se determinar a posição de maior incidência de cavitação.

Para o mapeamento, uma solução de KI  $0,29 \text{ mol L}^{-1}$  foi exposta à energia ultrassônica em várias posições no banho, com diferentes volumes de água. Quando uma solução de KI é exposta à energia ultrassônica ocorre a formação de  $I_2$ , o qual é determinado por espectrofotometria UV-Vis (no modo varredura) [81]. Verificou-se que a posição em que ocorre maior cavitação e, conseqüentemente, maior formação de  $I_2$ , se encontra na região central do banho de ultrassom. Da mesma forma, foi observado que um volume de 2 L de água é que proporciona melhor reprodutibilidade e maior cavitação. Portanto, em todos os experimentos envolvendo a energia ultrassônica, as reações foram realizadas na região central do banho contendo 2 L de água. Os ensaios foram realizados utilizando-se um tubo de vidro contendo 20,0 mL de uma das seguintes soluções: ácido fólico  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , carbamazepina  $15 \text{ mg L}^{-1}$  e etinilestradiol  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . O tempo de exposição foi 30 min.

### 3.3 – Degradação com Metais de Valência Zero.

Soluções padrão a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  dos compostos ácido clofibríco (Sigma-Aldrich, 97%), atenolol (Sigma-Aldrich), carbamazepina (Sigma-Aldrich, 99%) e etinilestradiol (Sigma-Aldrich, 98%) foram preparadas em metanol e estocadas a  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Diluições apropriadas foram realizadas, em água ultra pura (HPLC-Merck), para preparar soluções de cada composto nas concentrações finais desejadas. Soluções contendo todos os analitos também foram preparadas a partir dos estoques.

Diversos ensaios foram realizados buscando as melhores condições para uma degradação efetiva dos compostos supracitados. Primeiramente, foram realizados testes para verificar qual seria o melhor método de agitação para este experimento, já que a agitação magnética não é uma boa opção quando se trabalha com metais de valência zero. Deste modo, foram realizados três testes distintos utilizando fluxo de ar, radiação ultrassônica e uma mesa agitadora. A radiação ultrassônica foi utilizada devido ao fato de a mesma manter uma boa homogeneidade no sistema e ainda contribuir para uma limpeza, se porventura ocorrer uma passivação da superfície do metal. Aliquotas foram retiradas em sucessivos tempos reacionais num total de 120 min. Os resultados revelaram que a radiação ultrassônica e a mesa agitadora foram os melhores métodos de

agitação. Entretanto, a mesa agitadora foi escolhida como a opção mais conveniente para a realização dos ensaios devido ao fácil acesso em nosso laboratório.

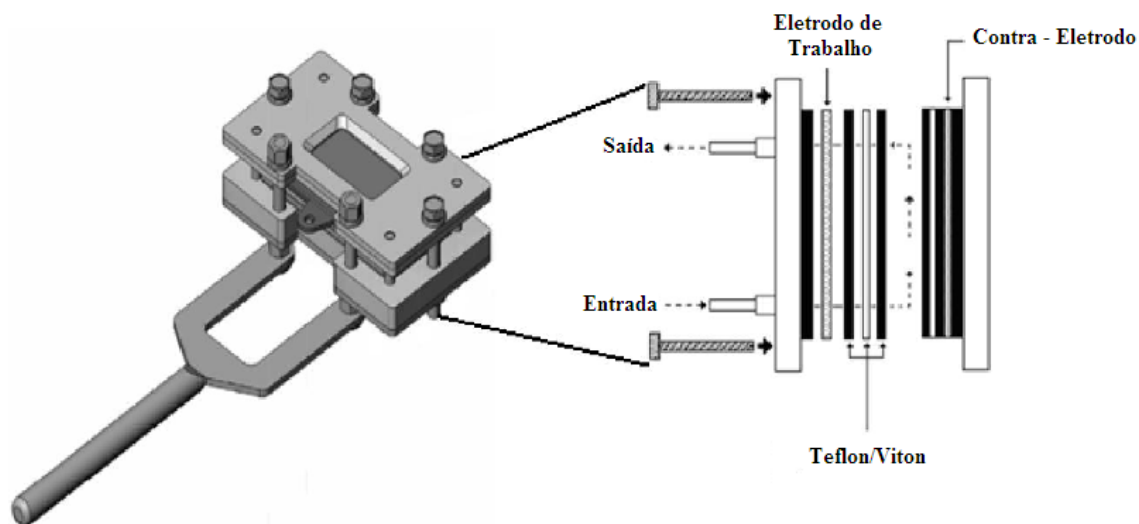
Avaliou-se, também, qual seria a melhor massa dos reagentes ativos, i. e.  $\text{Fe}^0$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , para promover uma degradação maximizada. Uma proporção de  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5$ , foi utilizada em todos os ensaios, pois de acordo com a literatura [38], esta seria a relação mais eficiente para a degradação de compostos orgânicos. Desta maneira, nos vários ensaios foram utilizados duas massas de  $\text{Fe}^0$ : 0,2 g e 2,0 g. Para o sistema  $\text{Zn}^0/\text{H}_2\text{O}_2$  foram realizados testes com uma massa de  $\text{Zn}^0$  de 0,2 g. Outro parâmetro avaliado foi o pH do sistema. Pretendeu-se verificar qual seria o melhor pH para uma degradação mais efetiva. Foram avaliados os seguintes pH: 3, 4 e 5.

O sistema reacional consistiu de 200 mL de uma solução contendo uma mistura dos quatro compostos (ácido clofibrico, atenolol, carbamazepina e etinilestradiol) numa concentração de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  cada. Soluções contendo um único composto, em concentrações de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  ou  $300 \mu\text{g L}^{-1}$ , foram também preparadas e avaliadas. Após ajuste do pH, adicionou-se  $\text{Fe}^0$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  nas proporções mencionadas anteriormente. Para o monitoramento dos processos, alíquotas de 1 mL foram retiradas em tempos reacionais sucessivos de: 0, 10, 20, 30, 40, 60, 90, e 120 minutos. Quando pertinentes alíquotas adicionais foram retiradas após tempos reacionais de 4, 6, 8, 10, 12 e 24 horas.

#### 3.4 - Degradação Eletroquímica

As eletrólises foram realizadas numa densidade de corrente constante de  $40 \text{ mA/m}^2$ , utilizando um anodo dimensional estável (ADE®) comercial  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  (De Nora do Brasil), com área exposta de  $14 \text{ cm}^2$ , em uma célula de fluxo. O catodo utilizado foi de aço inoxidável de mesma área. O reator foi montado através do posicionamento dos eletrodos entre espaçadores de Viton e Teflon de espessura variável (Figura 3.1). Para cada eletrólise, 200 mL da solução contendo o analito com concentrações definidas (ácido clofibrico  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ; carbamazepina  $15 \text{ mg L}^{-1}$  e etinilestradiol  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em metanol-água 7:3 v/v) foram transferidas para o reservatório do eletrólito. Alíquotas (2 mL) da mistura reacional foram retiradas em tempos reacionais de 0, 30, 60, 90 e 120 min. e analisadas. Uma densidade de corrente apropriada foi aplicada sobre o eletrodo de trabalho. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato/ galvanostato (Autolab, modelo SPGSTAT).

O pH de todas as soluções foi ajustado para 2 pela adição de uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl.



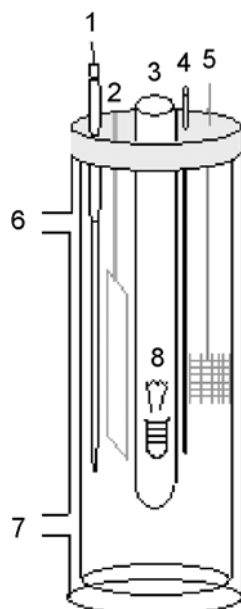
**Figura 3.1** - Representação esquemática da célula eletroquímica em fluxo contínuo utilizada no presente estudo

### 3.5 - Degradação Fotoeletroquímica

Os experimentos de oxidação fotoeletroquímica foram realizados utilizando um reator com capacidade de 250 mL (Figura 3.2). Na célula foram posicionados os eletrodos de trabalho e auxiliar e, como referência, o eletrodo Ag/AgCl imerso num capilar de Luggin. A área fotoativa do anodo ( $\text{TiO}_2$ ) de  $12 \text{ cm}^2$  foi iluminada usando uma lâmpada de mercúrio (Philips, 315-400 nm, 125 W,  $I = 9,23 \text{ W/m}^2$ ), a qual foi inserida no tubo de quartzo posicionado a 2,5 cm do fotoanodo. O sistema foi refrigerado por banho termostaticado a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Nova Técnica, Brasil) pela circulação externa de água. As soluções dos compostos orgânicos definidas (ácido clofibrico  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ; carbamazepina  $15 \text{ mg L}^{-1}$  e etinilestradiol  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em metanol-água 7:3 v/v) foram colocadas no reator, separadamente, e o tratamento fotoeletroquímico foi realizado com borbulhamento de ar. O eletrodo de rede de platina foi utilizado como contra-eletródo. Como eletrólito suporte foi utilizado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Um potenciostato/galvanostato da marca EG & G PARC Instruments (Princeton Applied Research, modelo 283), controlado pelo software eletroquímico 270 foi usado

nas medidas de fotoeletrocatalise. Todos os experimentos foram realizados com aplicação de um potencial constante de + 1,0 V. O pH de todas as soluções foi ajustado para 2 pela adição de uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figura 3.2** – Esquema do reator fotoeletrocatalítico construído de vidro, refrigerado por uma banho termostatzado contendo: 1) eletrodo de referência; 2) eletrodo de trabalho; 3) bulbo de quartzo; 4) ar; 5) contra eletrodo; 6) e 7) circulação de água; e 8) lâmpada de mercúrio

### **3.6 – Espectrofotometria de absorção molecular na região de UV-Vis aplicada aos experimentos envolvendo os Processos Oxidativos Avançados (Capítulo 4) e Processos Eletroquímicos e Fotoeletroquímicos (Capítulo 6)**

A avaliação qualitativa da degradação dos compostos ácido clofibrico, ácido fólico, carbamazepina e etinilestradiol foi estimada utilizando-se a técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região de UV-Vis. As análises foram realizadas em equipamentos Varian (modelos U-2010 e Cary 5G). As medidas de absorvância foram feitas de 190 a 700 nm, com correção da linha de base e intervalos de 0,5 nm. Todos os experimentos foram realizados com as soluções dos analitos sem prévia diluição. Foi utilizada uma cela de quartzo de caminho óptico de 1 cm.

### **3.7 - Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta (HPLC-UV) aplicada aos experimentos envolvendo os Processos Oxidativos Avançados (Capítulo 4) e Processos Eletroquímicos e Fotoeletroquímicos (Capítulo 6)**

A avaliação quantitativa da porcentagem de degradação dos substratos foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). As análises cromatográficas foram realizadas num cromatógrafo Shimadzu Diodo Array SPD M10A – VP, utilizando-se uma coluna de fase reversa LC18 (Supelco, 25 cm x 4,6 mm, 5 µm). Foi utilizado o fluxo de 1,0 mL min<sup>-1</sup> e o volume de injeção foi de 20 µL. Usou-se um detector UV-DAD (ultravioleta) operando nos comprimentos de onda de 230 e 254 nm para o ácido clofibrico; 280 e 282 nm para o ácido fólico; 210 e 285 nm para a carbamazepina; e 210 e 280 nm para o etinilestradiol. A fase móvel utilizada foi uma solução de acetonitrila/água nas proporções de 2:8 para o ácido fólico; 4:6 para a carbamazepina; e 1:1 para o etinilestradiol. Nestas condições, os tempos de retenção foram de 2,8 min, 6,8 min e 8,5 min para o ácido fólico, a carbamazepina e o etinilestradiol, respectivamente. A quantificação da porcentagem de degradação foi realizada através das concentrações normalizadas em função do tempo de reação.

### **3.8 - Extração Líquido-Líquido (LLE) e Micro Extração em Fase Sólida (SPME) aplicada aos experimentos envolvendo os Processos Eletroquímicos e Fotoeletroquímicos (Capítulo 6)**

A extração líquido-líquido foi realizada utilizando 0,5 mL de amostra e 0,5 mL de diclorometano (Tedia 99,8%, sem prévia purificação) por 30 segundos, sob agitação com vortex. O procedimento foi realizado por três vezes consecutivas. Após a evaporação do solvente, as amostras foram recuperadas com 1 mL de diclorometano.

Para a micro-extração em fase sólida foram utilizados três tipos diferentes de fibras, contendo as seguintes fases sólidas: carboxen/polidimetilsiloxano (CAR/PDMS), divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS). As fibras foram adquiridas da Supelco (Bellefonte, PA, EUA). Antes de serem usadas, as fibras foram condicionadas seguindo as instruções do fabricante. A fibra foi exposta por inserção

direta da amostra por um tempo de adsorção de 10 minutos em temperatura ambiente e introduzidas no injetor do GC para permitir a dessorção térmica dos analitos.

### **3.9 - Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS) aplicada aos experimentos envolvendo os Processos Eletroquímicos e Fotoeletroquímicos (Capítulo 6)**

As análises foram conduzidas num equipamento GC-MS modelo Ultra GC - POLARIS Q (ThermoScientific, San Jose, CA). A coluna capilar utilizada no experimento foi HP-5 MS 30 m × 0,25 mm id x 0,25 μm (Agilent, EUA). A programação de temperatura foi a seguinte: 120 °C por 2 min; 100 °C min<sup>-1</sup> até 290 °C permanecendo por 10 min; 100 °C min<sup>-1</sup> até 300 °C permanecendo por 2 min. O tempo total da corrida foi de 27 min., com um fluxo de gás hélio a 1,5 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura do injetor foi 250 °C, o qual operou no modo *splitless* por 2 min. A análise foi realizada no modo de varredura completa (faixa 50-600 nm). Os íons extraídos dos espectros de massas, para gerar os respectivos cromatogramas reconstituídos, dos compostos foram os seguintes: *m/z* 127 (ácido clofibrico), *m/z* 193 e 236 (carbamazepina) e *m/z* 296 (etinilestradiol).

### **3.10 - Espectrometria de massas com fonte de ionização electrospray (ESI-MS) aplicada aos experimentos envolvendo os Processos Oxidativos Avançados (Capítulo 4) e Processos Eletroquímicos e Fotoeletroquímicos (Capítulo 6)**

Com o intuito de identificar os intermediários e os produtos de degradação formados durante os processos de degradação, utilizou-se a espectrometria de massas com fonte de ionização electrospray. O espectrômetro de massas utilizado foi o LCQ Fleet (ThermoScientific, San Jose, CA) com um analisador do tipo *ion trap*. Em linhas gerais, as condições empregadas estão apresentadas na Tabela 3.1.



**Tabela 3.1** - Condições empregadas nas análises realizadas por espectrometria de massas com ionização electrospray (equipamento LCQ Fleet, Thermo Scientific).

Composto	Temperatura do capilar (°C)	Fluxo do gás de secagem (N <sub>2</sub> /unid.)	Voltagem do spray (kV)	Voltagem do capilar (V)	Fluxo do gás auxiliar (N <sub>2</sub> /unid.)
Carbamazepina (modo positivo)	290	25	4,95	21	25
Ácido Fólico (modo negativo)	285	24	4,90	-14	25
Etinilestradiol (modo negativo)	285	20	5,00	-38	20

O fluxo da seringa foi de 20,0  $\mu\text{L min}^{-1}$ . Para os experimentos de fragmentação (MS/MS), ajustou-se a energia de colisão para proporcionar a formação de íons produto com abundâncias mensuráveis. O gás de colisão foi o hélio.

### 3.11 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada com Espectrometria de Massas (HPLC-MS e HPLC-MS/MS) Aplicada aos Experimentos Envolvendo os Sistemas Constituídos por Metais de Valência Zero/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Capítulo 5)

Numa outra série de análises, visando determinar as taxas de degradação dos substratos pelos sistemas constituídos por metais de valência zero e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, um instrumento HPLC-MS (Waters 2690, Micromass, Manchester, UK) com um analisador triplo quadrupolo equipado com fonte de ionização *electrospray* (Z-spray ESI) foi utilizado. As análises foram realizadas no modo MRM (*Multiple Reaction Monitoring*). No sistema cromatográfico utilizou-se uma coluna C18 (Merck, Purospher Star RP-18, 125 mm x 2.0 mm, tamanho de partícula de 5  $\mu\text{m}$ ) e uma pré- coluna C18 também da empresa Merck (Darmstadt, Alemanha). Tanto para o modo positivo quanto para o modo negativo, a fase móvel utilizada na eluição dos compostos, contendo como solvente A (água) e solvente B (acetonitrila), foi realizada no modo gradiente começando com 85 % de A até 3 min, aumentando para 100 % de B em 15 min, permanecendo em 100 % de B por 3 min, retornando às condições iniciais em 3 min. O

tempo de re-equilíbrio para a coluna antes da próxima injeção foi de 14 min. Deste modo, o tempo total de cada análise foi de 35 min. O volume de injeção utilizado foi de 20 µL e o fluxo foi de 0,2 mL/min.

Os parâmetros do espectrômetro de massas, tanto para o modo negativo quanto para o modo positivo, foram: temperatura da fonte e de desolvatação: 150 °C e 450 °C, respectivamente; voltagem do capilar 3 kV; fluxo do cone gás, do gás de desolvatação e do gás de nebulização 27, 658 e 90 L h<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, respectivamente. O gás de colisão utilizado foi o argônio em uma pressão de 2,5 x 10<sup>-3</sup> mbar. Depois da seleção dos íons precursores de cada composto, os íons filhos foram obtidos pela combinação das energias de colisão e das voltagens do cone, parâmetros estes previamente otimizados (Tabela 3.2). Estas transições (íons precursores e íons filhos) são conhecidas e estabelecidas de acordo com dados na literatura [82-83]. O software utilizado para o tratamento dos dados obtidos foi o Masslynx NT (versão 3,4) da Micromass.

**Tabela 3.2** - Parâmetros do espectrômetro de massas para a análise dos compostos pelo método MRM nos modos positivo e negativos de ionização.

	Íon precursor	Íon produto	Voltagem do cone	Energia de Colisão
<b>Modo Positivo</b>				
Atenolol	267	145	20	30
	267	190	30	20
Atenolol- <i>d</i> <sub>7</sub>	274	190	30	20
Carbamazepina	237	192	25	20
	237	194	20	20
Carbamazepina- <i>d</i> <sub>10</sub> <sup>a</sup>	247	204	20	15
<b>Modo Negativo</b>				
Ácido Clofibríco	213	85	20	15
	213	127	20	10
Ácido Clofibríco- <i>d</i> <sub>4</sub> <sup>a</sup>	217	131	20	10
Etinilestradiol	295	145	50	40
	295	159	50	40
Etinilestradiol- <i>d</i> <sub>4</sub> <sup>a</sup>	299	147	50	35

<sup>a</sup> Utilizados como padrões internos

### **3.12 - Cromatografia Líquida de Ultra Performance Acoplada com Espectrometria de Massas (UPLC-MS) Aplicada aos Experimentos Envolvendo os Sistemas Constituídos por Metais de Valência Zero/ $H_2O_2$ (Capítulo 5)**

Para a avaliação da possível ocorrência de produtos de degradação foi utilizado um cromatógrafo líquido de ultra performance (UPLC) acoplado a um espectrômetro de massas (QTOF, Micromass, Manchester, UK) com analisador de tempo de voo e equipado com fonte de ionização *electrospray* (ESI). Para os modos positivo e negativo, a fase móvel utilizada na eluição dos compostos continha água (solvente A) e acetonitrila (solvente B) no modo gradiente começando com 90 % de A até 2 min, aumentando para 25 % de B em 2 min, permanecendo deste modo por 1 min, aumentando para 50 % de B em 1 min, permanecendo por 1 min, em seguida aumentase para 100 % de B em 2 min, permanece constante por mais 2 min, retornando às condições iniciais em 1 min. O tempo de re-equilíbrio para a coluna antes da próxima injeção foi de 1 min; deste modo o tempo total de cada análise foi de 14 min. O volume de injeção utilizado foi de 5  $\mu$ L e o fluxo foi de 0,4 mL  $min^{-1}$ . A temperatura da coluna e do injetor foram fixadas em 35 °C e 10 °C, respectivamente.

Os parâmetros do espectrômetro de massas para os modos positivo e negativo foram: voltagem do capilar 2800 V, temperatura de desolvatação e da fonte de 450 °C e 150 °C, respectivamente. O fluxo do cone gás e do gás de desolvatação foram de 600 e 2 L  $h^{-1}$  de  $N_2$ , respectivamente. O espectrômetro de massas operou no modo de varredura completa numa faixa de massas de 50 a 600.

### **3.13 - Análises de TOC Aplicadas aos Ensaio Descritos nos Capítulos 4, 5 e 6**

A verificação da taxa de mineralização das soluções foi feita através da quantificação do carbono orgânico total (TOC).

As análises para obtenção da concentração de carbono orgânico total foram conduzidas no instrumento TOC 5000A (Shimadzu, Japão) utilizando, como sistema oxidativo, a combustão catalisada (catalisador de Pt) a 680 °C e detecção por IV.

***CAPÍTULO* 4: Processos Oxidativos**  
**Avançados**

#### 4.1 – Ensaios Preliminares

Foram realizados diversos testes, com diferentes sistemas, para verificar qual seria o método mais eficaz na degradação do etinilestradiol, da carbamazepina e do ácido fólico. Os resultados são apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Taxa de degradação dos fármacos (%) promovida por vários sistemas

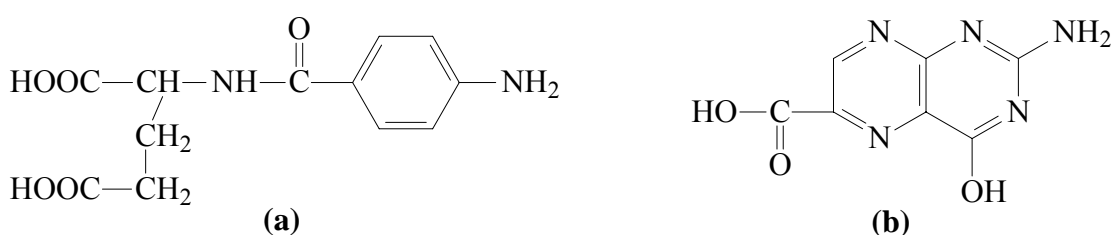
Sistema	% Degradação		
	Etinilestradiol	Carbamazepina	Ácido Fólico
UV	0,0	8,2	38,72
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	25,0	99,3	68,98
US	0,0	2,4	16,47
Fe <sup>0</sup> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /pH 5	7,6	2,1	67,94
Fe <sup>0</sup> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /pH 5	4,4	15,0	85,07
Fe <sup>0</sup> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /pH 2	9,4	31,9	82,61
Fe <sup>0</sup> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /US/pH 5	3,4	13,0	67,95
O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	92,3	99,7	81,97
TiO <sub>2</sub> /UV	0,0	79,0	82,99

<sup>a</sup> Para a ozonólise, empregou-se um tempo reacional de 20 minutos. Para os demais sistemas, um tempo reacional de 30 minutos foi utilizado.

Os resultados indicam claramente que o único sistema eficiente na degradação do etinilestradiol foi a ozonólise (Tabela 4.1). Os demais sistemas, i. e. radiação UV, radiação US, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/UV, e as várias combinações envolvendo Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (compósito), apresentaram taxas de degradação muito inferiores. Tais resultados contrastam com os resultados de alguns trabalhos descritos na literatura, onde soluções aquosas de etinilestradiol foram submetidas à radiação UV, e também ao sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e taxas de degradação superiores foram obtidas [9, 84]. Em tais trabalhos, os autores também verificaram uma drástica redução da atividade estrogênica medida pelo método Yeast Estrogen Screen (YES). Tal discrepância nas taxas de degradação foi causada, provavelmente, pelas baixas concentrações de etinilestradiol utilizadas pelos autores (da ordem de µg L<sup>-1</sup> e ng L<sup>-1</sup>), muito menores que as concentrações utilizadas no presente trabalho (da ordem de mg L<sup>-1</sup>).

Os melhores resultados na degradação da carbamazepina foram obtidos pela utilização dos seguintes sistemas: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozonólise, e TiO<sub>2</sub>/UV. Entretanto, como já existem na literatura vários estudos envolvendo a utilização dos sistemas UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/UV na degradação da carbamazepina [73-74], o enfoque do presente estudo foi direcionado para a avaliação dos sistemas Fenton heterogêneo (envolvendo as várias combinações do compósito Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e ozonólise.

Muitos dos processos oxidativos avançados estudados atuaram de forma significativa na degradação do ácido fólico. Deve-se ressaltar, no entanto, que os sistemas UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/UV tem sido amplamente empregados na degradação deste composto [85]. Por exemplo, em 2003, Akthar [4] utilizou a radiação UV para fotodegradar o ácido fólico em meio aquoso, identificando dois produtos resultantes deste processo, como mostrado na Figura 4.1.

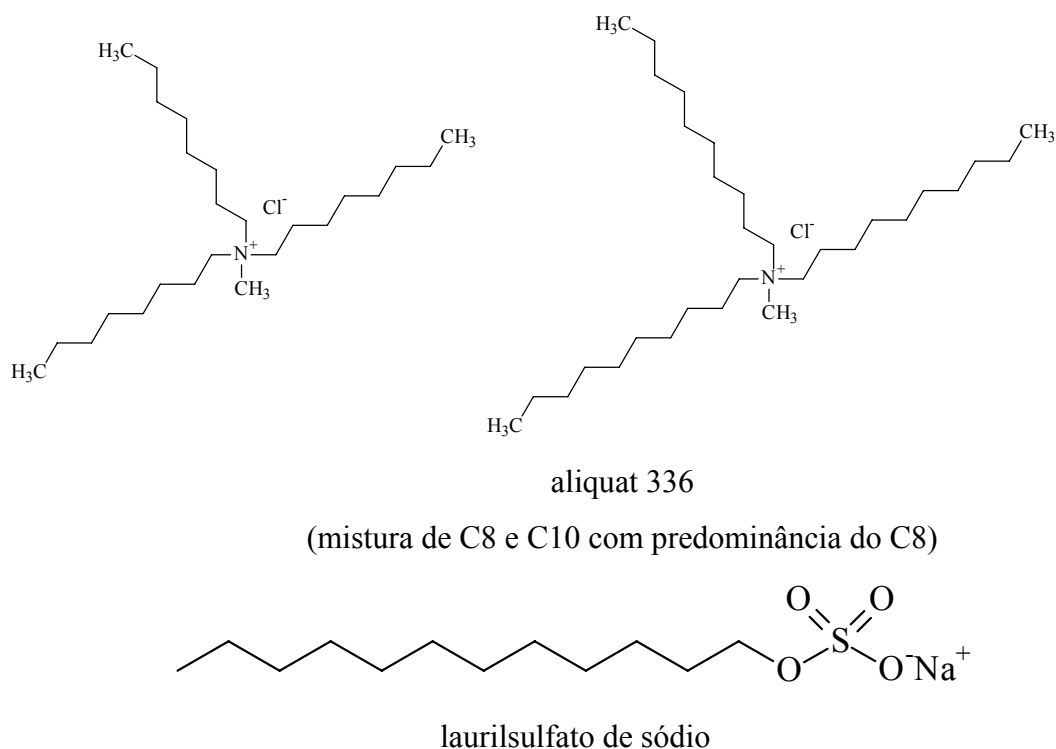


**Figura 4.1** – Produtos resultantes (a e b) da degradação do ácido fólico pela radiação UV em meio aquoso [4]

Bons resultados foram obtidos em relação ao uso do compósito Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e suas associações na degradação do ácido fólico. A melhor taxa de degradação (85,07 %) foi atingida quando se utilizou o compósito Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e em pH 5. Neste caso, o sistema provavelmente atua como um processo oxidativo avançado (Fenton heterogêneo), através da geração de radicais hidroxila. Na ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e também em pH 5, o compósito foi capaz de degradar o substrato, porém com taxas inferiores (67,94%). Para este último sistema, a utilização de radiação ultrasônica não provocou nenhum efeito significativo: a taxa de degradação permaneceu praticamente inalterada. Ainda na ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mas em pH mais ácido (pH 2), o compósito também causou a degradação do substrato em altas taxas (82,6 %). Neste caso, supõe-se que o sistema esteja atuando como um agente redutor, i. e. causando a degradação do substrato através de um processo redutivo.

## 4.2 – Utilização do composto $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3$ para a degradação dos micropoluentes orgânicos: planejamento fracionário avaliando a presença de surfactantes

Para tentar aumentar a eficiência na degradação/mineralização do hormônio etinilestradiol (**1**) pelo composto ( $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), visto que a solubilidade deste composto em água é baixa, vários ensaios foram realizados na presença de um tensoativo (surfactante). Tais substâncias poderiam funcionar como uma “ponte” entre a molécula alvo (de caráter apolar) e as espécies reativas produzidas em meio aquoso (especialmente radicais hidroxila). Dois tensoativos foram selecionados, aliquat 336 (um sal de amina quaternária, catiônico) e laurilsulfato de sódio (aniônico), cujas estruturas são mostradas na Figura 4.2.



**Figura 4.2** – Estruturas químicas dos surfactantes aliquat 336 e laurilsulfato de sódio

Para verificar a influência da adição do tensoativo e de outras variáveis um planejamento fracionário  $2^{4-1}$  foi construído. A descrição do planejamento, bem como os resultados obtidos nos ensaios, são mostrados na Tabela 4.2.

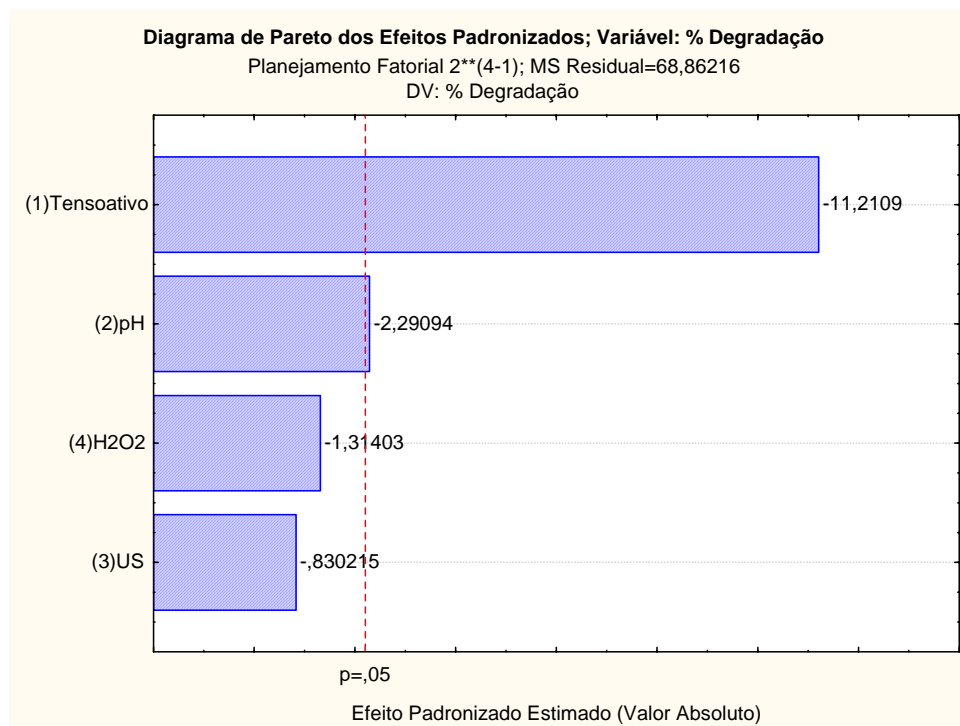
**Tabela 4.2** - Planejamento fracionário  $2^{4-1}$  relativo à degradação do etinilestradiol promovida pelo composto  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Todos os detalhes experimentais encontram-se descritos no item 3.2.1

Experimento	Tensoativo <sup>a</sup>	pH	US	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	% Degradação	
1	A	2	Ausente	Ausente	68,8	78,8
2	B	2	Ausente	Presente	4,0	12,3
3	A	5	Ausente	Presente	44,5	40,6
4	B	5	Ausente	Ausente	5,1	4,8
5	A	2	Presente	Presente	46,4	57,8
6	B	2	Presente	Ausente	6,7	12,3
7	A	5	Presente	Ausente	47,0	47,3
8	B	5	Presente	Presente	7,3	9,7

<sup>a</sup> A = aliquat 336; B = laurilsulfato de sódio

Pelo gráfico de Pareto (Figura 4.3), observa-se que o tipo de tensoativo empregado e o pH foram as variáveis significativas ao nível de 95% confiança. A degradação do etinilestradiol é fortemente favorecida pelo uso do tensoativo aliquat 336 (de caráter catiônico) no meio reacional. O uso de um tensoativo catiônico permite uma interação mais efetiva entre as espécies reativas formadas no meio aquoso e a molécula alvo, de caráter apolar, levando a uma degradação mais eficiente desta última. A variável pH apresentou uma pequena influência sobre o resultado. Deste modo, em pH 2, provavelmente ocorre uma degradação redutiva do composto (note que a variável H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fonte de radicais hidroxilas no processo oxidativo tem efeito negativo neste processo), supostamente via uma transferência de elétrons da superfície do Fe<sup>0</sup> para a molécula alvo [21]. Valores mais altos de pH favorecem a formação de óxidos/hidróxidos que passivam o metal, impedindo que a superfície metálica doe elétrons para o substrato, não ocorrendo degradação significativa da molécula [86]. As outras variáveis avaliadas (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e US) parecem não ter influência sobre o resultado final; entretanto ambas variáveis apresentaram efeitos negativos o que indica que a ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de US seria o mais indicado para esse sistema.

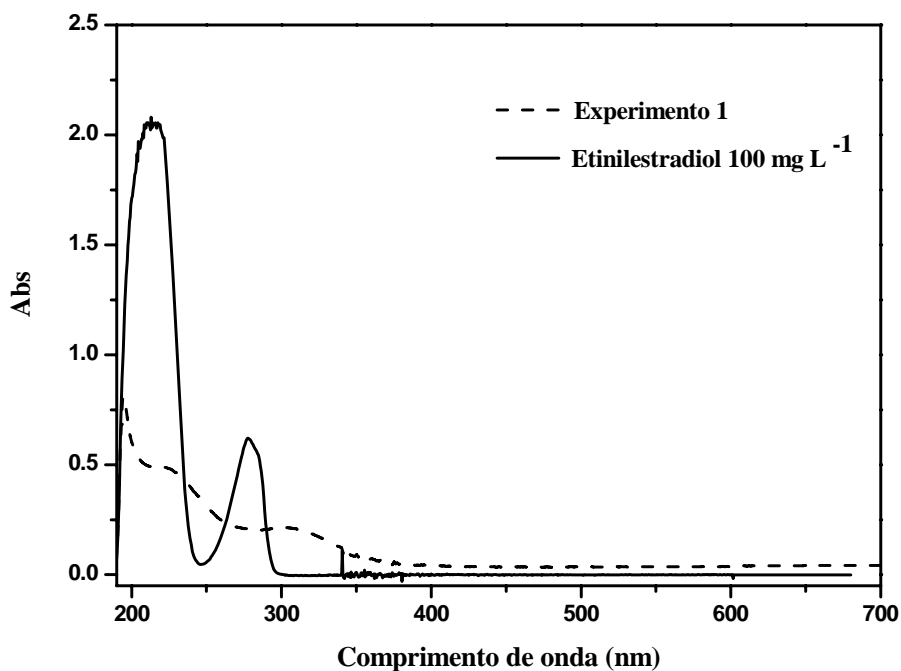




**Figura 4.3** - Gráfico de pareto relativo ao planejamento fatorial mostrado na Tabela 4.2

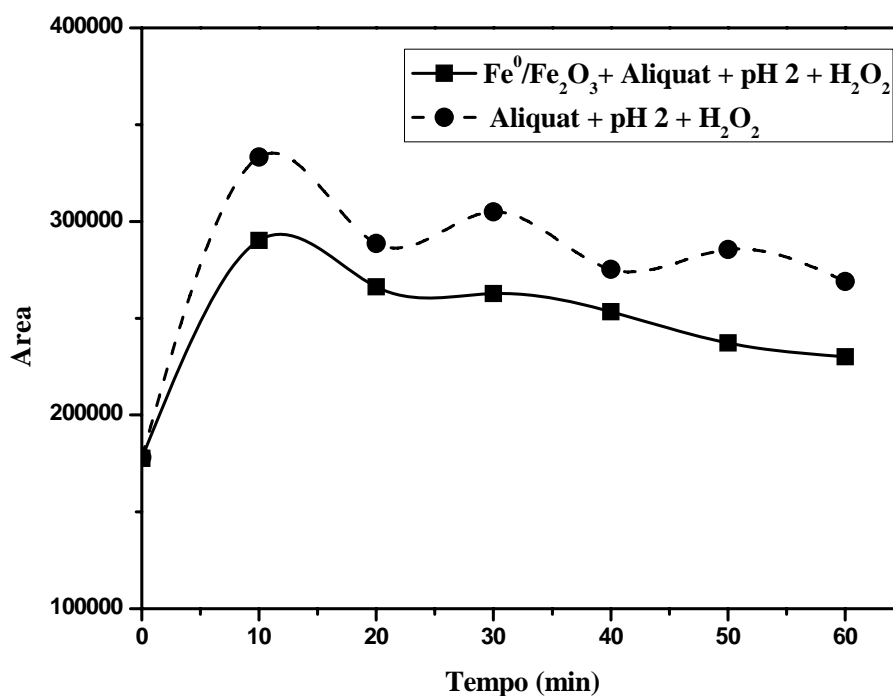
Deve-se enfatizar que o substancial incremento na taxa de degradação do etinilestradiol causada pelo composto  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3$  na presença de um tensoativo foi verificado pela primeira vez no presente estudo. Tentativas de se elucidar a estrutura dos produtos formados por ESI-MS (inserção direta) mostraram-se inviáveis devido à interferência mascarante, devido à alta intensidade, dos ânions de  $m/z$  368 e 452, oriundos do alíquat 336, e do ânion de  $m/z$  265, relativo ao laurilsulfato de sódio.

A degradação do etinilestradiol pelo composto  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi também monitorada por espectrofotometria UV-Vis. Os espectros obtidos (Figura 4.4) da solução original do etinilestradiol e da alíquota retirada da solução resultante do experimento 1 (degradação média de 74%) mostram o desaparecimento das bandas características do etinilestradiol indicando, conseqüentemente, sua degradação e, provavelmente, a formação de outros produtos.



**Figura 4.4** – Espectros UV-Vis da solução inicial de etinilestradiol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) e da solução resultante do processo de degradação (experimento 1, Tabela 4.2)

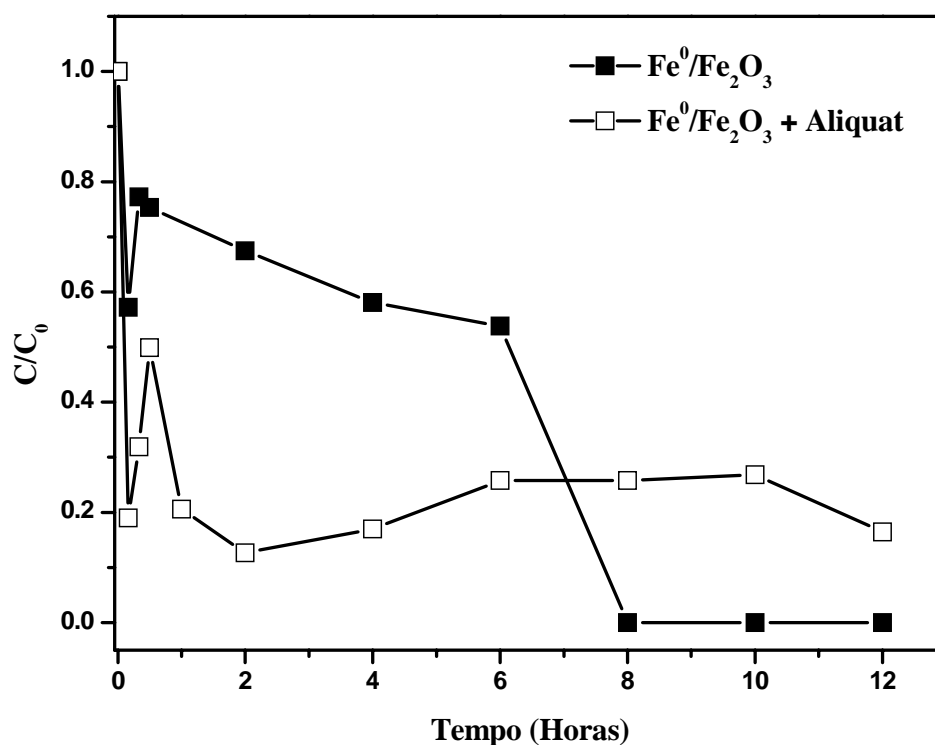
Entretanto, ao realizar um estudo mais aprofundado sobre a interação do surfactante aliquat e o etinilestradiol postulou-se- que este último poderia ficar retido nas micelas do surfactante. Para avaliar este fenômeno de superfície e a extensão das taxas de degradação obtidas com a utilização do surfactante aliquat realizou-se um novo experimento, cujos resultados estão apresentados na Figura 4.5.



**Figura 4.5** – Determinação da influência do surfactante aliquat na degradação do etinilestradiol

Este experimento foi realizado monitorando o etinilestradiol (a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ), através das análises de HPLC-UV, em uma solução a  $\text{pH} = 2,0$  contendo  $0,01\%$  m/v de aliquat, na presença e ausência do composto e peróxido de hidrogênio. De acordo com a Figura 4.5, verifica-se que não há mudança significativa nas áreas dos picos cromatográficos referentes ao etinilestradiol em uma solução contendo aliquat, tanto na presença quanto na ausência dos compostos oxidantes, durante os 60 min monitorados. Com base nisso é possível inferir sobre uma possível irreversível degradação do etinilestradiol na presença do surfactante.

Contudo, foi realizado outro experimento avaliando esta mesma interação entre o etinilestradiol e o surfactante aliquat e também a ação do composto em diferentes condições. Em um volume de  $200,0 \text{ mL}$  de solução de concentração  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de etinilestradiol, em  $\text{pH} 3$ , foi adicionado  $2 \text{ g}$  de composto e  $10,0 \text{ mL}$  de peróxido de hidrogênio ( $30\%$ ). Foram retiradas alíquotas de  $1,00 \text{ mL}$  nos tempos de 0, 20, 30, 60 min. e 2, 4, 6, 8, 9, 10 e 12 horas, as quais posteriormente foram analisadas por HPLC-UV. O mesmo experimento foi repetido, mas acrescentando o surfactante aliquat numa concentração final de  $0,01\%$  m/v. O resultado deste experimento é apresentado na Figura 4.6.



**Figura 4.6** – Monitoramento da degradação do etinilestradiol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) pelo sistema  $Fe^0/Fe_2O_3 + H_2O_2$ , em pH 3, na presença e ausência do surfactante Aliquat. As concentrações foram normalizadas em função do tempo e obtidas pela análise de HPLC-UV

Este resultado mostra que em tempos reacionais superiores a 1 hora, a concentração do etinilestradiol começa a decrescer e, após 8 horas, tem-se 100% da sua degradação na ausência do surfactante. Na presença do surfactante a “degradação” parece ser significativa, mas fica constante (por volta de 80 %) ao longo do tempo. Isto indica, mais uma vez, que o etinilestradiol, ao contrário de ser degradado, fica retido nas micelas do surfactante.

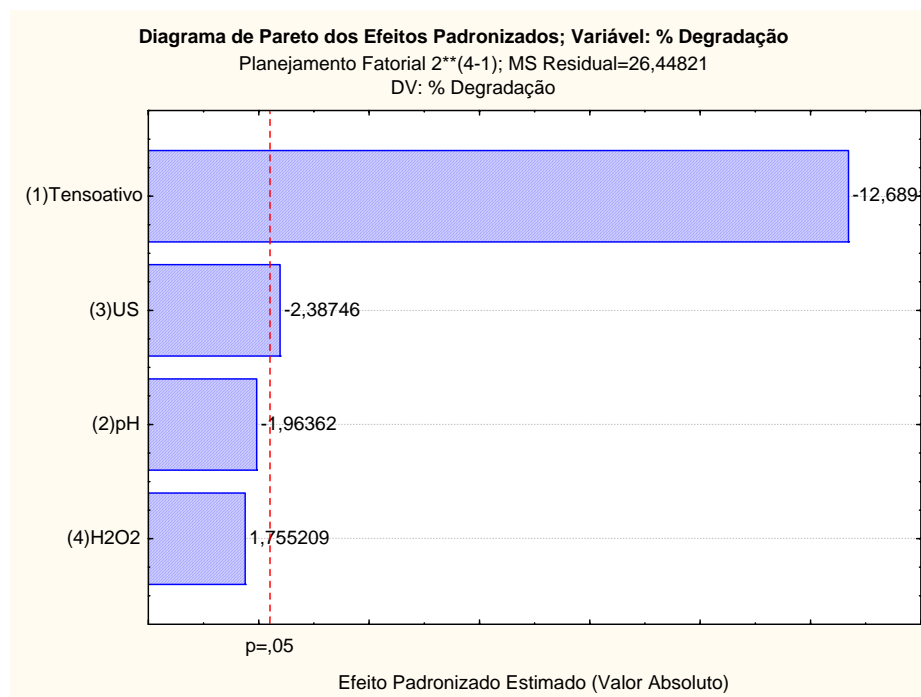
Realizou-se também o estudo da degradação da carbamazepina utilizando o sistema  $Fe^0/Fe_2O_3$ . Também neste caso, vários ensaios foram realizados na presença dos tensoativos Aliquat 336 e laurilsulfato de sódio (Figura 4.2). O planejamento fracionário  $2^{4-1}$  é mostrado na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3** - Planejamento fracionário  $2^{4-1}$  relativo à degradação da carbamazepina promovida pelo composto  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Todos os detalhes experimentais encontram-se descritos no item 3.2.1

Experimento	Tensoativo	pH	US	$\text{H}_2\text{O}_2$	% Degradação	
1	A	2	Ausente	Ausente	51,8	52,2
2	B	2	Ausente	Presente	14,8	12,8
3	A	5	Ausente	Presente	49,5	43,6
4	B	5	Ausente	Ausente	9,9	6,4
5	A	2	Presente	Presente	49,3	39,2
6	B	2	Presente	Ausente	9,2	7,4
7	A	5	Presente	Ausente	31,5	30,1
8	B	5	Presente	Presente	14,1	11,3

<sup>a</sup> A = alquat 336; B = laurilsulfato de sódio

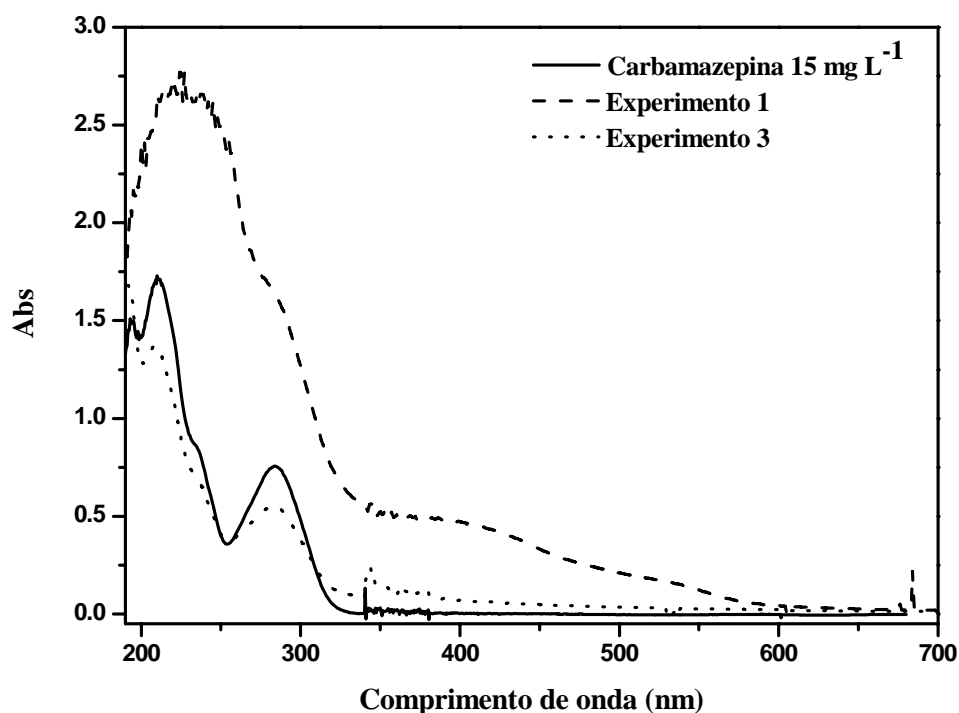
Pelo gráfico de Pareto (Figura 4.7), observa-se que o tipo de tensoativo empregado foi a variável que mais afetou a taxa de degradação, sendo significativa ao nível de 95% confiança. Neste caso, o uso do tensoativo catiônico alquat 336 contribuiu para provocar um incremento médio de 32 % na taxa de degradação da carbamazepina. A energia ultrassônica também apresentou efeito significativo e negativo, o que indica que seu uso reduz a taxa de degradação (numa média de 6%). Esse resultado não era esperado, visto que o US deveria auxiliar na liberação de íons para a solução, a partir do composto, facilitando a geração de radicais hidroxila. As variáveis pH e peróxido de hidrogênio não apresentaram efeitos significativos para a degradação da carbamazepina, muito embora os resultados indiquem que o pH 2,0 e a presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  melhorem ligeiramente a taxa de degradação.



**Figura 4.7** - Gráfico de Pareto relativo ao planejamento fracionário mostrado na Tabela 4.3

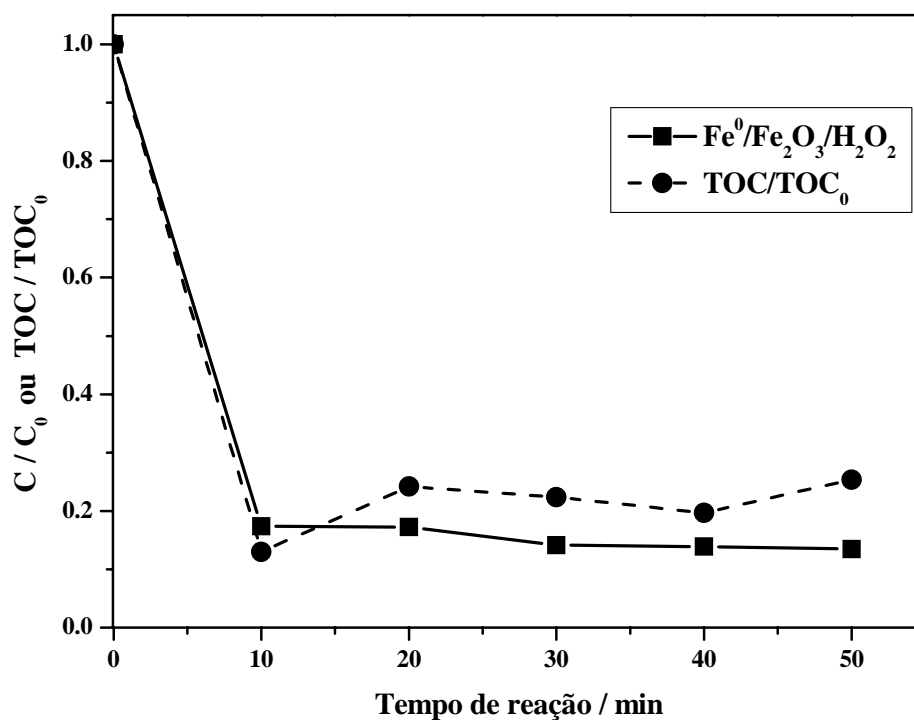
Vale ressaltar que o incremento na taxa de degradação da carbamazepina causada pelo composto  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3$  na presença de um tensoativo (neste caso, o tensoativo catiônico alíquat 336) não encontra precedentes na literatura. Tal metodologia, após completa otimização, poderá vir a ser empregada como uma alternativa promissora na degradação deste fármaco e de outros poluentes emergentes. Tentativas de se elucidar a estrutura dos produtos formados por ESI-MS (inserção direta) mostraram-se inviáveis devido à interferência mascarante, devido à alta intensidade, dos ânions de  $m/z$  368/ 452, oriundos do alíquat 336, e do ânion de  $m/z$  265, relativo ao laurilsulfato de sódio.

A degradação da carbamazepina pelo sistema Fenton heterogêneo foi, também, avaliada através de medidas efetuadas por espectrofotometria UV-Vis. Os espectros obtidos (Figura 4.8) da solução original da carbamazepina e de alíquotas retiradas das soluções resultantes dos experimentos 1 e 3, ausência e presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  respectivamente (os que proporcionaram as maiores taxas de degradação - Tabela 4.3) indicam uma redução na absorvância e uma alteração nos espectros de absorção, que provavelmente indicam a degradação da carbamazepina e sua conversão em outros produtos reacionais. Observe que na formação dos novos produtos de degradação, estes absorvem mais no mesmo comprimento de onda que a carbamazepina.



**Figura 4.8** – Espectros UV-Vis da solução inicial da carbamazepina ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) e das soluções resultantes de dois processos de degradação (experimentos 1 e 3, Tabela 4.3)

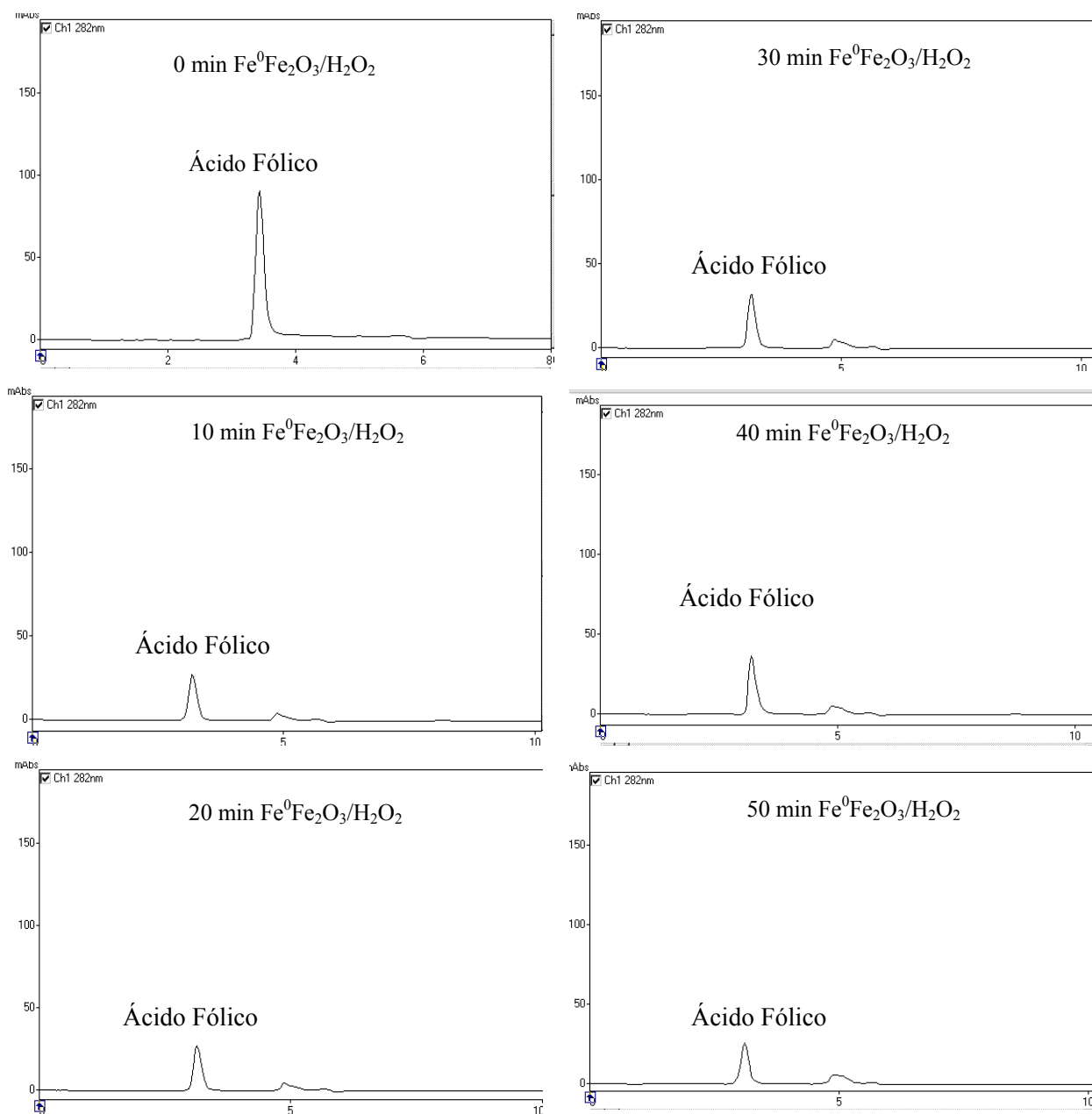
Em virtude dos excelentes resultados obtidos com o sistema Fenton heterogêneo ( $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{pH } 5$ ), como descrito na Tabela 4.1 para o composto vitamínico ácido fólico, estudo aprofundado foi realizado. Deste modo, alíquotas foram coletadas após tempos reacionais de 10, 20, 30, 40 e 50 min e as taxas de degradação e mineralização do ácido fólico, foram avaliadas por HPLC-UV e TOC, respectivamente. Os resultados são apresentados na Figura 4.9.



**Figura 4.9** – Taxas de degradação (por HPLC-UV) e mineralização (por TOC) do ácido fólico em meio aquoso (pH 5) proporcionadas pelo sistema Fenton heterogêneo ( $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) em função do tempo reacional

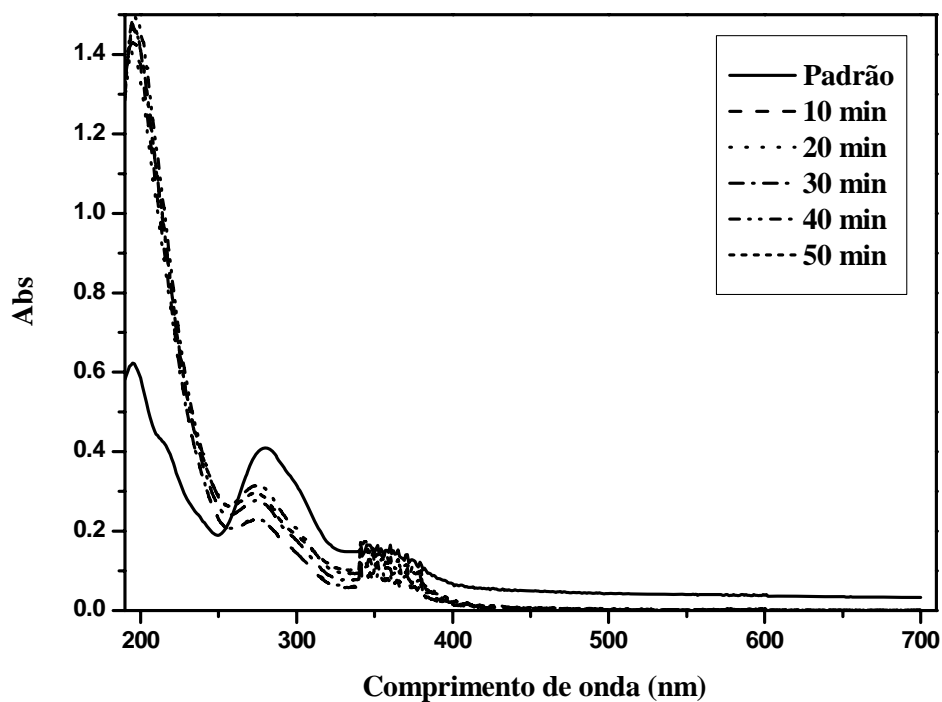
De acordo com a Figura 4.9, pode-se observar que, após um tempo reacional de apenas 10 min, cerca de 90 % do ácido fólico havia se degradado, com uma taxa de mineralização próxima a 80 %. A sequência de cromatogramas mostrados na Figura 4.10 obtidos a partir da solução inicial e das alíquotas coletadas em tempos reacionais sucessivos é consistente com a elevada taxa de mineralização observada, pois nenhum outro pico cromatográfico foi detectado após 50 min de reação.





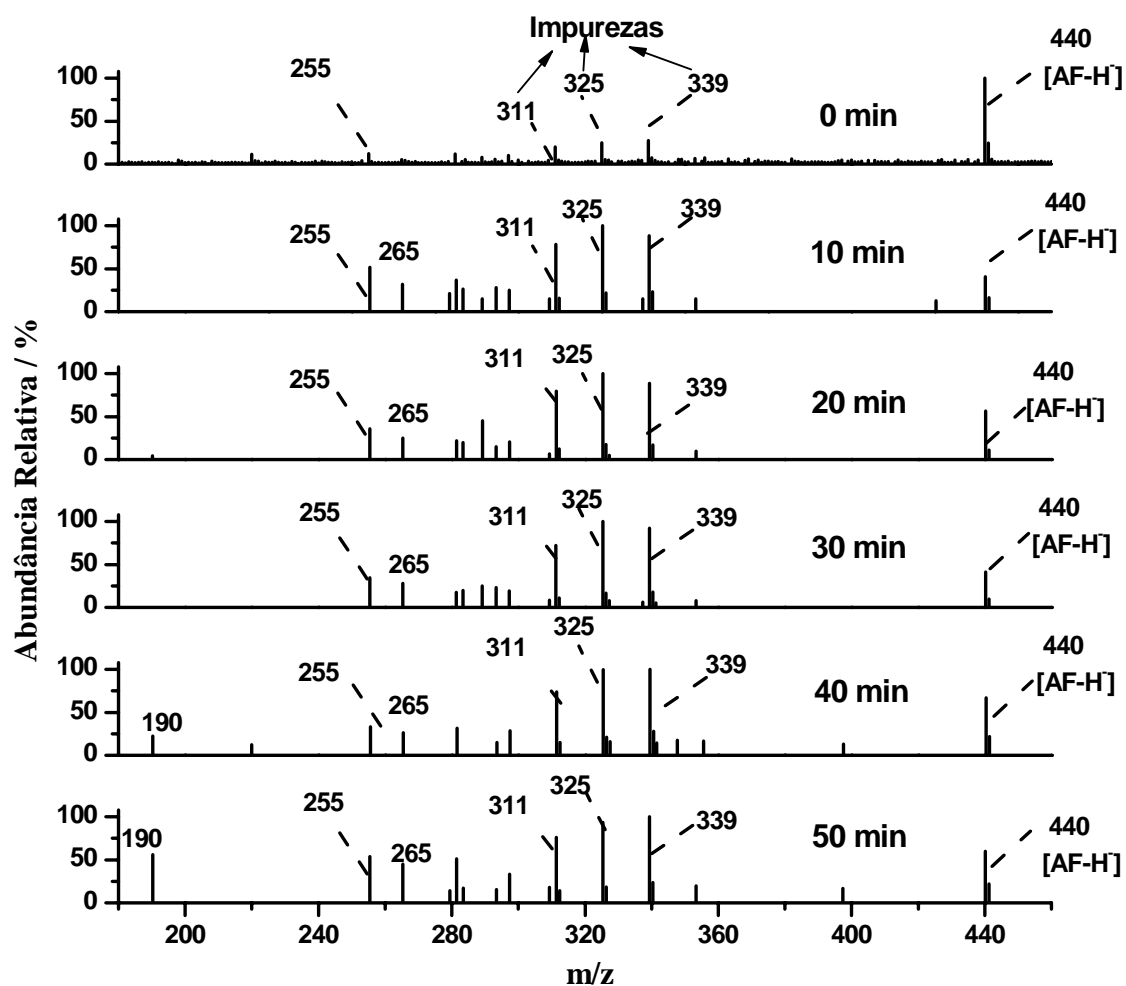
**Figura 4.10** – Cromatogramas obtidos por HPLC-UV da solução inicial do ácido fólico ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de reação

O monitoramento da reação do ácido fólico com o sistema Fenton heterogêneo ( $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) em pH 5, também foi realizado pela espectrofotometria de absorção molecular na região UV-Vis, cujos os espectros estão apresentados na Figura 4.11. Nestes espectros é possível observar uma nítida e contínua diminuição do comprimento de onda de máxima absorção (282 nm) característico do ácido fólico. Nota-se, também que após 10 min de reação, não há mudanças significativas nos espectros das alíquotas.



**Figura 4.11** – Espectros UV-Vis da solução aquosa inicial do ácido fólico ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) e das alíquotas coletadas após sucessivos tempos de reação com o sistema Fenton heterogêneo ( $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) em pH 5

As amostras também foram analisadas pela técnica ESI-MS, no modo negativo, ESI(-)-MS, na tentativa de se detectar a presença de possíveis produtos e intermediários reacionais porventura formados nestas condições. Os resultados são mostrados na Figura 4.12.



**Figura 4.12** – ESI(-)-MS (infusão direta) de alíquotas retiradas da reação entre o ácido fólico (1) com o sistema Fenton heterogêneo ( $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) em solução aquosa (pH 5) após tempos reacionais de: 0 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min e 50 min

Na Figura 4.12 (0 min) relativa ao ESI(-)-MS da solução original de ácido fólico (AF), observa-se a presença do ânion de  $m/z$  440, referente ao ácido fólico desprotonado, i. e.  $[\text{AF} - \text{H}]^-$  e outros ânions de  $m/z$  339, 325 e 311 referentes, possivelmente, à impurezas provenientes do reagente que se utilizou no preparo da solução ou mesmo da fonte de ionização do espectrômetro de massas. Com o início da reação, observou-se um aumento na intensidade de tais ânions em relação ao ânion  $[\text{AF} - \text{H}]^-$  (10 a 50 min), mas nenhum outro (novo) ânion foi detectado em tais espectros. Tais resultados estão, pois, consistentes com os dados obtidos por HPLC-UV e TOC (Figura 4.9), os quais indicaram que o sistema Fenton heterogêneo foi capaz de causar a degradação do ácido fólico em meio aquoso com uma elevada taxa de mineralização.

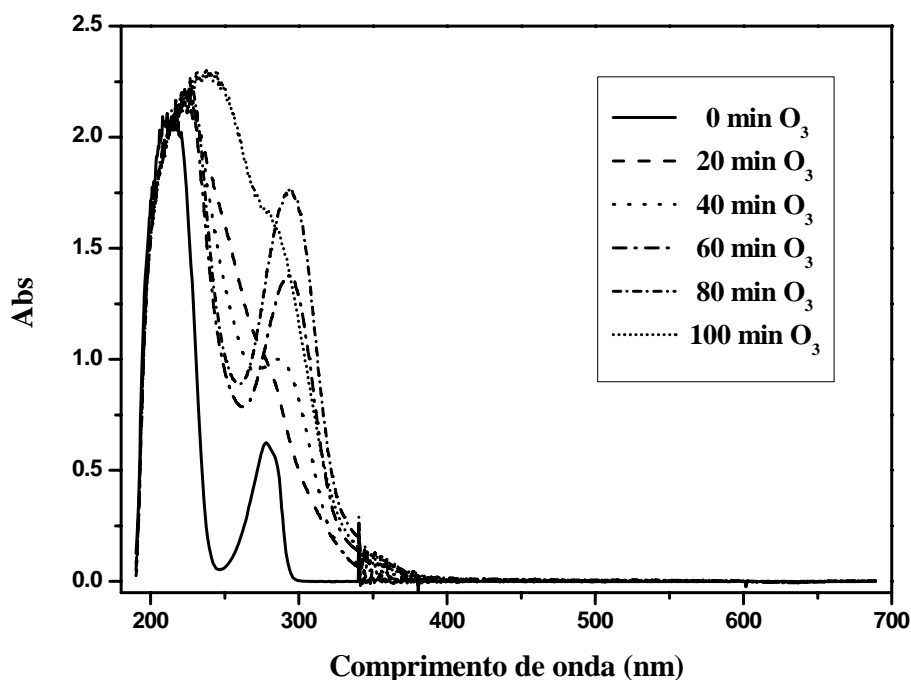
## 4.3 – Ozonólise

### 4.3.1- Etinilestradiol

#### 4.3.1.1 – Reações conduzidas em pH 5

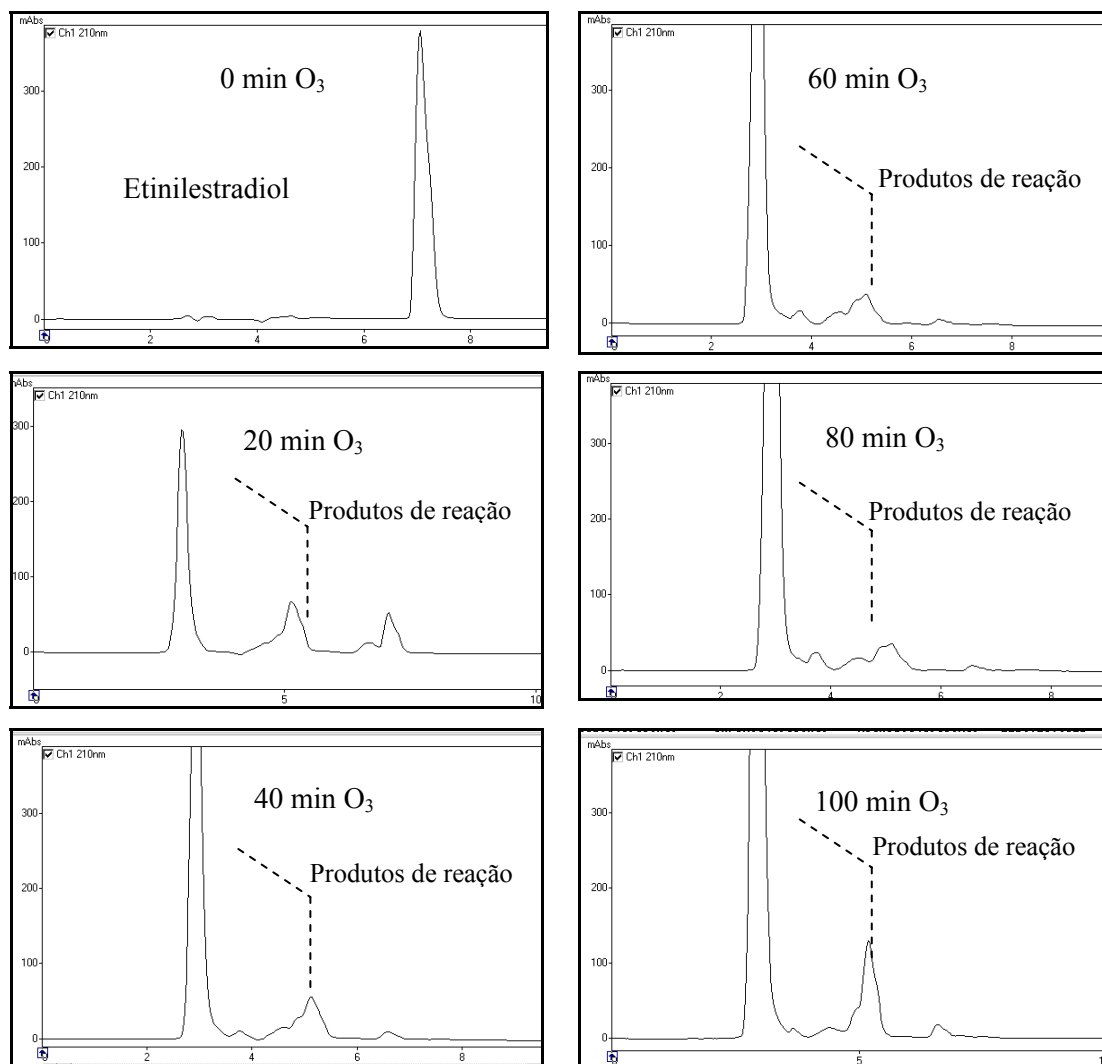
Os testes preliminares como o hormônio etinilestradiol (Tabela 4.1) indicaram a ozonólise como um processo de grande potencial na degradação do etinilestradiol (os ensaios foram conduzidos com as soluções em pH = 5). Assim, decidiu-se realizar um monitoramento deste processo, inicialmente por espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis. A Figura 4.13 mostra os espectros da solução inicial do etinilestradiol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) e aqueles obtidos de alíquotas retiradas após tempos de reação entre 20 e 100 minutos.

Observa-se na Figura 4.13, que os espectros de UV-Vis sofreram mudanças durante o transcorrer da reação. A absorvância no comprimento de onda na região de 300 nm mostrou um aumento constante. Simultaneamente, observou-se mudanças contínuas nas regiões entre 200- 240 nm. Estes resultados indicaram que, concomitante ao consumo do composto, houve formação de novos produtos. Estes produtos serão detalhadamente discutidos a frente.



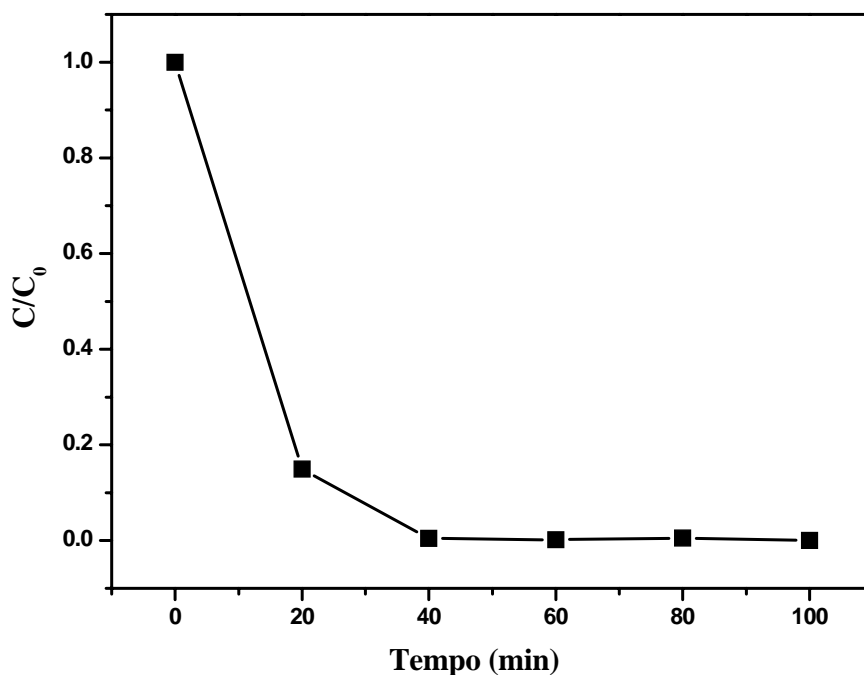
**Figura 4.13** – Espectros UV-Vis da solução inicial do etinilestradiol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) e das alíquotas coletadas após sucessivos tempos de reação com ozônio em pH 5

Os cromatogramas obtidos por HPLC-UV, tanto da solução inicial quanto das alíquotas coletadas após 20, 40, 60, 80 e 100 min, são apresentados na Figura 4.14. É possível observar a diminuição da intensidade do pico referente ao etinilestradiol (**1**), com tempo de retenção de 7,2 min, e o aumento da intensidade dos picos referentes aos produtos de reação, os quais são formados continuamente no transcorrer da reação.



**Figura 4.14** – Cromatogramas obtidos por HPLC-UV da solução inicial do etinilestradiol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição ao ozônio (reação conduzida em pH 5)

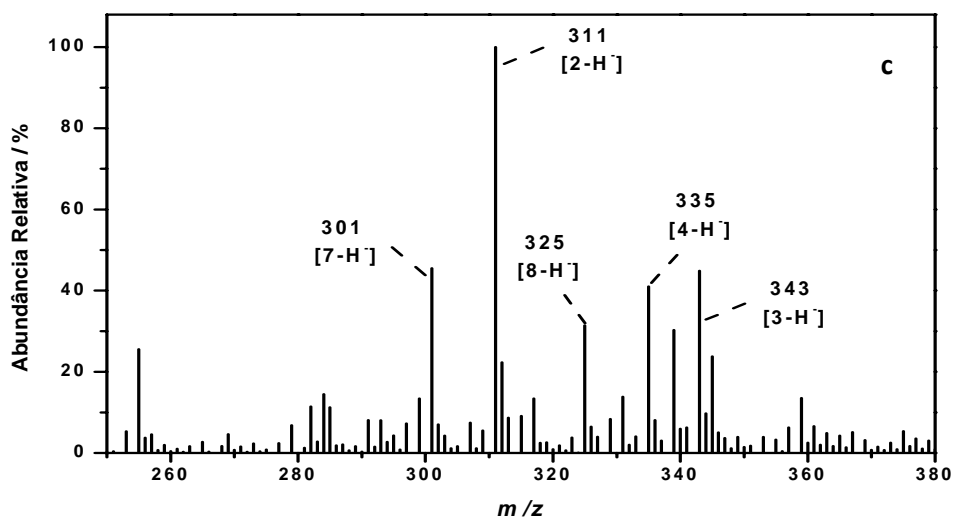
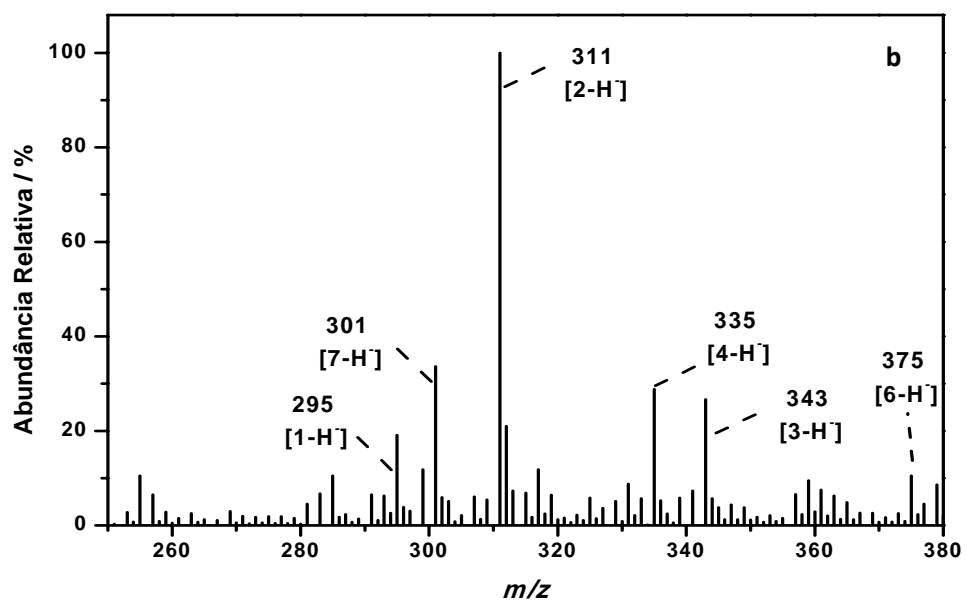
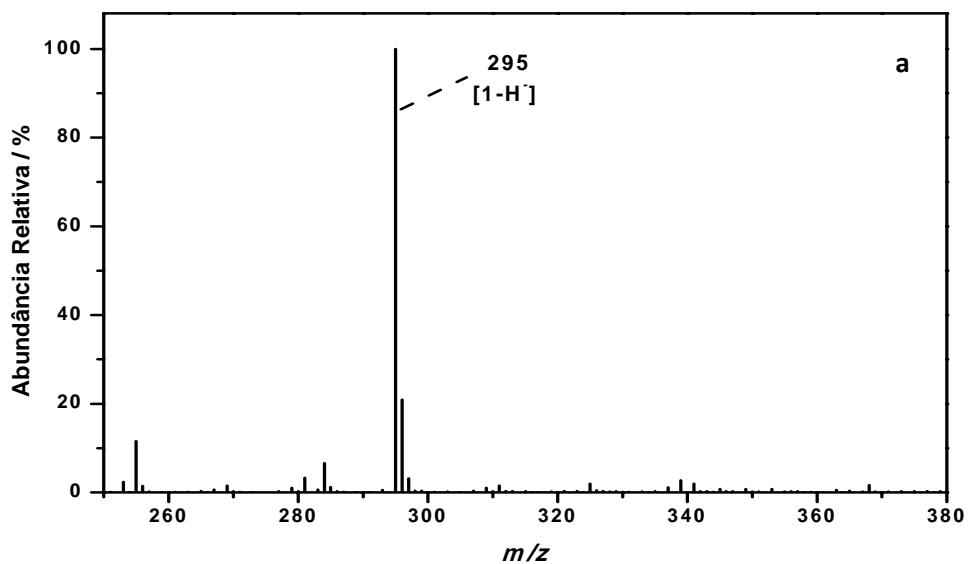
As concentrações normalizadas do etinilestradiol (para a solução inicial foi estabelecida a concentração normalizada de 1) em função do tempo são apresentadas na Figura 4.15.

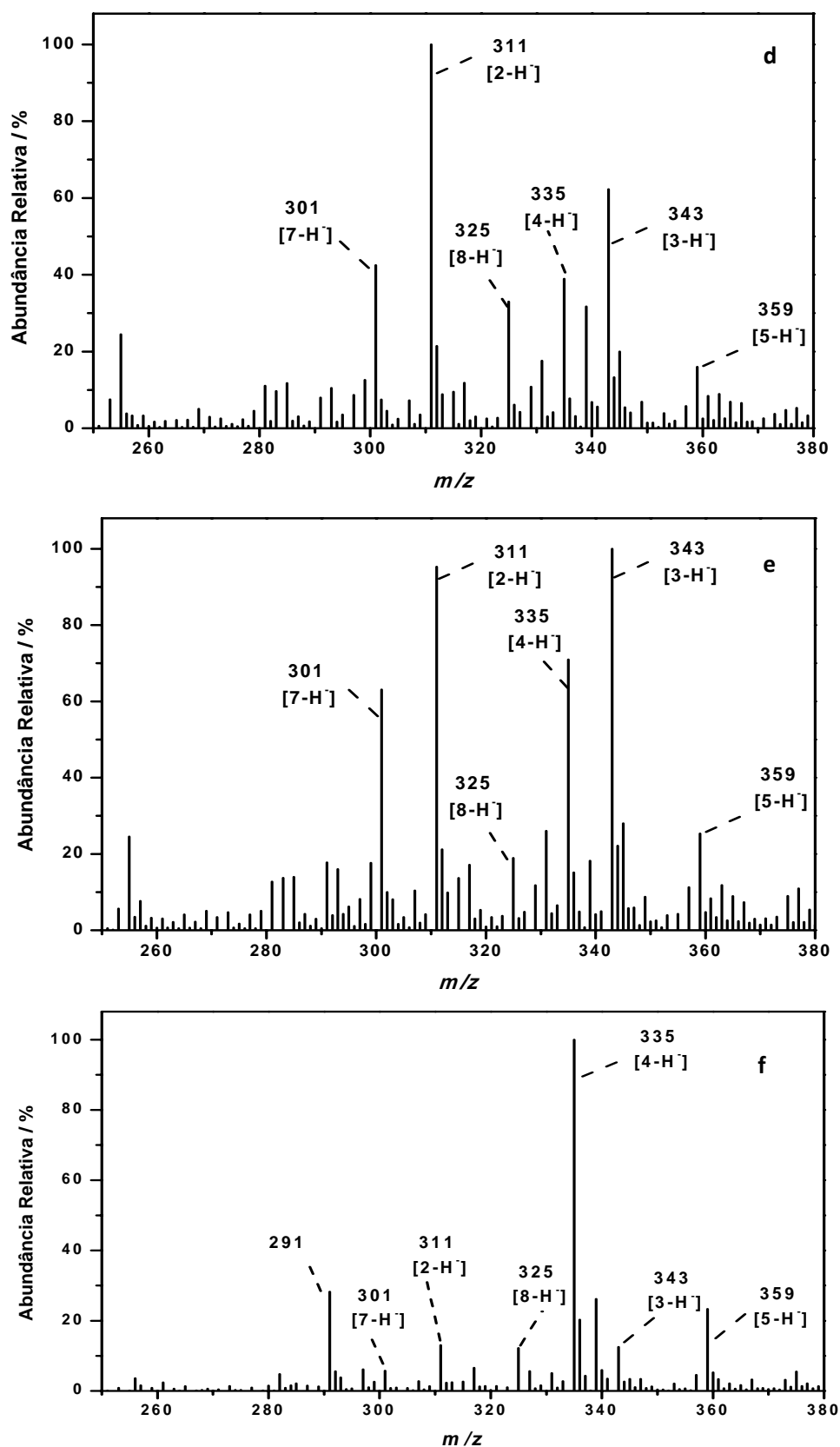


**Figura 4.15** – Concentrações normalizadas (obtidas a partir de HPLC-UV) do etinilestradiol (**1**) em função do tempo de exposição ao ozônio (pH 5)

De acordo com a Figura 4.14 e a Figura 4.15 é possível observar que, após 40 min de reação, cerca de 99% do etinilestradiol foi degradado com a concomitante formação de produtos. Estes resultados sugerem que o ozônio promove a degradação do hormônio, mas não a sua mineralização. Análises de carbono orgânico total (TOC) não foram realizadas visto que a solução inicial de etinilestradiol (**1**) foi preparada utilizando-se uma mistura de metanol/água (3:7) como solvente.

A fim de se avaliar os produtos formados neste processo e, conseqüentemente, propor uma rota de degradação do etinilestradiol (**1**) pelo ozônio, as soluções foram analisadas por espectrometria de massas com ionização electrospray no modo negativo, ESI(-)-MS, via inserção direta. Os resultados são apresentados na Figura 4.16.

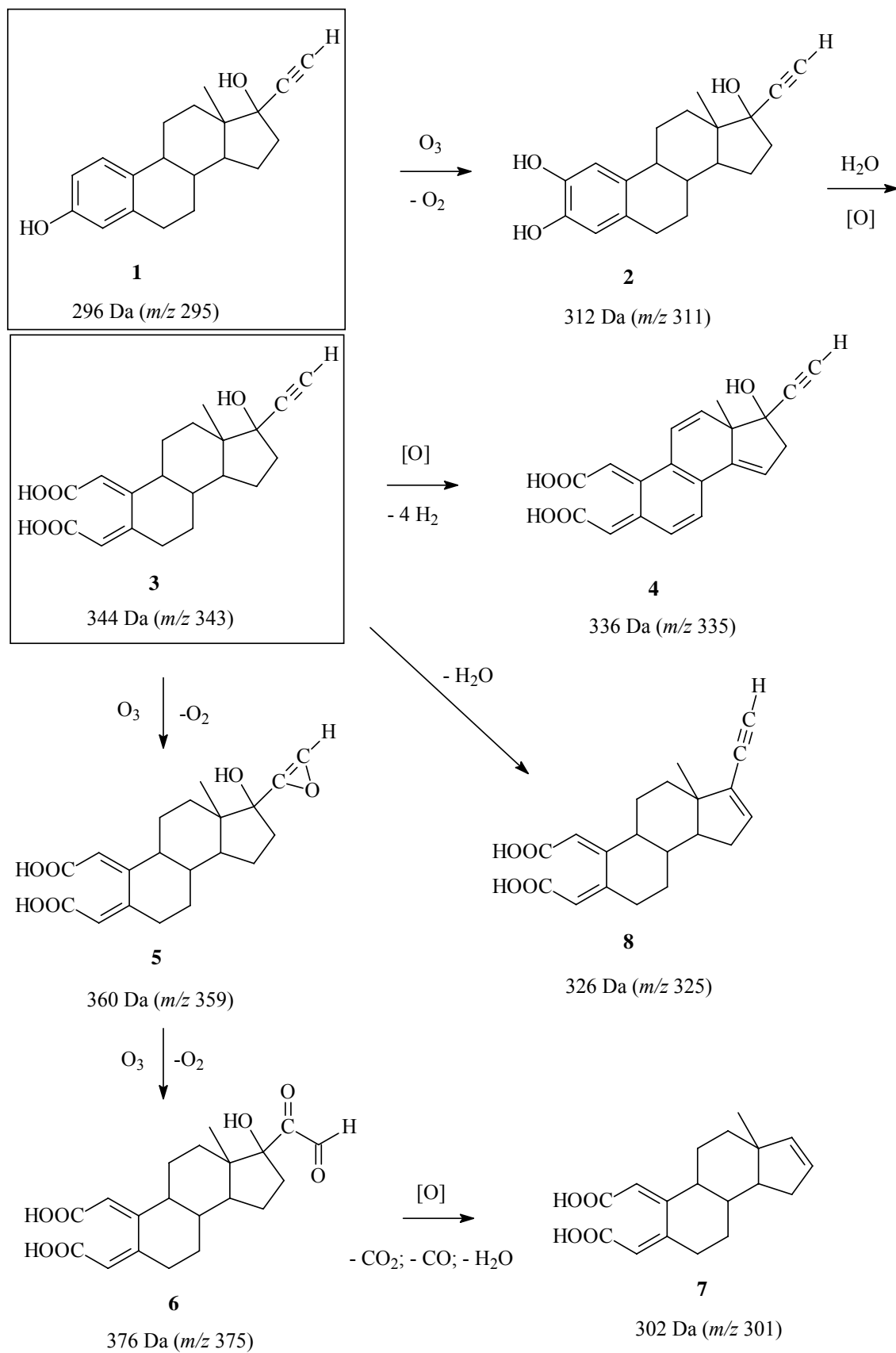




**Figura 4.16** – ESI(-)-MS (infusão direta) de alíquotas retiradas da reação entre o etinilestradiol (1) e ozônio, em pH 5, após tempos reacionais de: (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 60 min, (e) 80 min, (f) 100 min

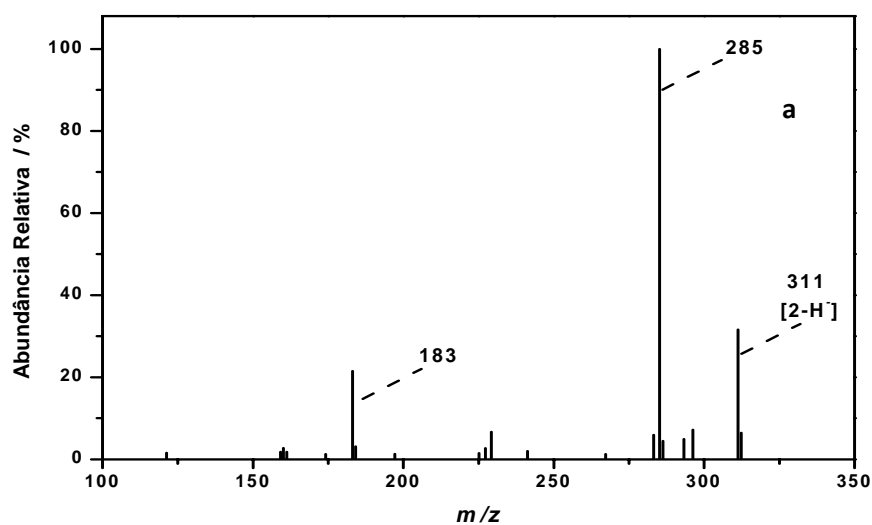


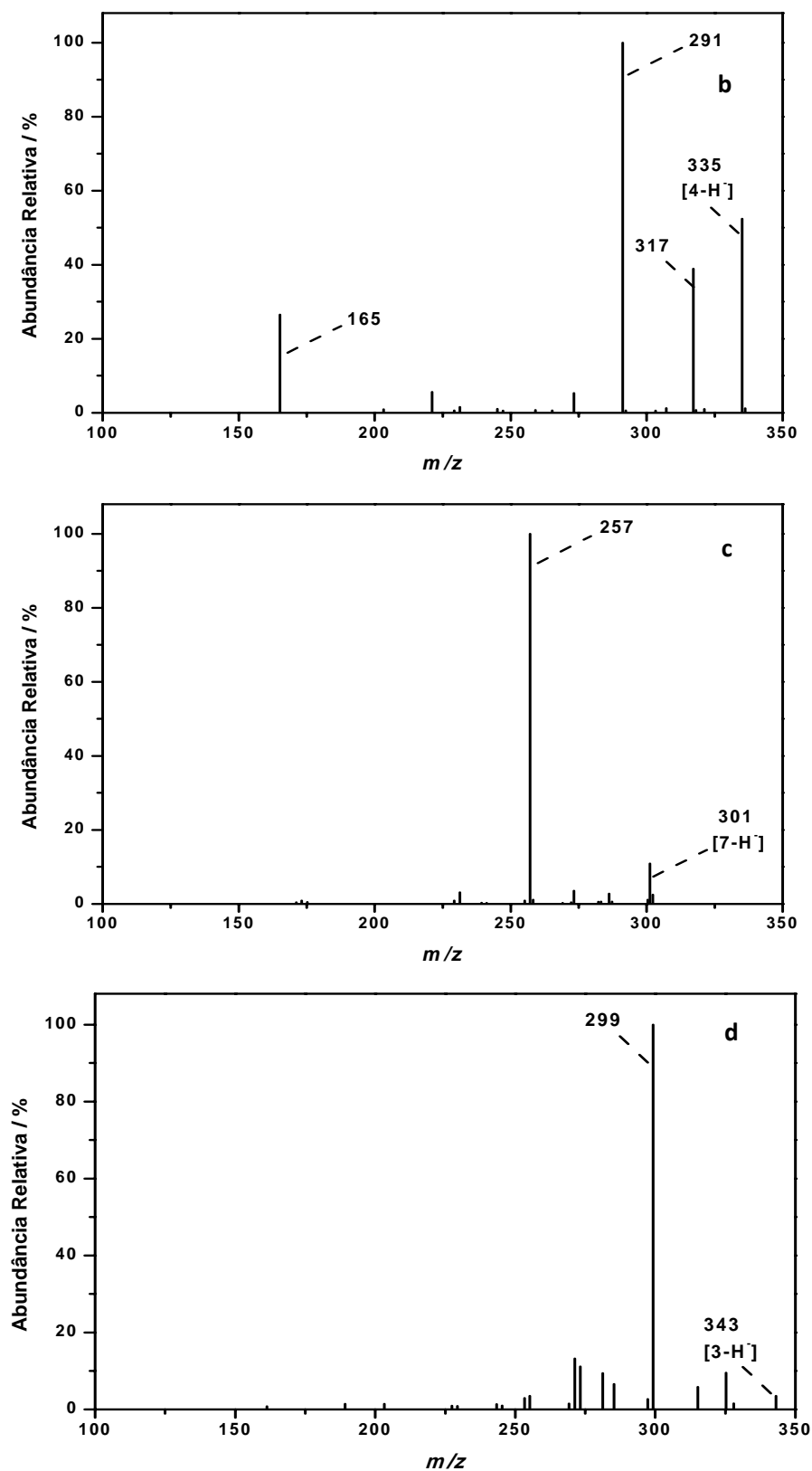
Na Figura 4.16a, relativa ao ESI(-)-MS da solução original de etinilestradiol (**1**), observa-se a presença majoritária do ânion de  $m/z$  295, referente à forma desprotonada do hormônio, i. e.  $[\mathbf{1} - \text{H}]^-$ . A seleção por massa e fragmentação deste ânion (espectro não mostrado) gerou um íon-produto de  $m/z$  269 pela perda de uma molécula de acetileno (26 Da). Após o início da reação com ozônio, novos ânions de  $m/z$  301, 311 (principalmente), 335 e 343, dentre outros, são detectados no ESI(-)-MS (Figuras 4.16b-4.16f). Simultaneamente, a intensidade do ânion  $[\mathbf{1} - \text{H}]^-$ , de  $m/z$  295, diminui continuamente indicando a completa degradação do hormônio. Com base nestes dados, e também no padrão de dissociação de tais ânions (como será discutido a seguir), uma rota de degradação do etinilestradiol (**1**) pelo ozônio foi proposta, como mostrado na Figura 4.17.



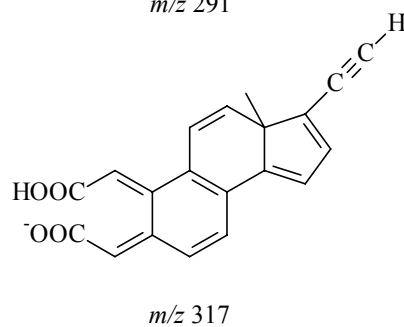
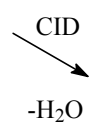
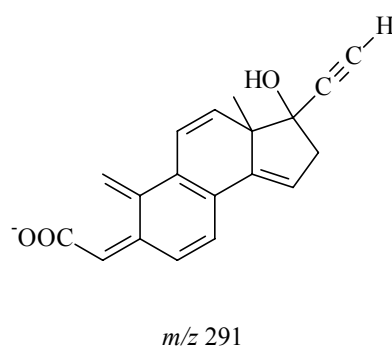
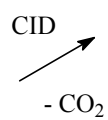
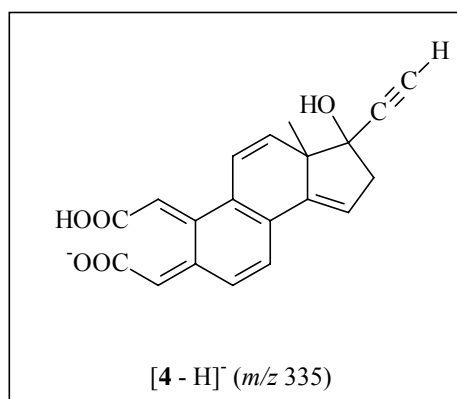
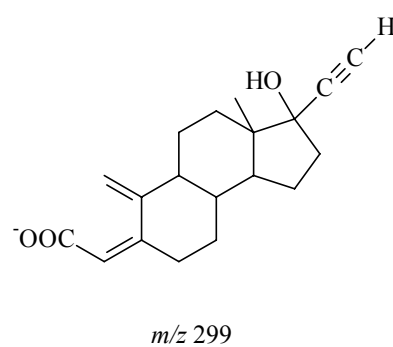
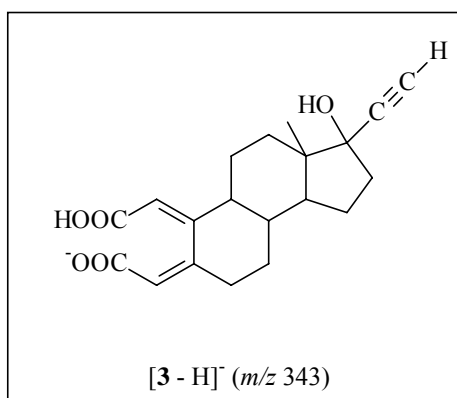
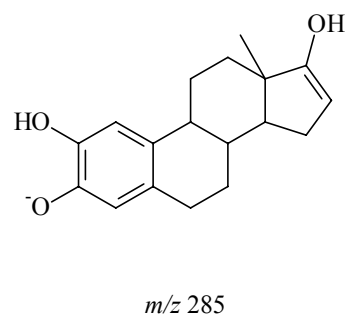
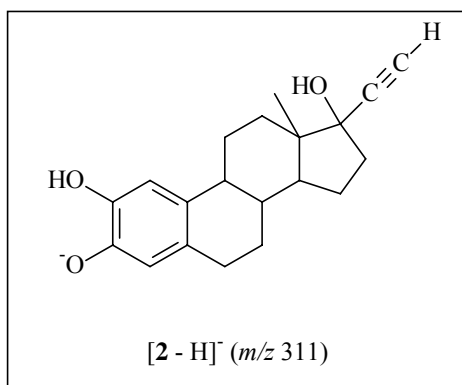
**Figura 4.17** – Proposta de formação dos produtos oriundos da reação do hormônio etinilestradiol (1) com o ozônio (pH 5)

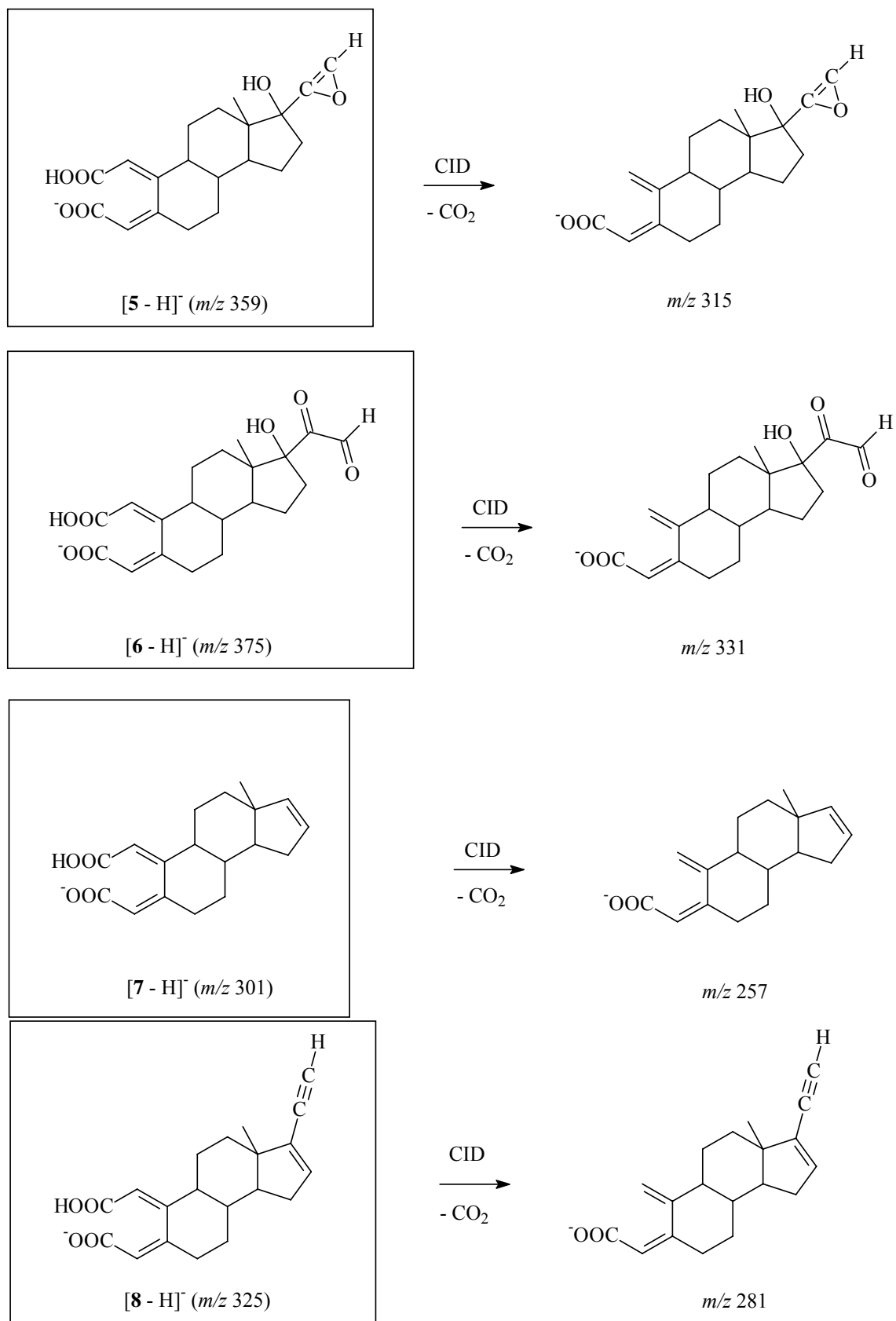
Inicialmente, etinilestradiol (**1**) reage com ozônio dando origem a um produto de oxidação (**2**) resultante da inserção de um átomo de oxigênio no anel fenólico de **1**. O composto **2** possui uma massa nominal de 312 Da e foi detectado, no ESI(-)-MS, na sua forma desprotonada, i. e.  $[2 - H]^-$ , de  $m/z$  311. Tal estrutura foi proposta com base em relatos da literatura [14] que mostram que a reação do ozônio com o anel fenólico de **1** é muito mais favorecida em relação à reação com o outro possível sítio de ataque nesta molécula, ou seja, a porção acetilênica. Outras estruturas isoméricas são também possíveis para o produto **2**, com a segunda hidroxila ocupando uma das três posições viáveis do anel fenólico de **1**. No entanto, visando facilitar a visualização, apenas uma destas estruturas está representada na Figura 4.17. Obviamente, tais isômeros, sendo isóbaros, não podem ser distinguidos no ESI(-)-MS. A seleção por massa e fragmentação do ânion  $[2 - H]^-$ , de  $m/z$  311, mostra, principalmente, a formação de um íon-produto de  $m/z$  285, através da perda de uma molécula de acetileno (26 Da), como mostrado nas Figuras 4.18 e 4.19. Este resultado comprova, portanto, que na formação de **2** a porção acetilênica de **1** permanece intacta.





**Figura 4.18** – Espectros MS-MS dos ânions  $[2-H]^-$ , de  $m/z$  311,  $[4-H]^-$ , de  $m/z$  335,  $[7-H]^-$ , de  $m/z$  301 e  $[3-H]^-$ , de  $m/z$  343, após seleção e fragmentação por colisão com hélio





**Figura 4.19** - Proposta de fragmentação para ânions [2 - H]<sup>-</sup>, [3 - H]<sup>-</sup>, [4 - H]<sup>-</sup>, [5 - H]<sup>-</sup>, [6 - H]<sup>-</sup>, [7 - H]<sup>-</sup>, e [8 - H]<sup>-</sup>

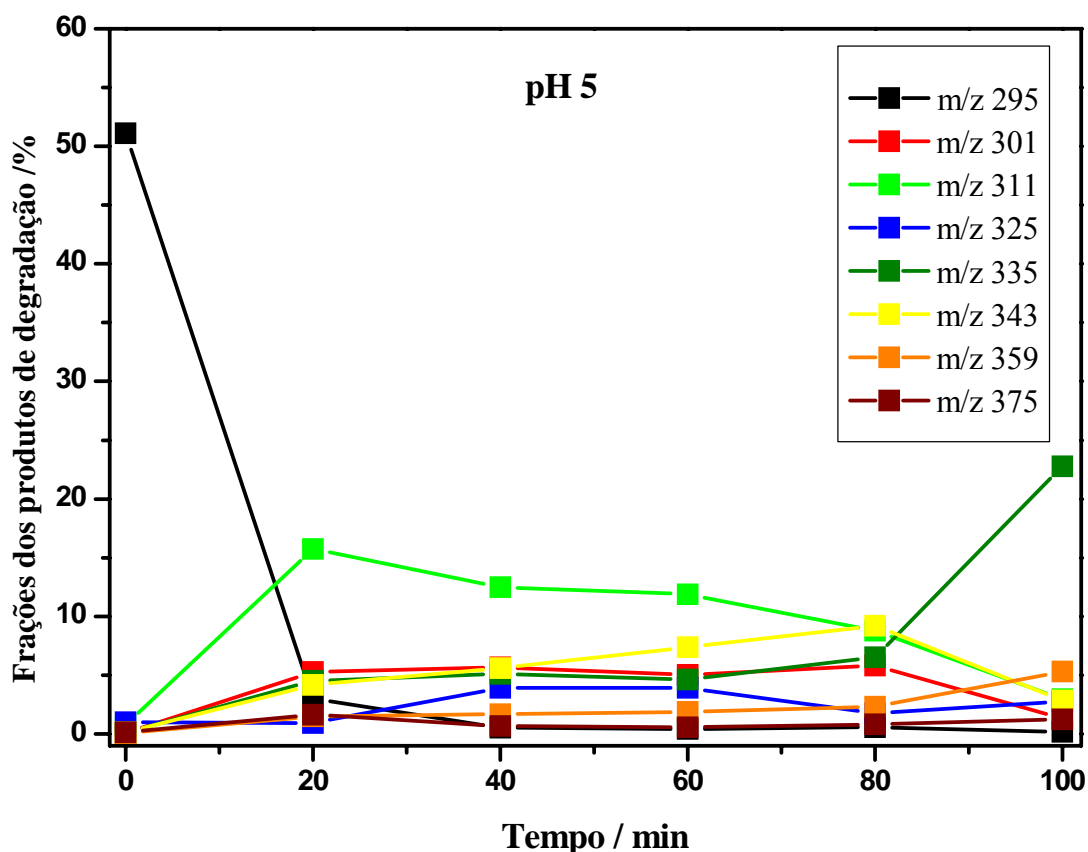
Dando sequência à rota de degradação, é sugerido que o composto **2** pode sofrer sucessivas oxidações, o que leva à abertura do anel fenólico e a consequente formação do produto **3** (novamente, apenas uma dentre as possíveis formas isoméricas deste produto é representada na Figura 4.17). Tal produto foi detectado, no ESI(-)-MS, na sua forma desprotonada, i. e.  $[\mathbf{3} - \text{H}]^-$ , de  $m/z$  343 (Figura 4.16). Vale ressaltar que o composto **3** foi previamente identificado como sendo um dos produtos formados durante a ozonólise do etinilestradiol [87]. A seleção por massa e fragmentação do ânion  $[\mathbf{3} - \text{H}]^-$  gerou um íon-produto de  $m/z$  299 pela eliminação preferencial de uma molécula de  $\text{CO}_2$  (44 Da) (Figuras 4.18). Nota-se que a fragmentação deste ânion, contrariamente ao observado para os ânions  $[\mathbf{1} - \text{H}]^-$  e  $[\mathbf{2} - \text{H}]^-$ , não gera íons-produto formados pela eliminação de acetileno. É importante mencionar, ainda, que o padrão de fragmentação do ânion  $[\mathbf{3} - \text{H}]^-$ , como mostrado na Figura 4.19, é condizente com a estrutura proposta para o produto **3**. Além disso, pode-se observar também que a intensidade do ânion  $[\mathbf{3} - \text{H}]^-$ , nos espectros ESI(-)-MS (Figura 4.16), aumenta continuamente, atingindo um valor máximo após um tempo reacional de cerca de 80 minutos e decrescendo posteriormente. Tais resultados possivelmente refletem o comportamento do produto **3** em solução, o qual é continuamente formado sendo, posteriormente convertido em outros produtos. Com base nesta premissa e nos dados fornecidos pelos ESI(-)-MS (Figura 4.16), foi possível propor várias rotas para o consumo de **3**, como sugerido na Figura 4.17. Deste modo, o composto **3** pode sofrer oxidação, através da extrusão de 4 moléculas de  $\text{H}_2$  dos anéis alifáticos, levando à formação do produto **4**, certamente estabilizado pela extensa conjugação das duplas ligações carbono-carbono existente em sua estrutura (Figura 4.17). O composto **4** foi detectado nos ESI(-)-MS como  $[\mathbf{4} - \text{H}]^-$  de  $m/z$  335, ânion este que se tornou predominante após um tempo reacional de 100 minutos (Figura 4.16). A fragmentação do ânion  $[\mathbf{4} - \text{H}]^-$  (Figura 4.18), que ocorre através de perdas de moléculas de  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 4.19), mostrou ser consistente com a estrutura proposta para o produto **4** (Figura 4.17).

Alternativamente, o composto **5**, detectado como  $[\mathbf{5} - \text{H}]^-$  de  $m/z$  359 nos ESI(-)-MS (Figura 4.16), foi sugerido ser formado através da inserção de um átomo de oxigênio na porção acetilênica de **3** (Figura 4.17). Em sequência, a formação do composto dicarbonílico **6** foi proposta ocorrer a partir de uma inserção de um átomo de oxigênio no anel oxireno de **5** seguida por um rearranjo. Finalmente, o composto **7** foi sugerido ser formado a partir da oxidação do grupo aldeído de **6**, gerando o respectivo

ácido carboxílico (não mostrado na Figura 4.17), seguida pela eliminação de moléculas de CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>O. Deve-se dizer, ainda, que as etapas envolvidas na sequência reacional proposta, i. e. **3** → **5** → **6** → **7** como acima descritas, foram baseadas nos aspectos característicos da reatividade química da molécula de ozônio, como amplamente descritos nos livros textos de química orgânica. Além destes, um outro produto (**8**) foi sugerido ser formado a partir de **3** através da eliminação de uma molécula de água (Figura 4.17). Os produtos **5**, **6**, **7**, **8** foram detectados em suas respectivas formas desprotonadas, como indicado nos espectros de ESI(-)-MS mostrados na Figura 4.16. A fragmentação dos ânions [**5** – H]<sup>-</sup>, [**6** – H]<sup>-</sup>, [**7** – H]<sup>-</sup> e [**8** – H]<sup>-</sup> (Figura 4.18), de *m/z* 359, 375, 301 e 325, respectivamente, levou a formação de íons-produto oriundos, principalmente, da perda de uma molécula CO<sub>2</sub> (Figura 4.19). Tais padrões de fragmentação estão, portanto, consistente com as estruturas propostas para os respectivos compostos.

Foi construído um gráfico (Figura 4.20) entre as frações dos ânions [**1** – H]<sup>-</sup> (*m/z* 295), [**2** – H]<sup>-</sup> (*m/z* 311), [**3** – H]<sup>-</sup> (*m/z* 343), [**4** – H]<sup>-</sup> (*m/z* 335), [**5** – H]<sup>-</sup> (*m/z* 359), [**6** – H]<sup>-</sup> (*m/z* 375), [**7** – H]<sup>-</sup> (*m/z* 301), e [**8** – H]<sup>-</sup> (*m/z* 325) como uma função do tempo reacional. Tais frações foram calculadas como a razão entre a intensidade de cada um destes ânions e a soma total da intensidade de todos os ânions na faixa de *m/z* entre 250 e 380 para cada um dos espectros de massas mostrados na Figura 4.16. Esta é uma metodologia conveniente para se monitorar as variações nas concentrações relativas das várias espécies durante o transcorrer da reação. Deste modo, os resultados indicam que, após um tempo reacional de 20 min, o etinilestradiol (**1**) atinge a mínima concentração. Nota-se também que o ânion [**2** – H]<sup>-</sup> (*m/z* 311) tem sua concentração máxima em 20 min de reação e ao final de 100 min de reação o produto de degradação que tem maior concentração é o [**4** – H]<sup>-</sup> (*m/z* 335). Indicando ser este o produto mais resistente ao ataque do ozônio. Já os ânions [**3** – H]<sup>-</sup> (*m/z* 343), [**5** – H]<sup>-</sup> (*m/z* 359), [**6** – H]<sup>-</sup> (*m/z* 375), [**7** – H]<sup>-</sup> (*m/z* 301), e [**8** – H]<sup>-</sup> (*m/z* 325) tem suas respectivas concentrações relativamente constantes até 80 min de reação, ocorrendo uma queda ao completar os 100 min de tempo reacional.

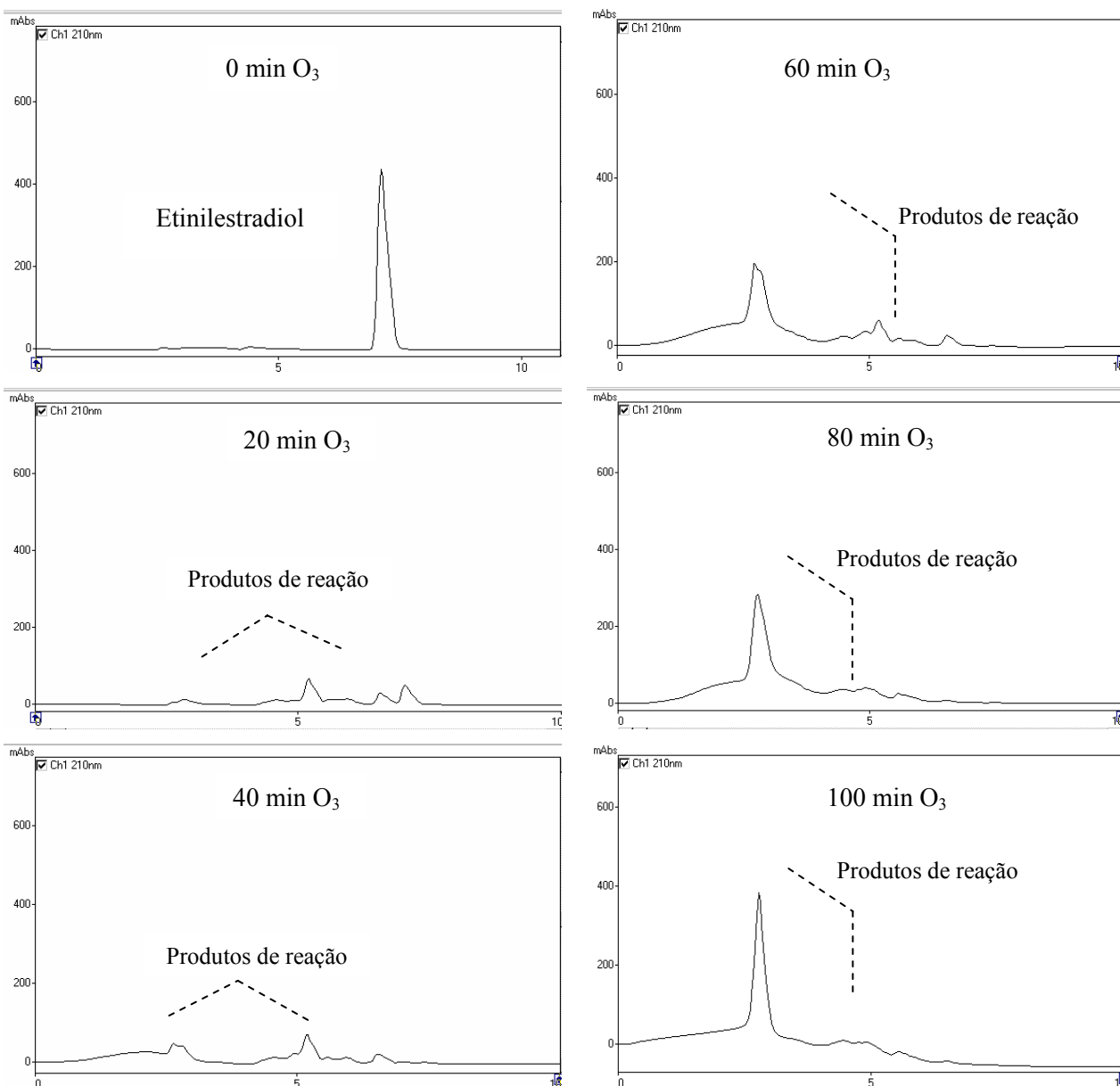




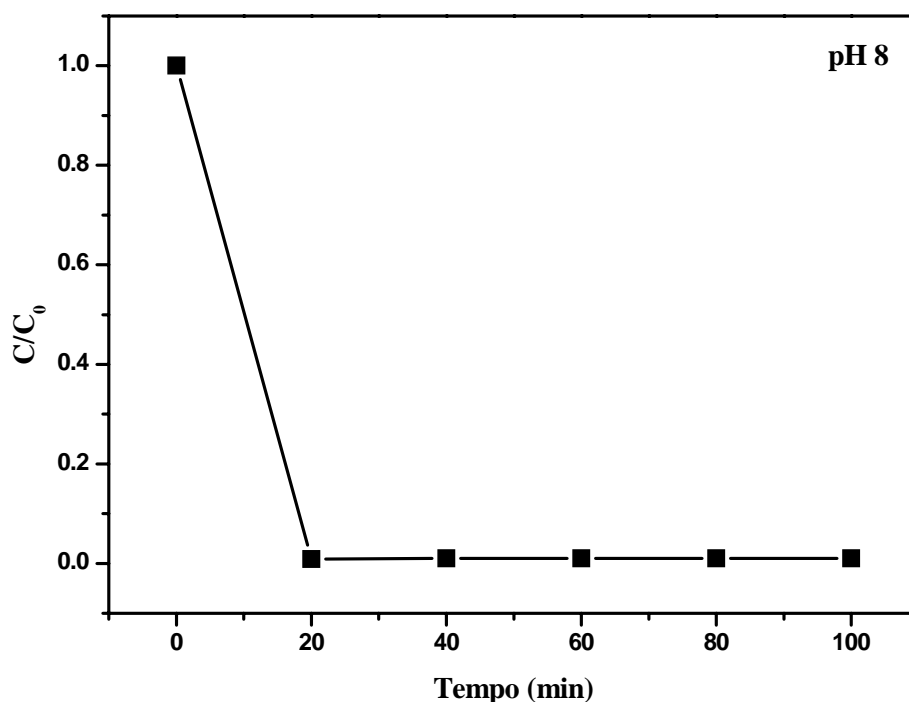
**Figura 4.20** - Frações dos ânions  $[1 - H]^-$  ( $m/z$  295),  $[2 - H]^-$  ( $m/z$  311),  $[3 - H]^-$  ( $m/z$  343),  $[4 - H]^-$  ( $m/z$  335),  $[5 - H]^-$  ( $m/z$  359),  $[6 - H]^-$  ( $m/z$  375),  $[7 - H]^-$  ( $m/z$  301), e  $[8 - H]^-$  ( $m/z$  325) em função do tempo reacional (pH 5)

#### 4.3.1.2 – Reações conduzidas em pH 8

Huber e colaboradores [14] descreveram que, em meio básico, a eficiência de degradação do etinilestradiol (e, também, a taxa de mineralização) é aumentada. Diante dessa informação, a ozonólise do etinilestradiol foi conduzida em pH 8. Os cromatogramas obtidos por HPLC-UV e o monitoramento das concentrações normalizadas em função do tempo são apresentados nas Figuras 4.21 e 4.22, respectivamente.



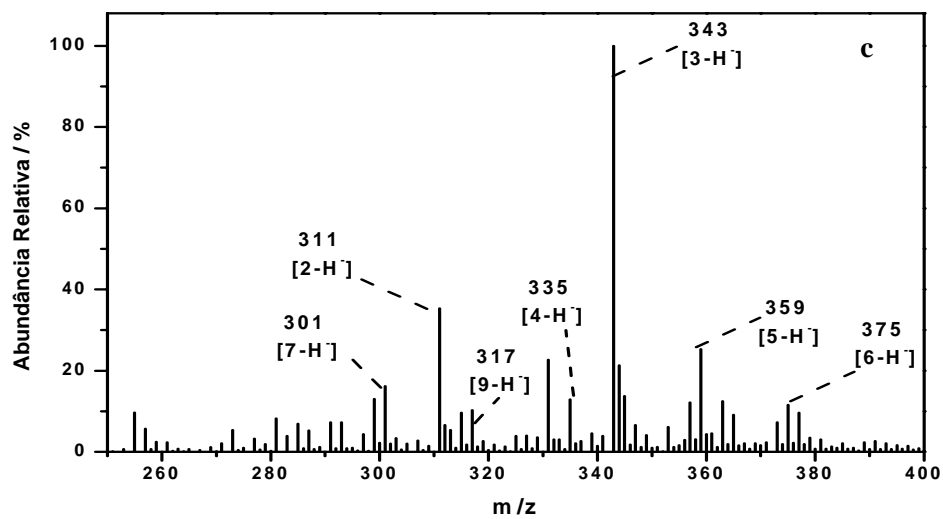
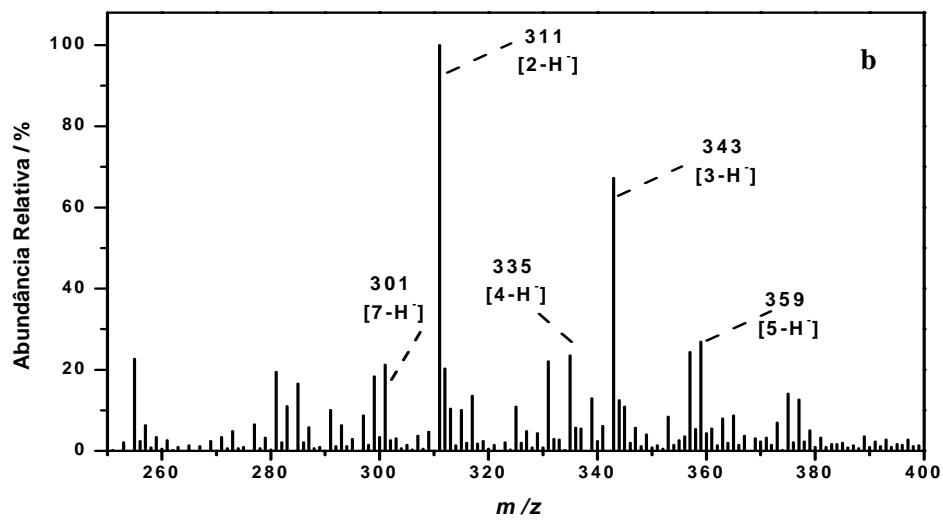
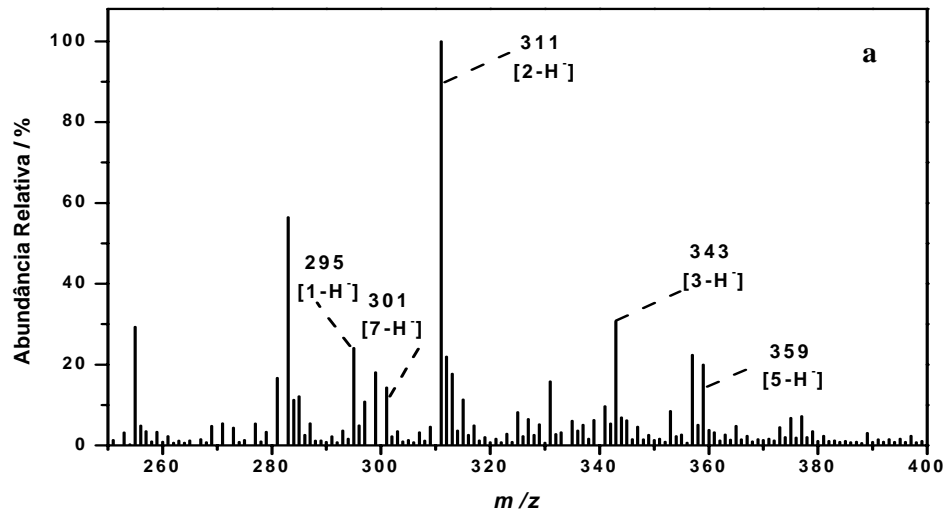
**Figura 4.21** – Cromatogramas obtidos por HPLC-UV da solução inicial do etinilestradiol (1) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição ao ozônio (reação conduzida em pH 8)

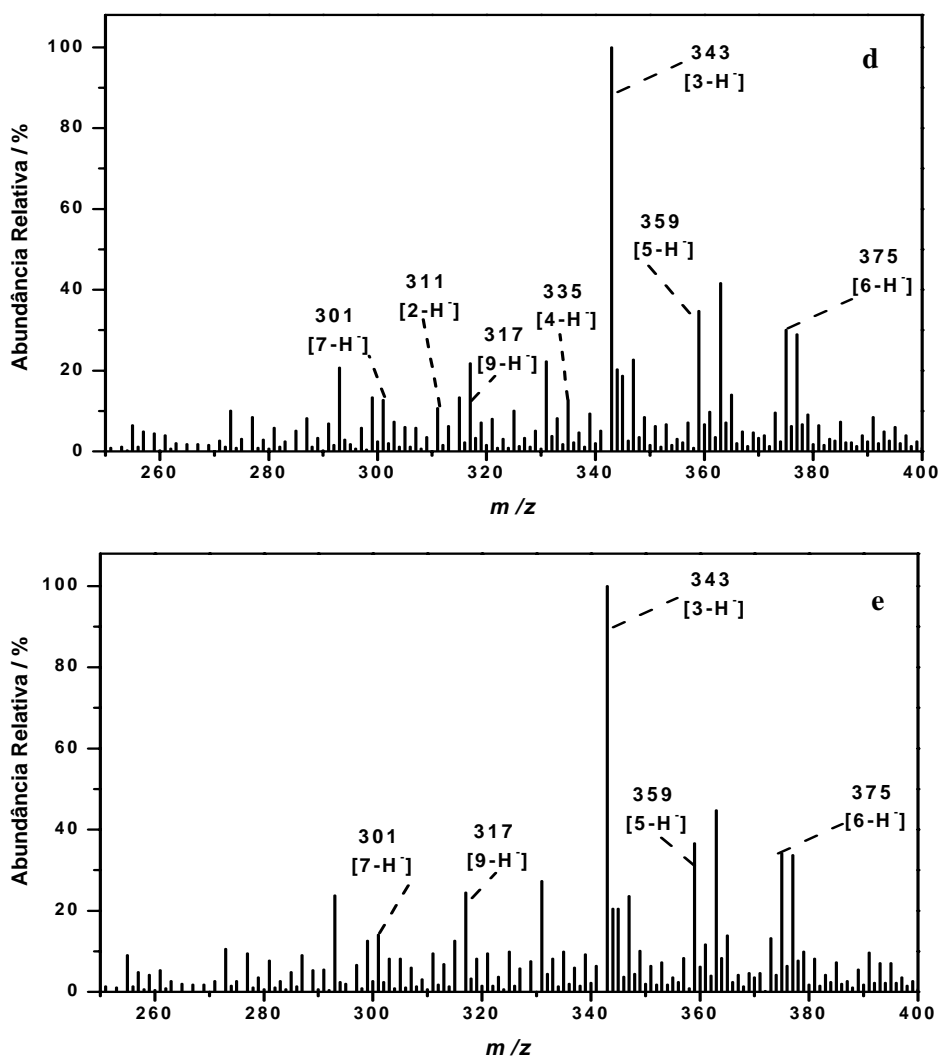


**Figura 4.22** - Concentrações normalizadas do etinilestradiol (**1**) (obtidas por HPLC-UV) em função do tempo de exposição ao ozônio (pH 8). Para a solução inicial foi estabelecida uma concentração relativa de 1 para o hormônio

Os resultados provenientes das análises por HPLC indicaram, no entanto, que não houve diferença significativa em relação ao processo conduzido em pH 5. Em ambos os casos (pH's 5 e 8), as taxas de degradação do etinilestradiol (**1**) foram similares e os principais produtos reacionais pareceram ser os mesmos (como revelado pela comparação entre os respectivos tempos de retenção observados nos cromatogramas relativos às duas séries reacionais).

Para verificar se os produtos obtidos na reação conduzida em pH 8 seriam similares àqueles observados em pH 5 (Figura 4.16), análises por ESI(-)-MS foram realizadas e os resultados são mostrados na Figura 4.23.

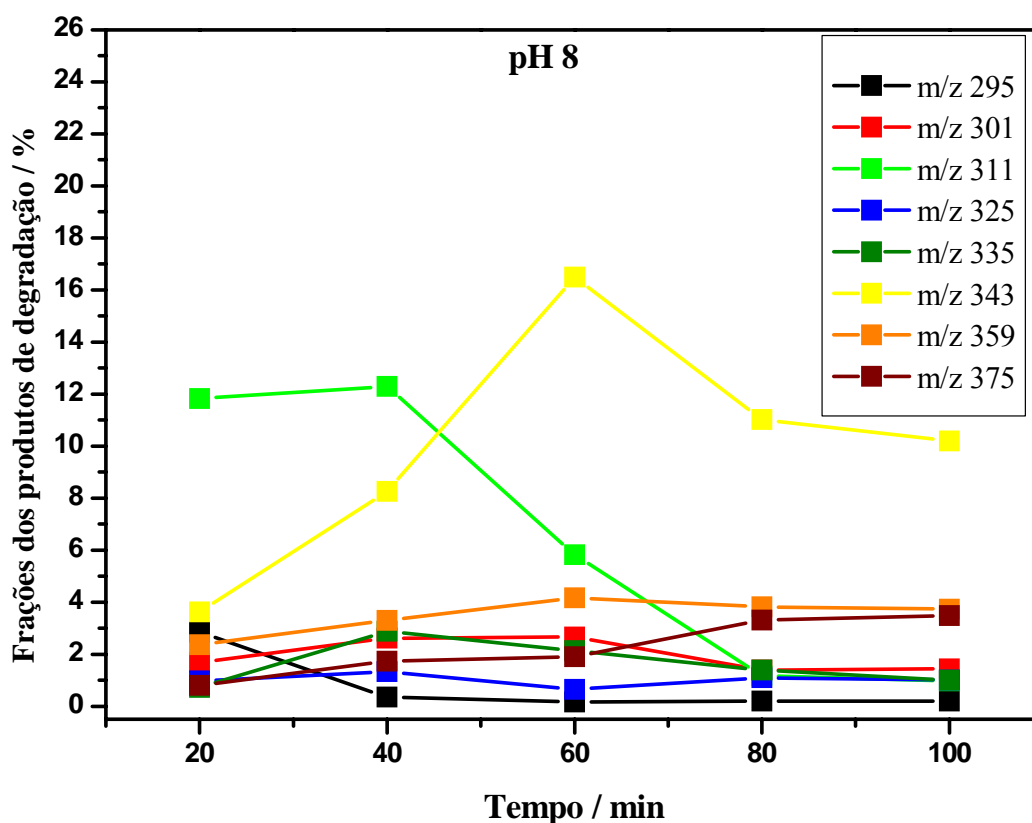




**Figura 4.23** – ESI(-)-MS (infusão direta) de alíquotas retiradas da reação entre o etinilestradiol (1) e ozônio, em pH 8, após tempos reacionais de: (a) 20 min, (b) 40 min, (c) 60 min, (d) 80 min e (e) 100 min

Comparando-se os espectros ESI(-)-MS referentes às reações conduzidas em pH 5 (Figura 4.16) e pH 8 (Figura 4.23), pode-se inferir que os espectros mostraram ser bastante similares entre si. Os padrões de fragmentação dos ânions comuns às duas séries de espectros de massas, i. e.  $[2-H]^-$ ,  $[3-H]^-$ ,  $[4-H]^-$ ,  $[5-H]^-$ ,  $[6-H]^-$ ,  $[7-H]^-$ , e  $[8-H]^-$ , mostraram ser idênticos denotando que os mesmos produtos foram formados em ambas condições (Figura 4.17). Pequenas diferenças, relacionadas à abundância de alguns ânions, foram, no entanto, verificadas, o que pode ser melhor visualizado num gráfico das frações dos ânions  $[1-H]^-$  ( $m/z$  295),  $[2-H]^-$  ( $m/z$  311),  $[3-H]^-$  ( $m/z$  343),  $[4-H]^-$  ( $m/z$  335),  $[5-H]^-$  ( $m/z$  359),  $[6-H]^-$  ( $m/z$  375),  $[7-H]^-$  ( $m/z$  301), e  $[8-H]^-$  ( $m/z$  325) *versus* o tempo reacional (Figura 4.24). Deste modo, nos pH 8 o ânion  $[3-H]^-$

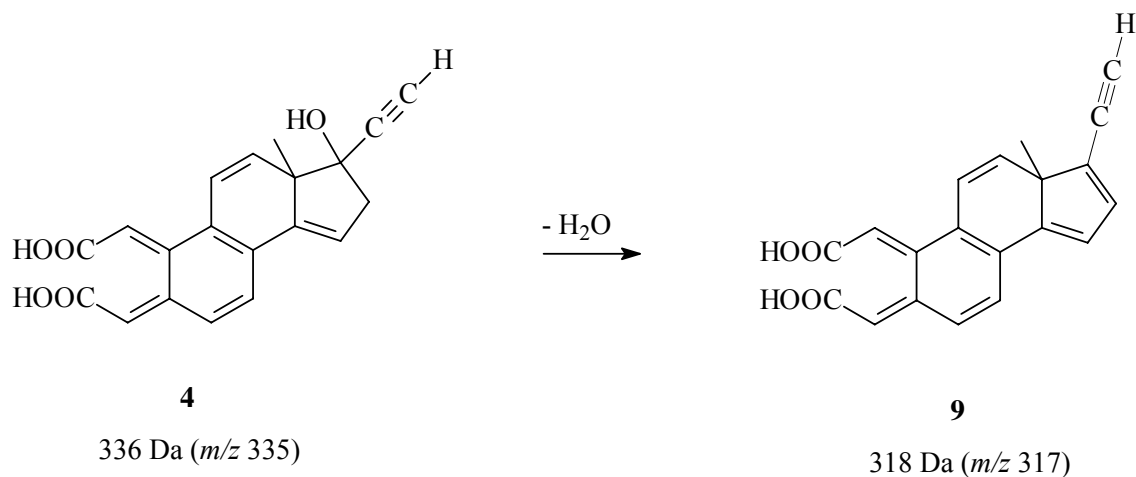
H] tornou-se predominante após um tempo reacional de 60 min. A análise da Figura 4.24 permite, também, deduzir que o produto **2** atinge sua concentração máxima num tempo reacional próximo a 40 min, sendo rapidamente consumido posteriormente. Para os demais produtos, um comportamento análogo ao verificado para a reação conduzida em pH 5 foi observado (compare, por exemplo, as Figuras 4.20 e 4.24).



**Figura 4.24** - Frações dos ânions  $[1 - H]^-$  ( $m/z$  295),  $[2 - H]^-$  ( $m/z$  311),  $[3 - H]^-$  ( $m/z$  343),  $[4 - H]^-$  ( $m/z$  335),  $[5 - H]^-$  ( $m/z$  359),  $[6 - H]^-$  ( $m/z$  375),  $[7 - H]^-$  ( $m/z$  301), e  $[8 - H]^-$  ( $m/z$  325) em função do tempo reacional (pH 8). As frações foram calculadas como a razão entre a intensidade de cada ânion e a soma total da intensidade de todos os ânions para cada espectro de massas obtido a partir de alíquotas coletadas após sucessivos tempos reacionais

Um ânion distinto, de  $m/z$  317, foi observado exclusivamente nos ESI(-)-MS das alíquotas da reação conduzida em pH 8 (Figura 4.23). Uma proposta de formação do produto **9**, com uma massa nominal de 318 Da e detectado no ESI(-)-MS como  $[9 - H]^-$ , é apresentada na Figura 4.25. Neste caso, a perda de uma molécula de água do composto **4** poderia dar origem ao produto **9**. A força motriz do processo seria a

presença de um extenso sistema conjugado, responsável pela estabilização da molécula **9**. Como observado anteriormente para ânions com estruturas análogas (Figura 4.17), a fragmentação do ânion  $[\mathbf{9} - \text{H}]^-$  produziu o íon filho de  $m/z$  273 pela perda de uma molécula de  $\text{CO}_2$  (espectro não mostrado).

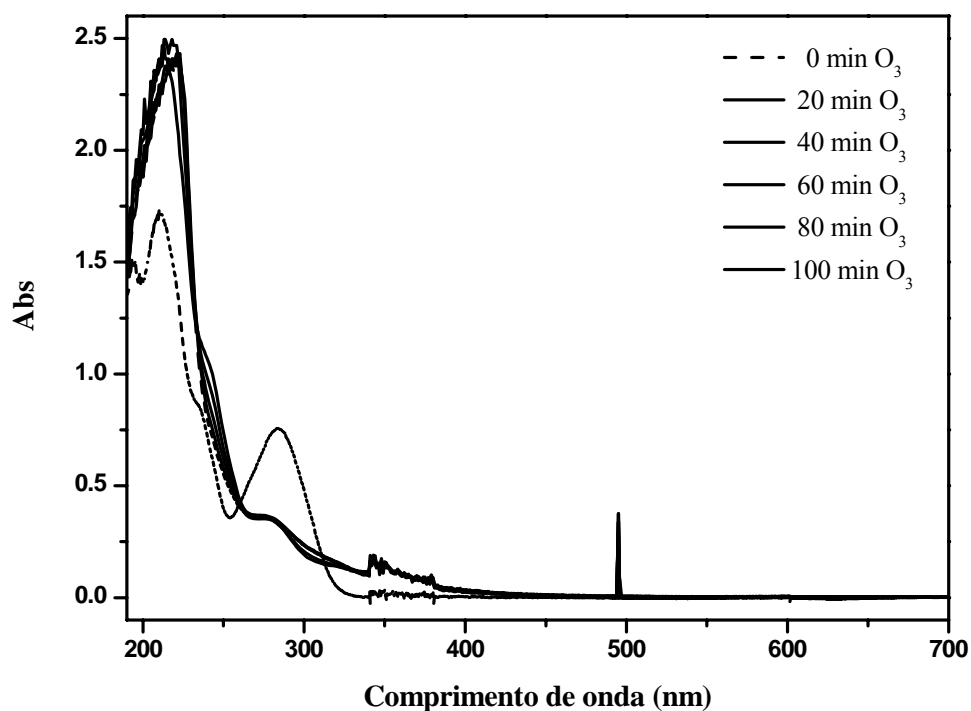


**Figura 4.25** – Proposta de formação do produto **9** oriundo da ozonólise do etinilestradiol (pH 8)

#### 4.3.1.3 – Carbamazepina

Os testes preliminares (Tabela 4.1) indicaram a ozonólise como um processo de grande potencial na degradação da carbamazepina (os ensaios foram conduzidos com as soluções em  $\text{pH} = 5$ ). Deste modo, decidiu-se realizar um monitoramento deste processo, inicialmente por espectrofotometria UV-Vis. A Figura 4.26 mostra os espectros da solução inicial da carbamazepina ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) e aqueles obtidos de alíquotas retiradas após tempos de reação entre 20 e 100 minutos.

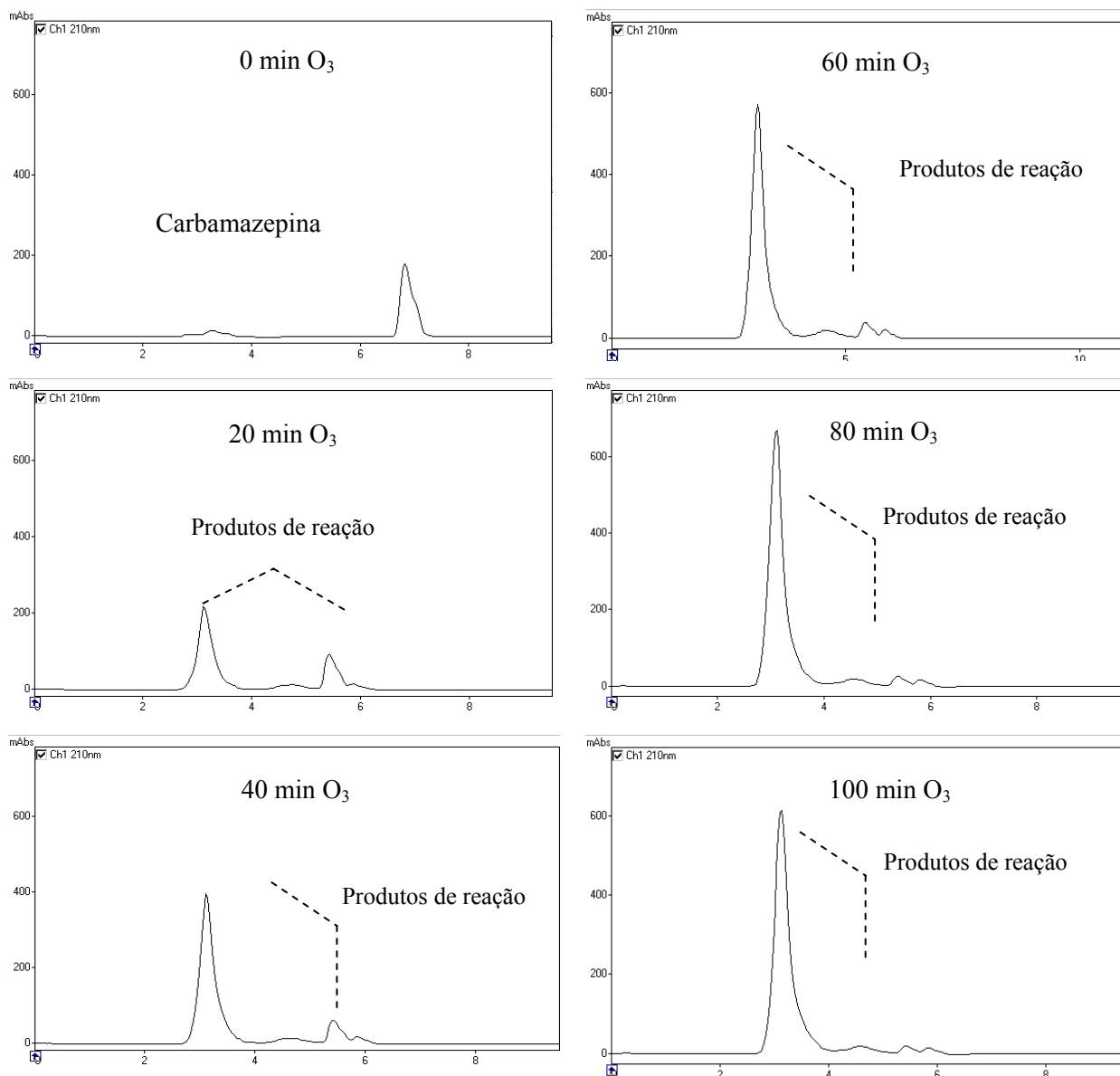
Como pode ser observado na Figura 4.26, os espectros de UV-Vis sofreram mudanças de acordo com o transcorrer da reação. A absorvância dos comprimentos de onda máximo de absorção na região de 250 a 300 nm, característica da molécula de carbamazepina, diminuiu, indicando o consumo da carbamazepina. Simultaneamente, houve um aumento na absorvância do comprimento de onda máximo de absorção situado na região de 200 a 230 nm. Estes resultados indicaram, portanto, que, concomitante ao consumo do substrato, ocorre formação de novos produtos.



**Figura 4.26** – Espectros UV-Vis da solução inicial da carbamazepina ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) e das alíquotas coletadas após sucessivos tempos de reação com ozônio

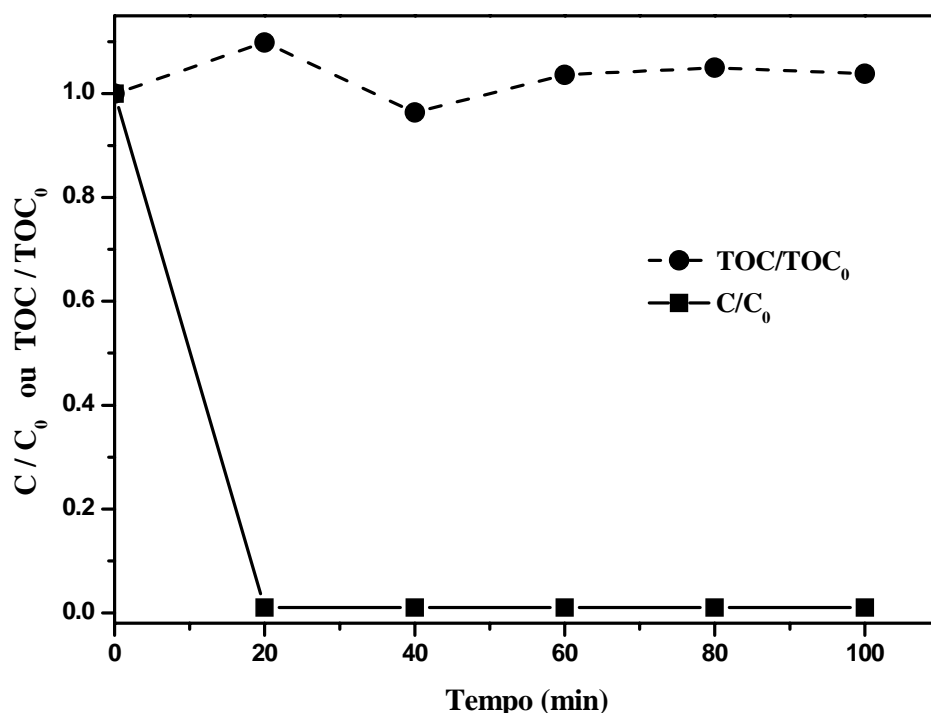
Os cromatogramas obtidos por HPLC-UV, tanto da solução inicial quanto das alíquotas coletadas após 20, 40, 60, 80 e 100 min, são apresentados na Figura 4.27. É possível observar a diminuição da intensidade do pico referente à carbamazepina (CBZ), com tempo de retenção de 6,8 min, e o aumento da intensidade dos picos referentes aos produtos de reação, os quais são formados continuamente no transcorrer da reação. Neste caso são formados produtos que absorve mais no mesmo comprimento (210 nm) de onda que a carbamazepina.





**Figura 4.27** – Cromatogramas obtidos por HPLC-UV da solução inicial da carbamazepina (CBZ) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição ao ozônio

As concentrações normalizadas da carbamazepina (para a solução inicial, foi estabelecida uma concentração normalizada igual a 1) em função do tempo e o teor de carbono orgânico total são apresentados na Figura 4.28.

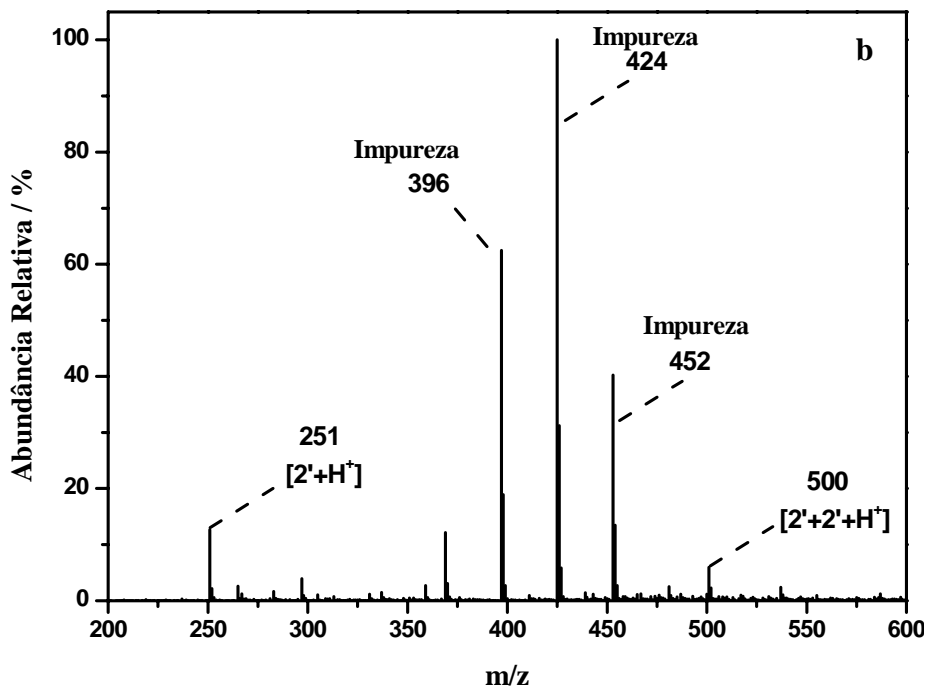
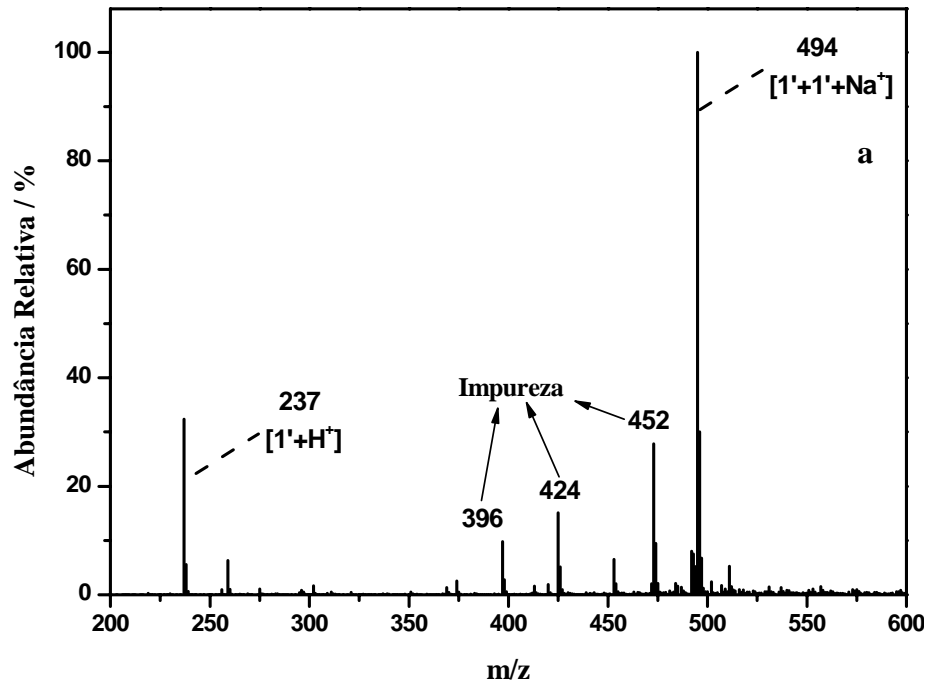


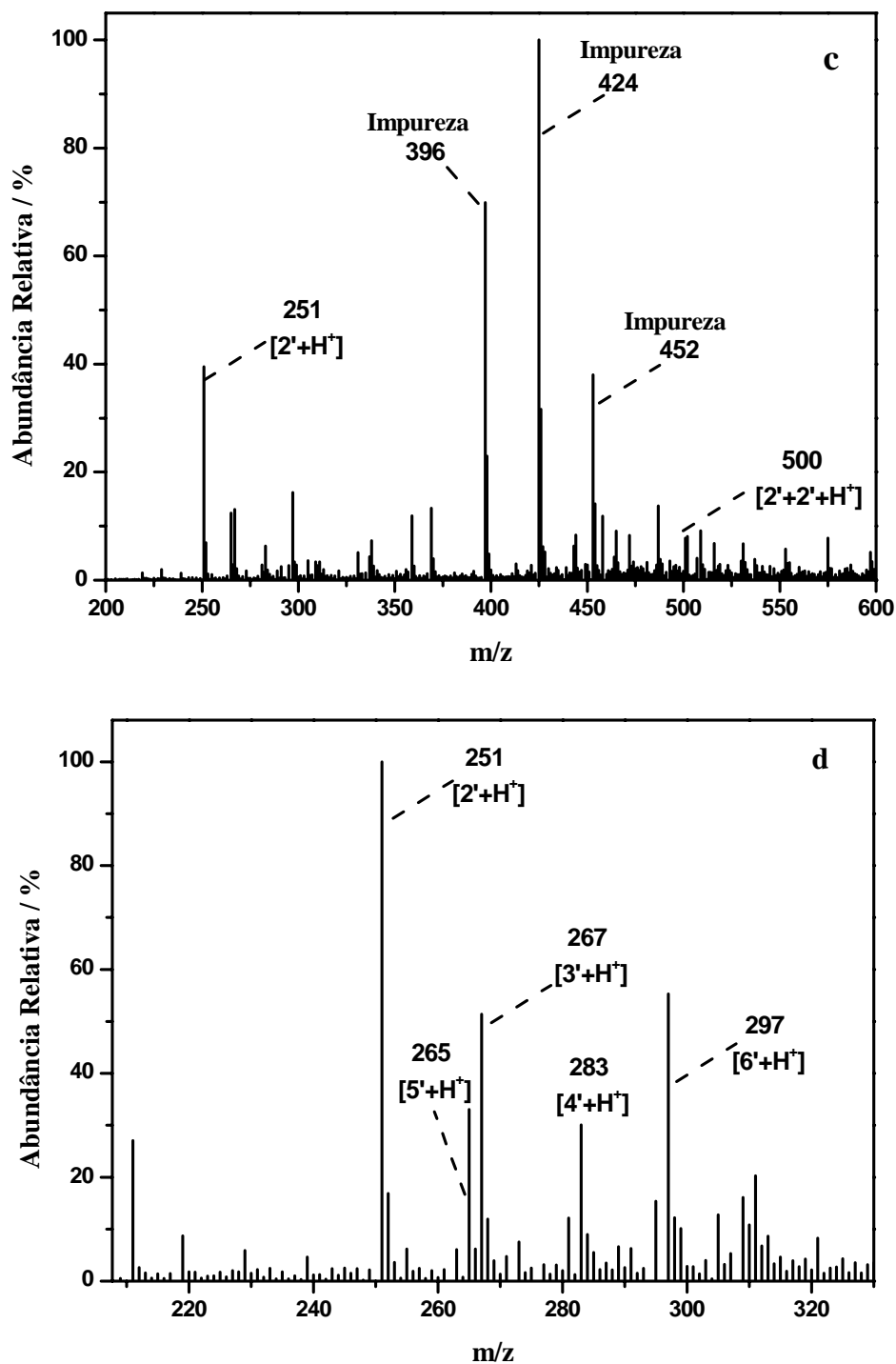
**Figura 4.28** - Concentrações normalizadas (obtidas por HPLC-UV) da carbamazepina (CBZ) em função do tempo de exposição ao ozônio

Pela Figura 4.28, é possível observar que, após 20 min de reação, cerca de 99% da carbamazepina (CBZ) foi degradada. Estes dados mostraram-se coerentes com os resultados obtidos por Andreozzi e colaboradores [74], os quais observaram a alta eficiência da ozonólise na decomposição da carbamazepina. Neste trabalho, os autores obtiveram a degradação completa do substrato utilizando uma dosagem de  $2,08 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> de ozônio para uma concentração de  $3,3 \times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> de carbamazepina.

Além das análises por HPLC-UV, análises de carbono orgânico total (TOC) também foram realizadas e revelaram a não ocorrência de mineralização. Os resultados das duas técnicas (HPLC-UV e TOC) indicaram, portanto, que a carbamazepina, após tratamento por até 100 min com ozônio em meio aquoso, reage extensivamente para formar novos produtos.

As alíquotas retiradas da reação entre a carbamazepina e o ozônio foram analisadas por espectrometria de massas com ionização *electrospray* no modo positivo, ESI(+)-MS, via infusão direta, a fim de se avaliar os produtos formados neste processo e, conseqüentemente, propor uma rota de degradação deste composto. Os resultados são mostrados na Figura 4.29.



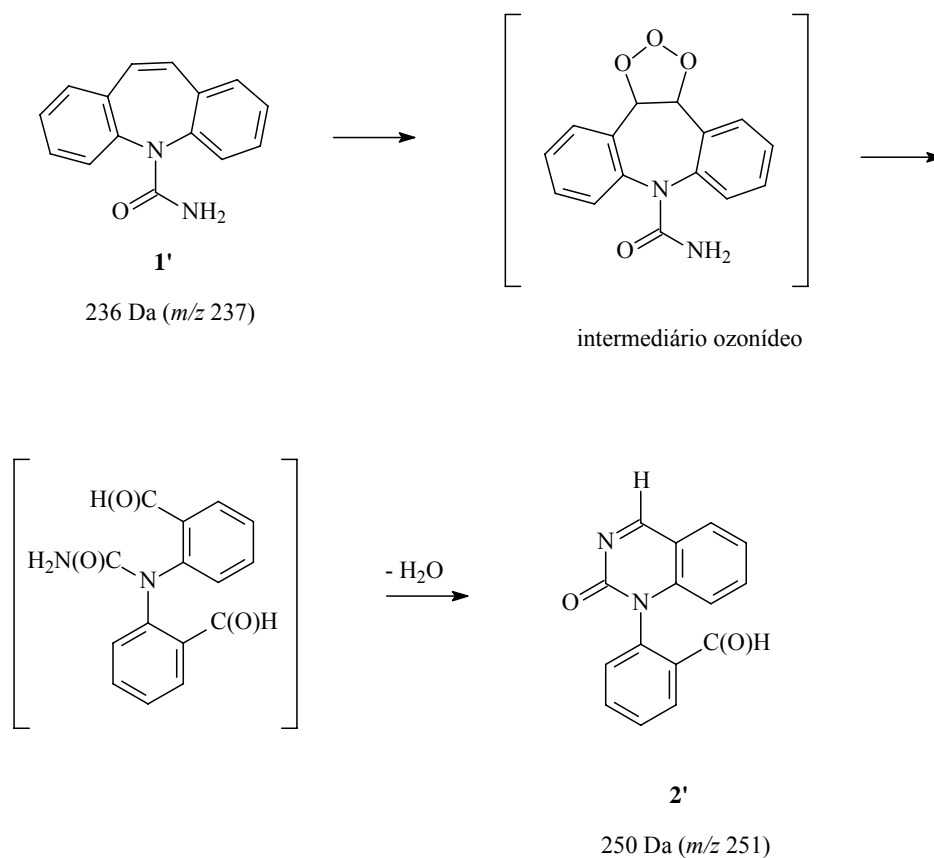


**Figura 4.29** – ESI(+)-MS (infusão direta) de alíquotas retiradas da reação entre a carbamazepina (CBZ) e ozônio após tempos reacionais de: (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 60 min, (d) 100 min

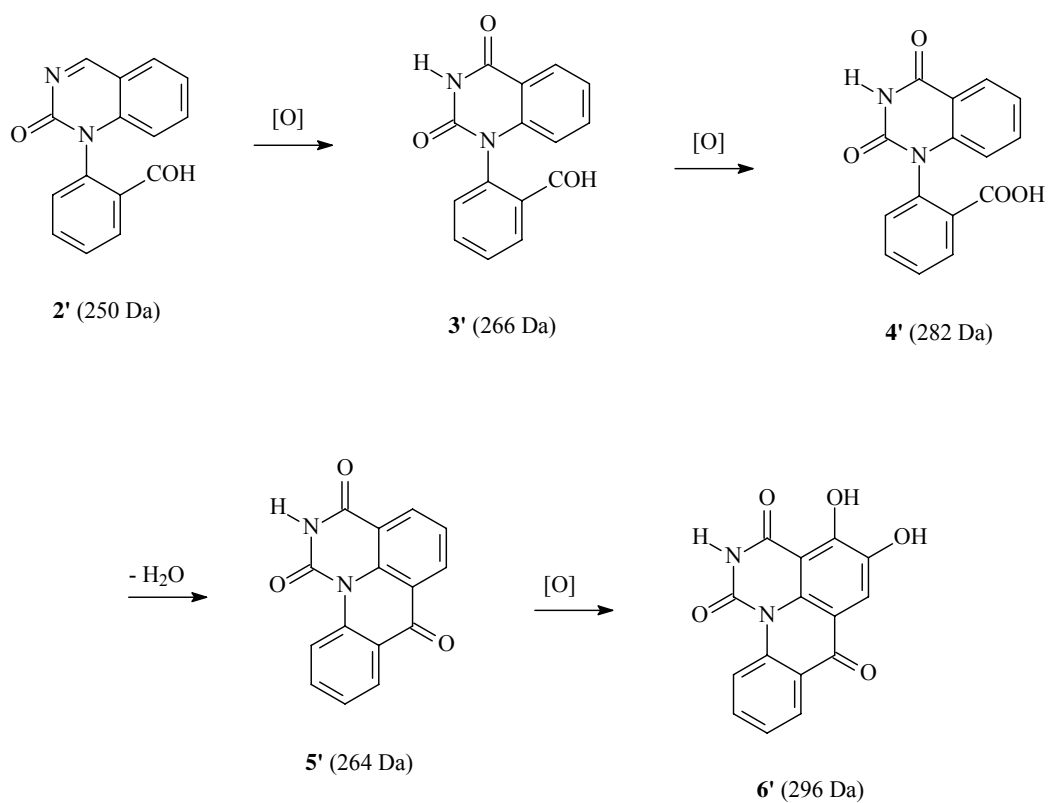
Na Figura 4.29 a, relativa ao espectro de ESI(+)-MS da solução original de carbamazepina (CBZ), observa-se a presença do íon de  $m/z$  237, referente à carbamazepina protonada, i. e.  $[\text{CBZ} + \text{H}]^+$ , e de  $m/z$  495, referente ao dímero sodiado

de **CBZ**, i. e.  $[\text{CBZ} + \text{CBZ} + \text{Na}]^+$ . Com o início da reação com ozônio, tais íons não são mais detectados nos ESI(+)-MS (Figuras 4.29 b-d), indicando o consumo do substrato. Além disso, em tais espectros (Figuras 4.29 b-c), observa-se a presença majoritária dos íons de  $m/z$  396, 424, 452, os quais já estavam presentes no ESI(+)-MS da solução inicial de carbamazepina (Figura 4.26 a). Tais íons são, portanto, relacionados à impurezas presentes no reagente de partida, sendo que suas intensidades relativas aumentaram significativamente com o consumo da carbamazepina. No espectro ESI(+)-MS da alíquota retirada após um tempo reacional de 100 min (Figura 4.29 d), obtido numa faixa de  $m/z$  entre 210 e 330 para evitar a interferência dos íons relacionados às impurezas, é possível observar, nitidamente, a presença dos íons de  $m/z$  251, 265, 267, 283, e 297. Note que alguns destes íons foram também detectados nos espectros das Figuras 4.29b e 4.29c, adquiridos a partir de alíquotas coletadas em tempos reacionais menores, mas com menor nitidez devido ao efeito mascarante dos íons interferentes ( $m/z$  396, 424, 452).

Os dados obtidos neste monitoramento por ESI(+)-MS estão consistentes com a rota de degradação da carbamazepina pelo ozônio, como proposta por McDowell e colaboradores [88] após um trabalho exaustivo que envolveu o isolamento dos produtos formados e a análise dos mesmos por técnicas como IV e  $^1\text{H}$  RMN. Nesta rota proposta, um produto (**2'**), de massa nominal 250 Da, é formado via um intermediário ozonídeo instável, como mostrado na Figura 4.30. Nota-se que o produto **2'** foi detectado nos ESI(+)-MS na sua forma protonada, i. e.  $[\mathbf{2}' + \text{H}]^+$ , de  $m/z$  251. Outros produtos (**3' - 6'**), formados a partir de **2'** principalmente a partir de oxidações, também foram detectados nos ESI(+)-MS nas suas formas protonadas, tais como:  $[\mathbf{3}' + \text{H}]^+$ , de  $m/z$  267,  $[\mathbf{4}' + \text{H}]^+$ , de  $m/z$  283,  $[\mathbf{5}' + \text{H}]^+$ , de  $m/z$  265 e  $[\mathbf{6}' + \text{H}]^+$ , de  $m/z$  297. Uma proposta para a formação de tais produtos (**3' - 6'**) é apresentada na Figura 4.31. Deve-se dizer, ainda, que os compostos **3'** e **4'** também foram identificados como sendo produtos da ozonólise da carbamazepina (**CBZ**) por McDowell e colaboradores [88]. Deste modo, os resultados do presente trabalho permitiram a detecção de produtos (**2', 3', 4'**) previamente caracterizados como sendo provenientes da ozonólise da carbamazepina (**CBZ**) e, também, de outros produtos (**5', 6'**) inéditos, possivelmente formados nestas condições.

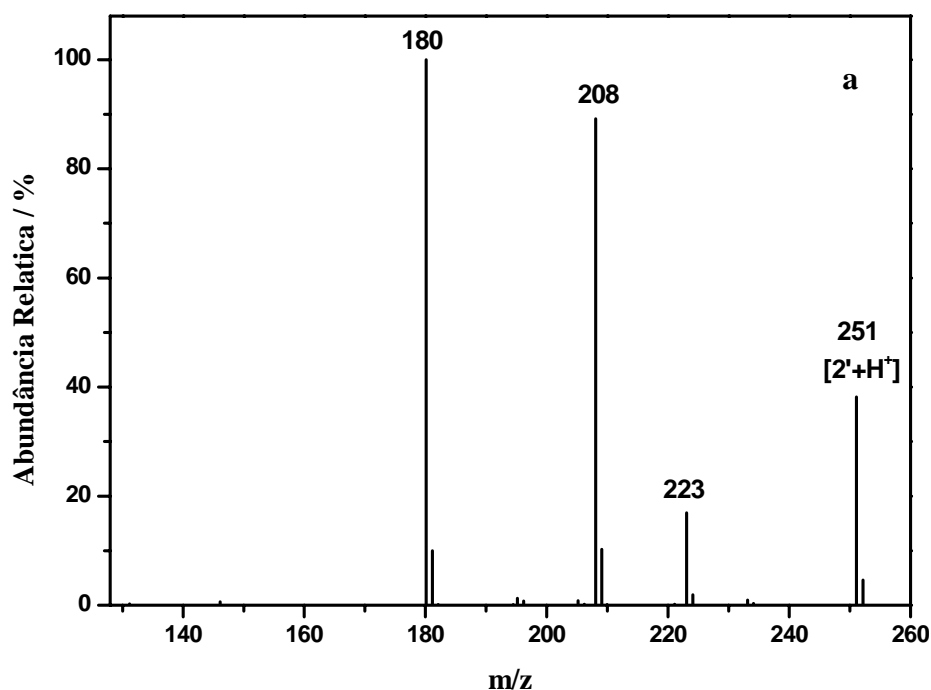


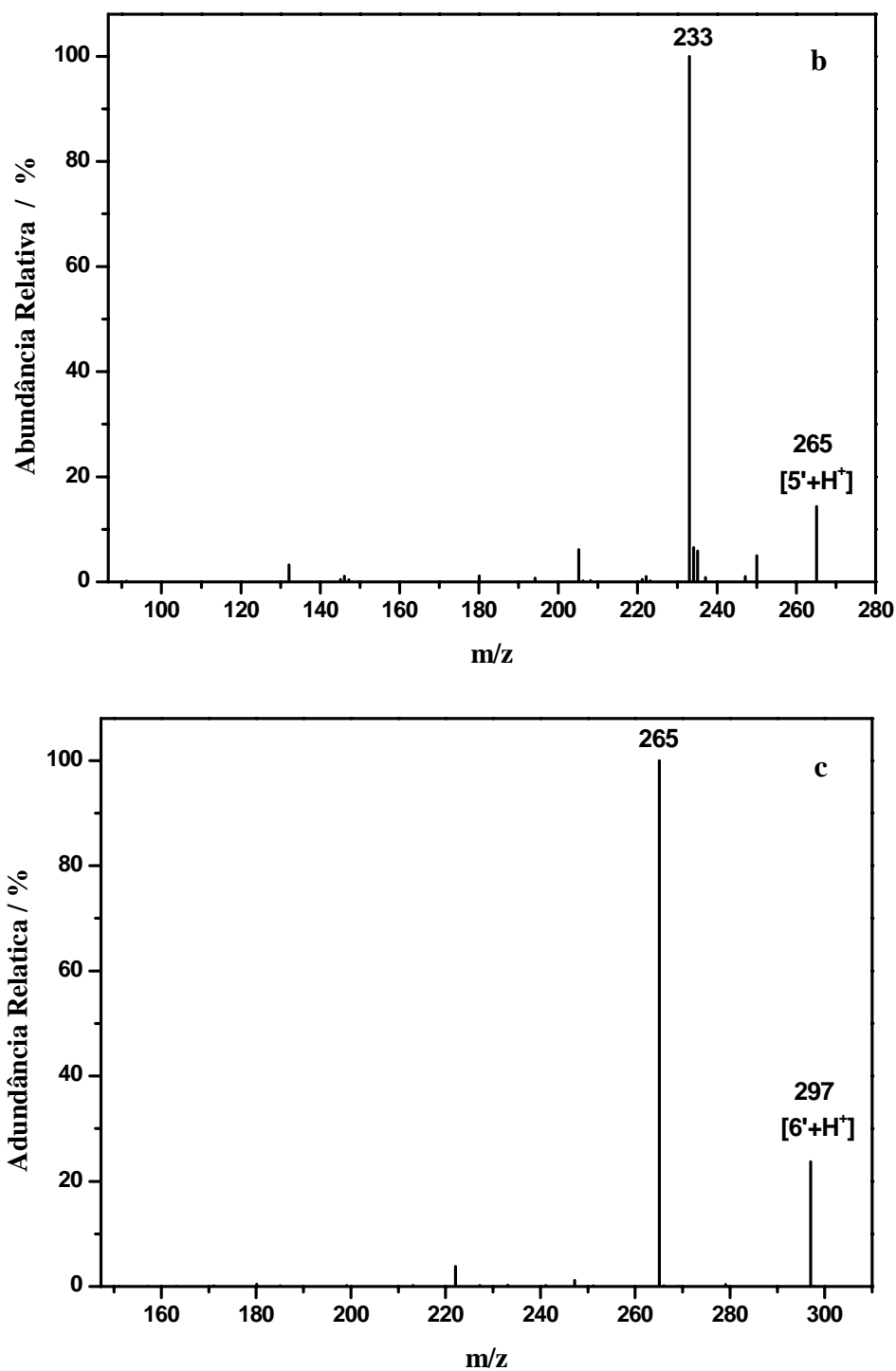
**Figura 4.30** – Proposta de formação do produto 2' de acordo com McDowell e colaboradores [88]



**Figura 4.31** – Proposta de formação dos produtos 3' – 6' a partir do composto 2'

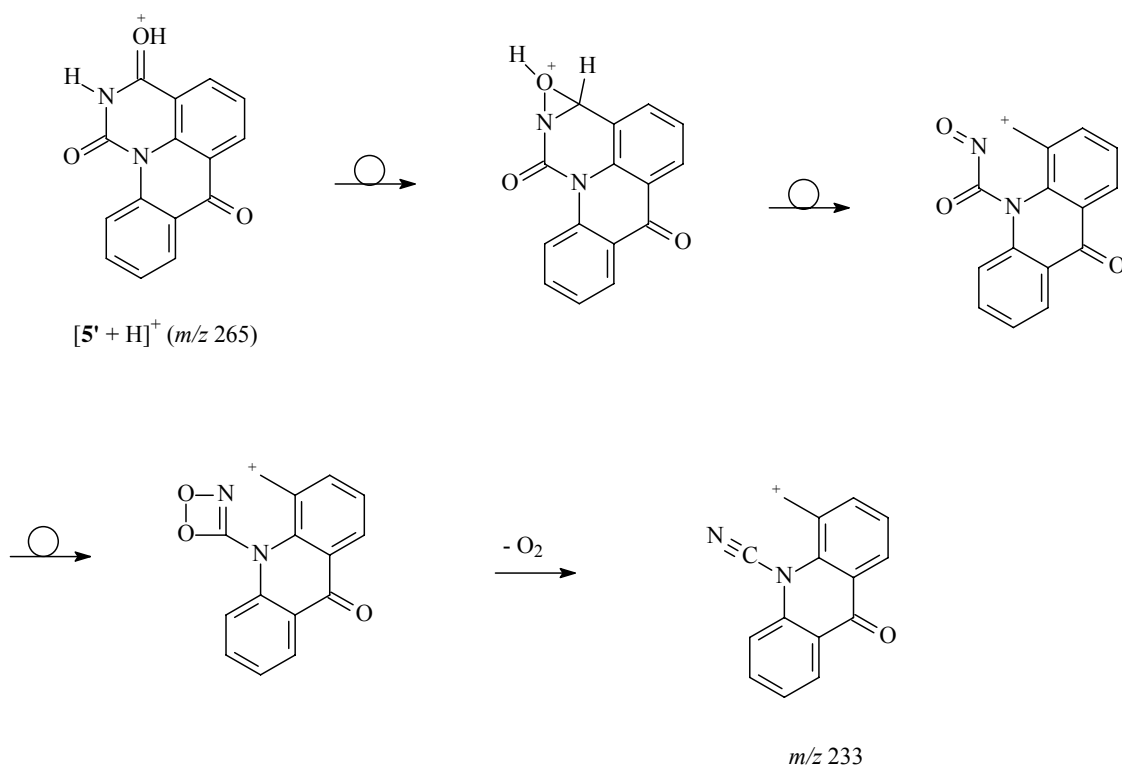
A seleção por massas e fragmentação do íon  $[2' + H]^+$  levou à formação dos íons-produto de  $m/z$  223, 208 e 180, através de perdas de CO,  $HN=CO$  e  $HN=CO + CO$ , respectivamente (Figura 4.32a). Este padrão de fragmentação mostra-se consistente com a estrutura proposta para tal íon precursor. Já os íons  $[3' + H]^+$ , de  $m/z$  267,  $[4' + H]^+$ , de  $m/z$  283,  $[5' + H]^+$ , de  $m/z$  265 e  $[6' + H]^+$ , de  $m/z$  297, apresentaram um padrão de fragmentação único e característico: todos eles se fragmentaram, majoritariamente, pela perda de uma molécula de  $O_2$  (32 Da) (Figura 4.32). Este padrão de fragmentação, provavelmente observado devido à presença do grupo  $O=C-N-C=O$  em todas as moléculas (Figura 4.31), é explicado tomando-se, como modelo, o íon  $[5' + H]^+$ , de  $m/z$  265, como mostrado na Figura 4.33.





**Figura 4.32** – Espectros MS-MS dos íons  $[2'+H]^+$ , de  $m/z$  251,  $[5'+H]^+$ , de  $m/z$  265 e  $[6'+H]^+$ , de  $m/z$  297, após seleção e fragmentação por colisão com hélio.

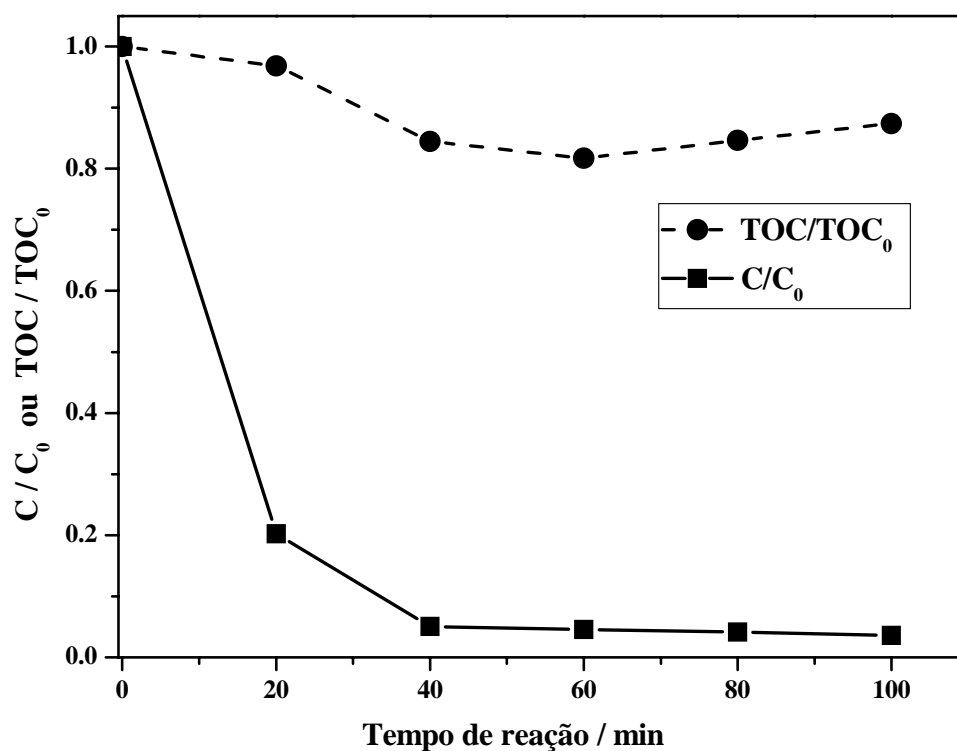




**Figura 4.33** – Proposta de fragmentação para o íon [5' + H]<sup>+</sup> de *m/z* 265

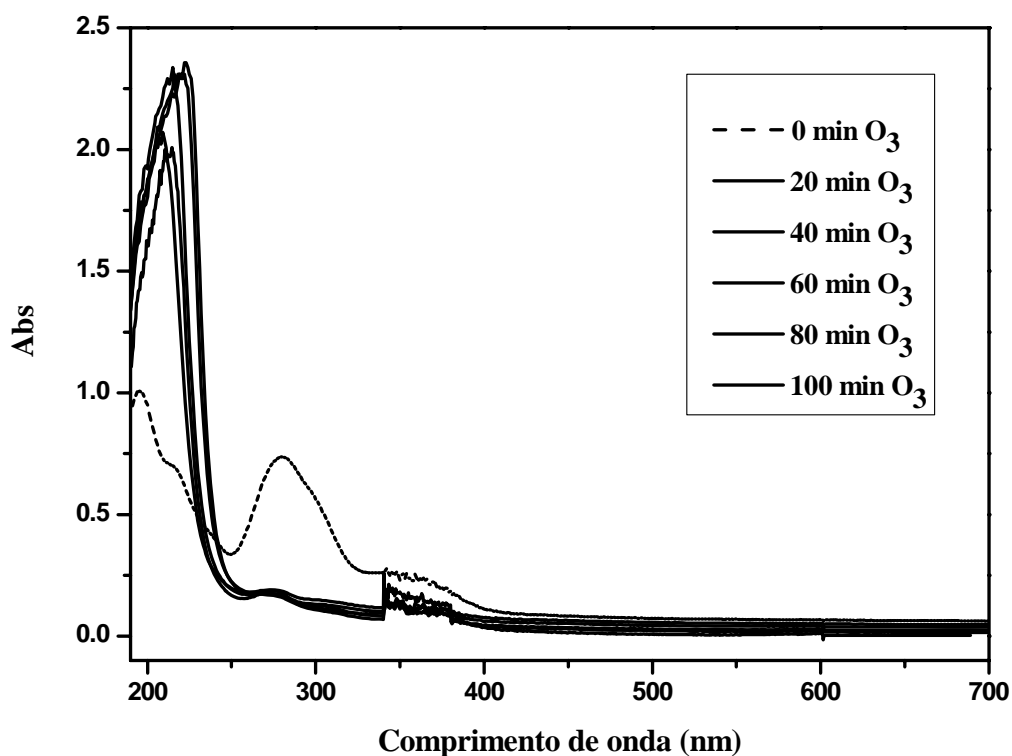
#### 4.3.1.4 – Ácido Fólico

A ozonólise do ácido fólico em meio aquoso foi eficiente para promover a degradação do ácido fólico, mas não sua mineralização. A Figura 4.34 mostra os resultados obtidos por HPLC-UV e TOC, os quais indicaram que, após 20 min de reação, cerca de 80 % do ácido fólico havia se degradado, porém com uma baixa taxa de mineralização (próxima a 5 %).



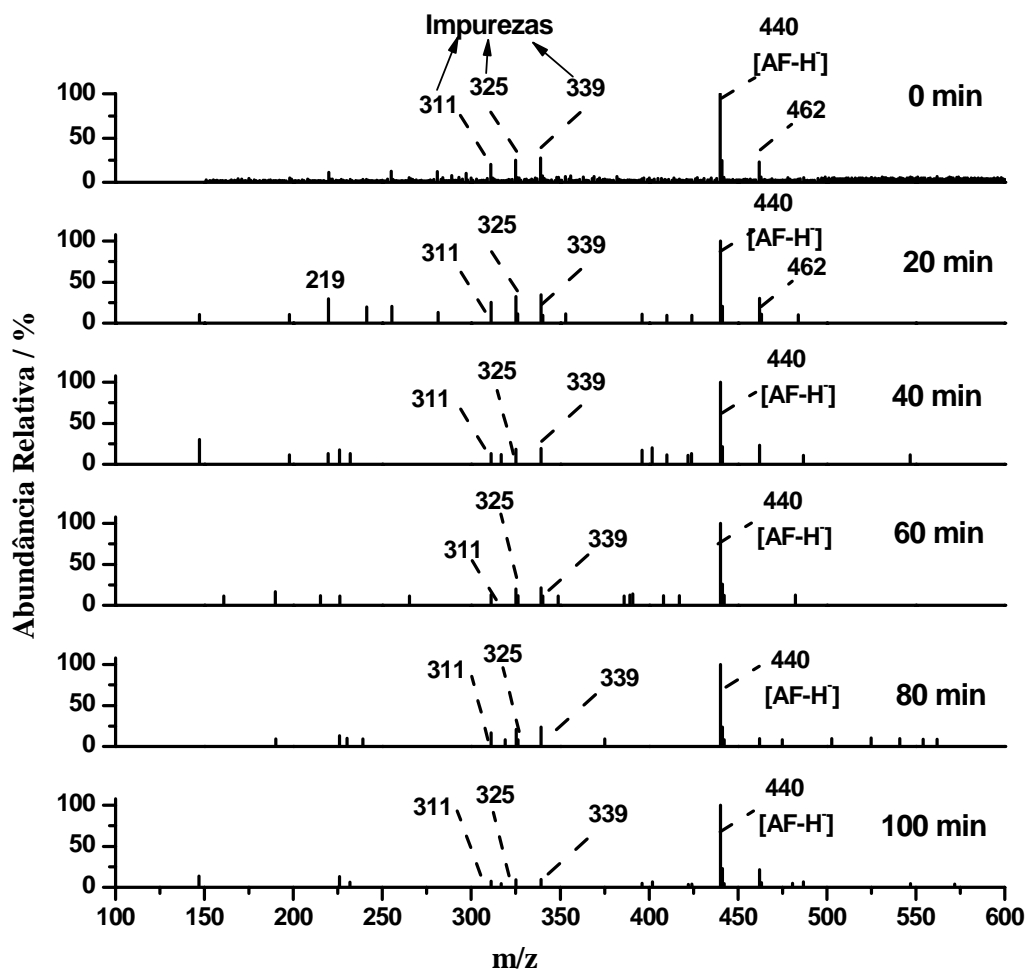
**Figura 4.34** – Degradação (por HPLC-UV) e mineralização (por TOC) do ácido fólico em meio aquoso causadas pela exposição ao ozônio como uma função do tempo reacional

Na Figura 4.35 são mostrados os espectros UV-Vis da solução inicial do ácido fólico e das alíquotas coletadas em diversos tempos reacionais. De acordo com estes dados, pode-se observar uma diminuição do comprimento de onda máximo de absorção característica da molécula de ácido fólico (282 nm), indicando seu consumo. Note, também, que os espectros UV-Vis mantiveram-se praticamente inalterados para todas as alíquotas coletadas.



**Figura 4.35** – Espectros UV-Vis da solução aquosa inicial do ácido fólico (25 mg L<sup>-1</sup>) e das alíquotas coletadas após sucessivos tempos de reação com ozônio

Na análise por ESI(-)-MS da solução inicial e das alíquotas coletadas em diversos tempos reacionais (Figura 4.36), não foi possível observar a presença de nenhum produto de degradação (apesar da real possibilidade da existência destes em virtude do baixo grau de mineralização observado). Pode-se argumentar que a técnica ESI-MS não seja apropriada na detecção de tais possíveis produtos, os quais possivelmente possuem baixa massa molar.



**Figura 4.36** –ESI(-)-MS (infusão direta) de alíquotas retiradas da reação entre o ácido fólico (**1**) e ozônio em solução aquosa após tempos reacionais de: 0 min, 20 min, 40 min, 60 min, 80 min e 100 min

#### 4.4 – Conclusões

Dentre os processos avaliados para promover a degradação do hormônio etinilestradiol, aqueles que produziram os melhores resultados foram a ozonólise e o sistema Fenton heterogêneo (com a utilização do composto  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3$  em combinação com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Os resultados também sugeriram que o sistema Fenton heterogêneo, na presença do tensoativo alquat 336, não foi capaz de degradar o hormônio etinilestradiol; neste caso, o hormônio, devido seu caráter apolar, parece ficar retido nas micelas formadas pelo surfactante evitando sua degradação pelos agentes oxidantes formados nestas condições.

Em relação à ozonólise do hormônio etinilestradiol, foi observada uma elevada taxa de degradação mas com um (provável) pequeno grau de mineralização. As técnicas UV-Vis e HPLC-UV mostraram ser bastante úteis no monitoramento do processo. Com os dados proporcionados pelo ESI-MS (e ESI-MS/MS) estruturas químicas para os produtos reacionais puderam ser propostas. Isto permitiu, de maneira inédita, criar uma proposta de uma rota de degradação do hormônio etinilestradiol em meio aquoso.

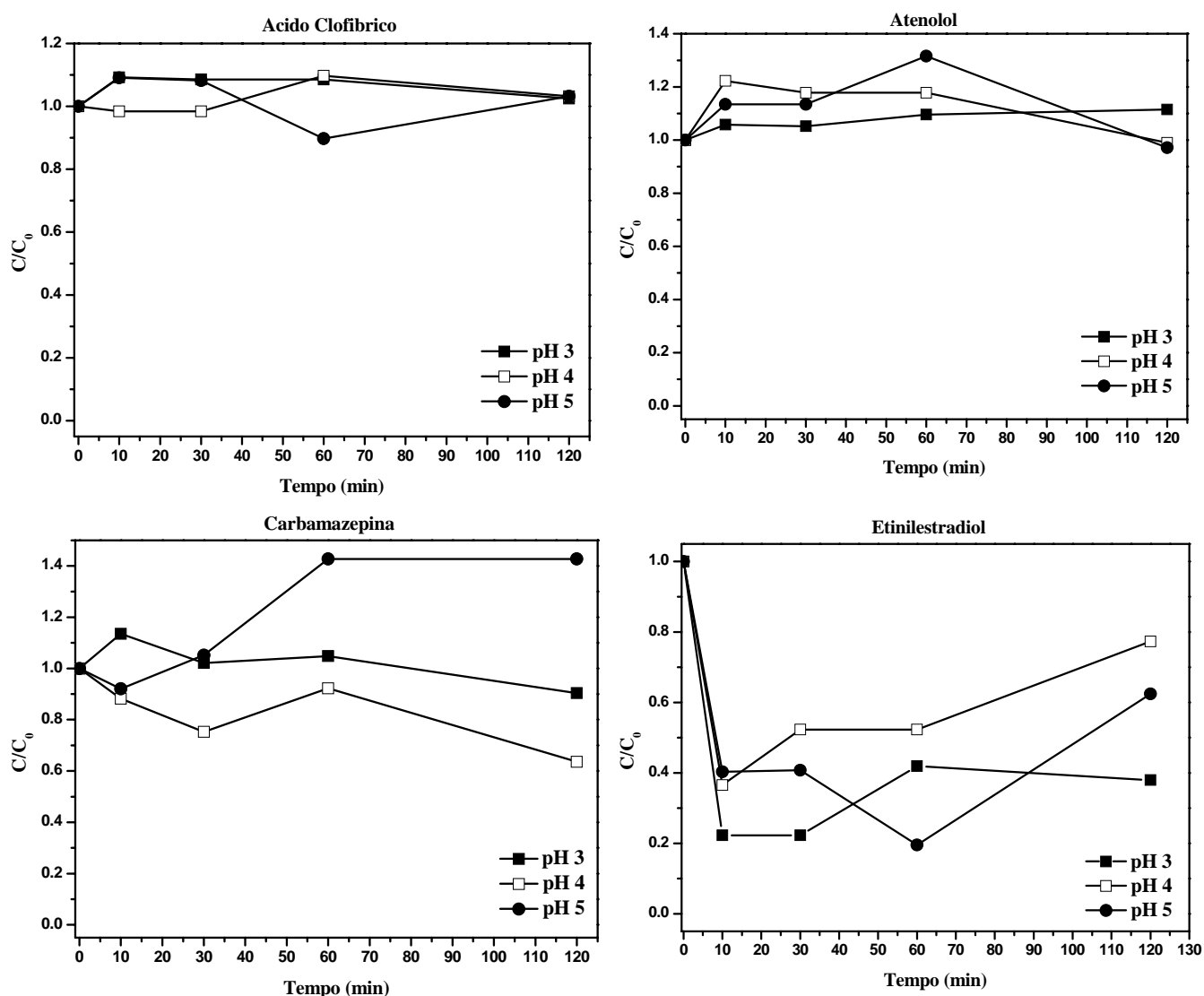
Os estudos apresentados sobre o fármaco carbamazepina indicaram a resistência do mesmo frente aos processos oxidativos avançados, visto que não ocorreu mineralização para nenhum dos sistemas estudados. Os resultados obtidos para os processos combinados UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/UV comprovaram toda a potencialidade destes sistemas na degradação deste fármaco. A utilização do sistema Fenton heterogêneo, na presença do tensoativo, proporcionou níveis de degradação na ordem de 50%. A ozonólise mostrou-se um método eficiente na degradação da carbamazepina sem, contudo, causar sua mineralização. As análises por ESI-MS foram de fundamental importância na determinação e monitoramento dos produtos formados a partir da degradação do substrato.

Os estudos relativos à degradação do ácido fólico em meio aquoso indicaram que esta molécula é muito susceptível à degradação pelos processos oxidativos avançados (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/UV e sistema Fenton heterogêneo). Um resultado potencialmente importante (e inédito) foi obtido através da utilização do sistema Fenton heterogêneo (Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/pH 5). Tal sistema mostrou ser o mais eficiente dentre todos os avaliados, produzindo altas taxas tanto de degradação quanto de mineralização do ácido fólico.

***CAPÍTULO 5: Metais de Valência Zero/***  
***H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>***

### 5.1- Sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$

Primeiramente, foram realizados estudos sobre qual seria o melhor pH para a degradação dos compostos ácido clofibrico, atenolol, carbamazepina e etinilestradiol. Estes ensaios foram realizados com uma solução contendo uma mistura de todos os referidos compostos, cada um numa concentração de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ . A degradação dos compostos foi monitorada utilizando-se HPLC-MS/MS (obtidos por única injeção), conforme descrito no item 3.3. Os resultados de tais experimentos são apresentados na Figura 5.1.



**Figura 5.1** – Concentrações normalizadas (por HPLC-MS/MS) dos compostos ácido clofibrico, atenolol, carbamazepina e etinilestradiol em função do tempo de reação. Tais compostos foram tratados com o sistema  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$  nos seguintes pH: 3, 4 e 5 (volume

de solução: 200 mL; concentração de cada composto: 500 µg L<sup>-1</sup>; massa de Fe<sup>0</sup>: 0,2 g; proporção Fe<sup>0</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1/5)

Após 120 min de reação não foi observado nenhuma degradação significativa das moléculas de ácido clofibríco, atenolol e carbamazepina promovida pelo sistema Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos vários pH avaliados. Para o etinilestradiol, foi observado uma taxa de degradação de cerca de 60 % no pH 3. O meio ácido favorece a degradação supostamente via uma transferência de elétrons mais efetiva da superfície do Fe<sup>0</sup> para a molécula alvo [21]. Valores mais altos de pH favorecem a formação de óxidos/hidróxidos que passivam o metal, impedindo que a superfície metálica doe elétrons para o substrato.

Apesar da maioria dos estudos de degradação de moléculas orgânicas por Fe<sup>0</sup> focarem em mecanismos redutivos, Fe<sup>0</sup> também pode ser usado para iniciar reações oxidativas. No trabalho de Joo et al. [37], os pesquisadores verificaram a formação de radicais hidroxila, via reação direta de Fe<sup>0</sup> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equações 5.1 e 5.2), em meio ácido, via um mecanismo tipo Fenton:

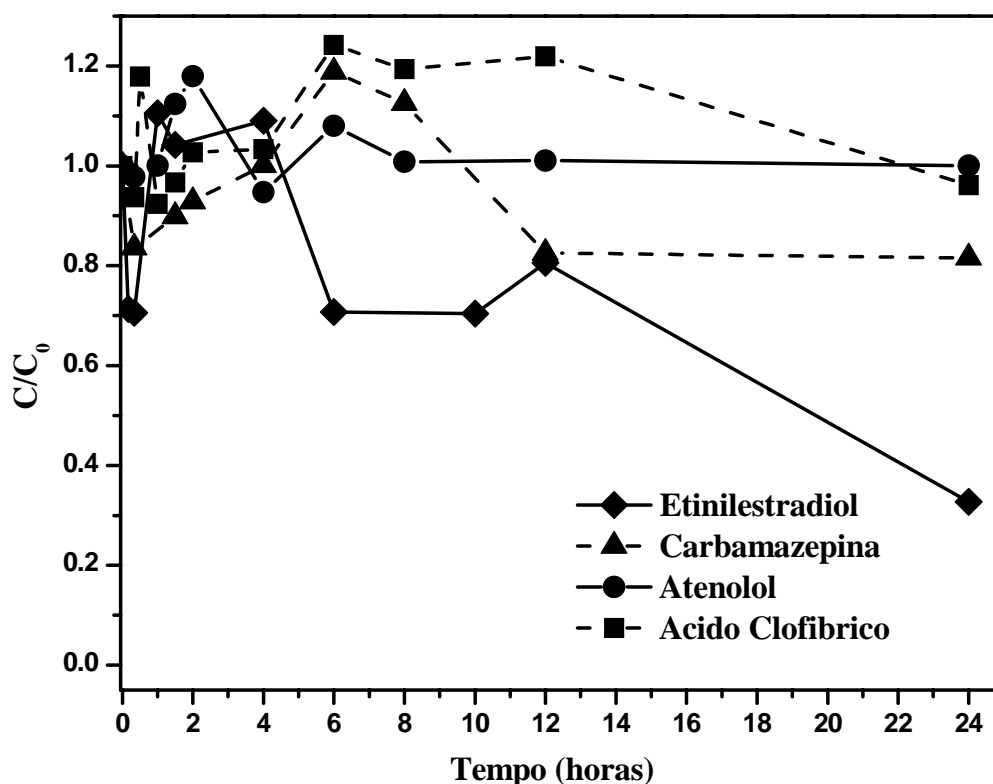


Diante das reações apresentadas acima, pode-se sugerir que a degradação da molécula do etinilestradiol também ocorre via combinação dos processos oxidativo e redutivo. Estudos realizados com diferentes massas de Fe<sup>0</sup> (mantendo-se o mesmo volume de solução, 200 mL, e a mesma concentração dos analitos, 500 µg L<sup>-1</sup>) revelaram que uma maior massa de Fe<sup>0</sup>, e conseqüentemente uma maior quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (a relação Fe<sup>0</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1/5 foi mantida em todos os experimentos), foram mais efetivas na degradação dos compostos estudados.

Diante da perspectiva de que o pH 3 seria o mais eficiente na degradação das moléculas alvo, ensaios foram realizados com tempos de reação maiores (de até 24 horas). Tais ensaios foram realizados utilizando cada analito numa concentração de 300 µg L<sup>-1</sup> em soluções individuais. Os resultados estão dispostos na Figura 5.2. Estes ensaios apresentaram bons resultados para o etinilestradiol (60 % de degradação) e para



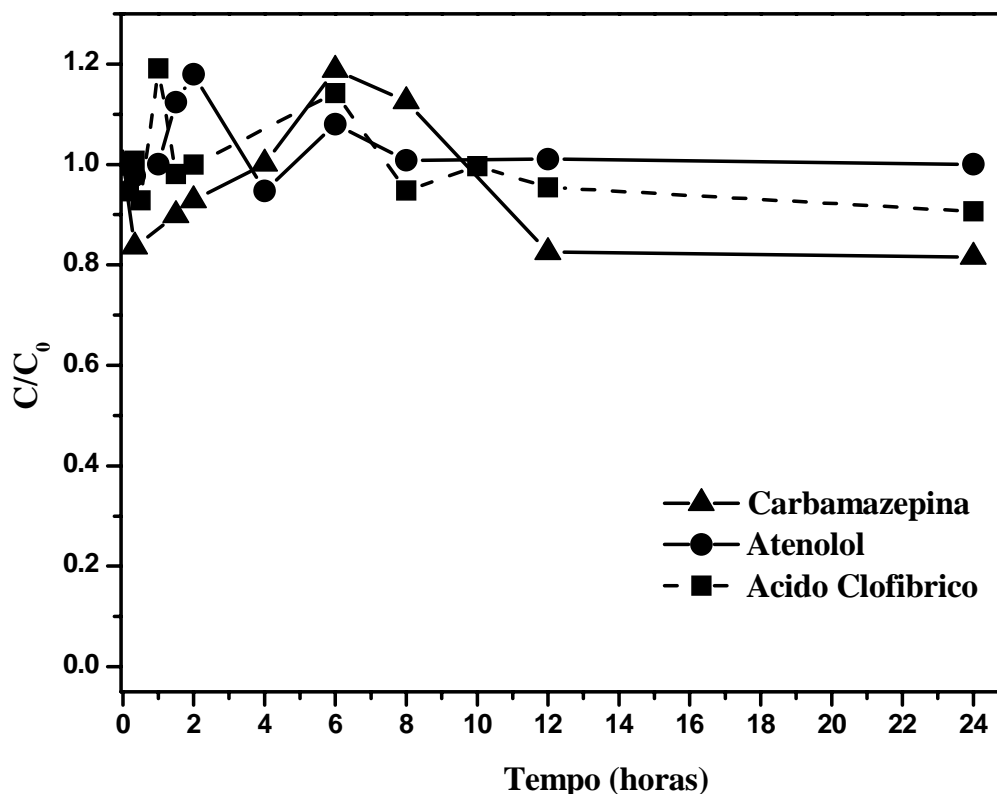
a carbamazepina (cerca de 20 %). Já para o atenolol e o ácido clofibrico, o tratamento não se mostrou eficiente.



**Figura 5.2-** Concentrações normalizadas (por HPLC-MS/MS) dos compostos ácido clofibrico, atenolol, carbamazepina e etinilestradiol em função do tempo de reação (até 24 horas). Tais compostos foram tratados com o sistema  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$  em pH 3 (volume de solução: 200 mL; concentração do analito:  $300 \mu\text{g L}^{-1}$ ; massa de  $\text{Fe}^0$ : 0,2 g; proporção  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ : 1/5)

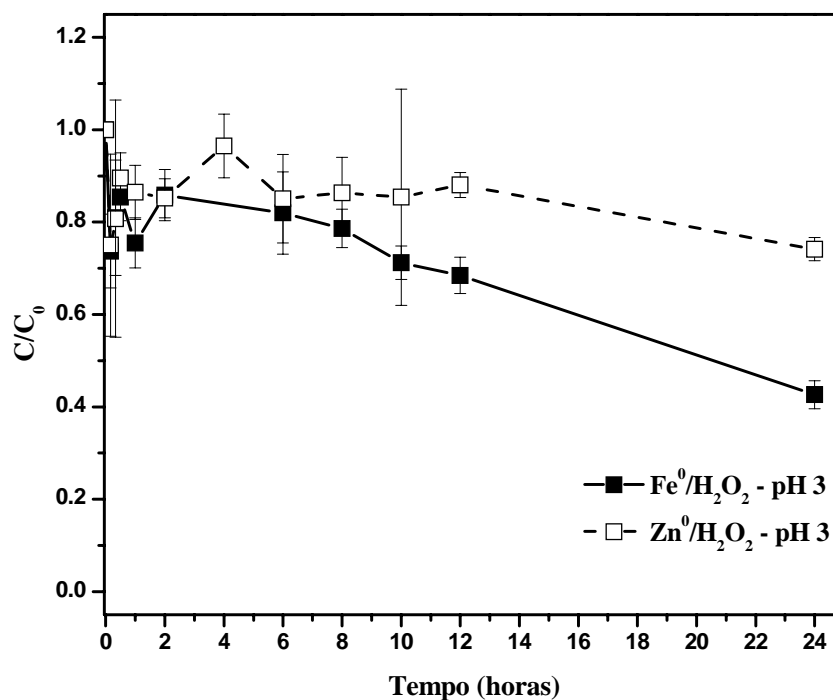
## 5.2 – Sistema $\text{Zn}^0/\text{H}_2\text{O}_2$

Numa busca por melhorias na eficiência da degradação dos compostos ácido clofibrico, atenolol, carbamazepina e etinilestradiol foram realizados ensaios com o sistema  $\text{Zn}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ . O pH escolhido para o meio foi pH=3, pois o mesmo apresentou os melhores resultados para o sistema  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ . Nas Figuras 5.3 e 5.4 são apresentados os resultados destes ensaios.



**Figura 5.3** – Concentrações normalizadas (por HPLC-MS/MS) dos compostos ácido clofibríco, atenolol e carbamazepina em função do tempo de reação (até 24 horas). Tais compostos foram tratados com o sistema  $Zn^0/H_2O_2$  em pH 3 (volume de solução: 200 mL; concentração do analito:  $300 \mu g L^{-1}$ ; massa de  $Zn^0$ : 0,2 g; proporção  $Zn^0/H_2O_2$ : 1/5)

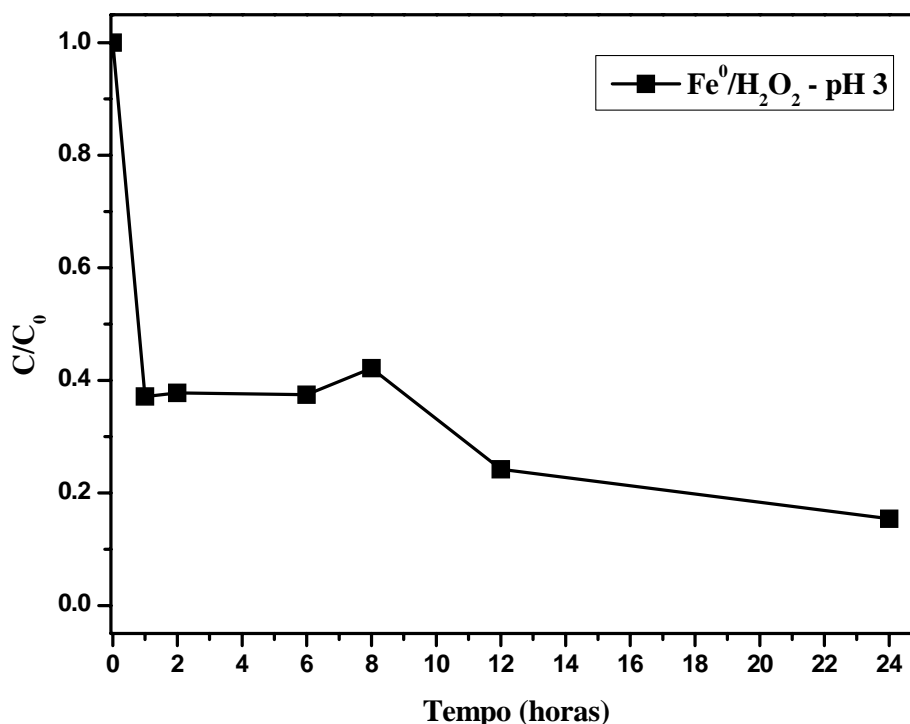
Estes resultados mostraram que o sistema  $Zn^0/H_2O_2$  em pH 3 não foi eficiente na degradação das moléculas alvo (a máxima taxa de degradação obtida foi 20 % para a carbamazepina, Figura 5.3). Para o etinilestradiol os resultados são apresentados na Figura 5.4 (as injeções foram realizadas em triplicata). Comparando os sistemas  $Fe^0/H_2O_2$  e  $Zn^0/H_2O_2$ , observa-se que o primeiro é mais eficiente que o segundo (por exemplo, após 24 horas de reação o sistema  $Fe^0/H_2O_2$  apresentou uma taxa de degradação aproximadamente duas vezes maior que  $Zn^0/H_2O_2$ ).



**Figura 5.4** – Concentrações normalizadas (por HPLC-MS/MS) do etinilestradiol em função do tempo de reação (até 24 horas). As soluções foram tratadas com os sistemas Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Zn<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pH 3 (volume de cada solução: 200 mL; concentração do etinilestradiol: 300 µg L<sup>-1</sup>; massa de Fe<sup>0</sup> e Zn<sup>0</sup>: 0,2 g; proporção metal/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1/5)

Ao comparar a eficiência de degradação dos metais de valência zero observa-se que, embora o Zn<sup>0</sup> apresente um potencial de redução (-0,76 V) mais negativo que o Fe<sup>0</sup> (-0,44 V), a capacidade de degradação do sistema Zn<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi inferior ao Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Isto pode ser explicado levando-se em consideração a maior capacidade de passivação do Zn<sup>0</sup> em relação ao Fe<sup>0</sup>. Ou seja, o Zn<sup>0</sup> apresenta maior susceptibilidade para a formação de óxidos sobre sua superfície, o que dificulta (ou impede) a transferência de elétrons para o substrato.

Numa tentativa de se elucidar possíveis subprodutos formados na degradação do etinilestradiol pelo sistema Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, um experimento foi realizado utilizando-se uma 200 mL da solução em pH 3 com uma concentração mais elevada do etinilestradiol (10 mg L<sup>-1</sup>) e analisados por HPLC/Q-TOF. A massa de Fe<sup>0</sup> foi de 2 g e a proporção Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1/5 foi mantida. Os resultados mostraram (Figura 5.5) que com o aumento da concentração inicial do etinilestradiol, houve um aumento da taxa de degradação deste composto (compare tais resultados com aqueles descritos nas Figuras 5.2 e 5.4, em que a porcentagem de degradação do etinilestradiol foi de 60%).



**Figura 5.5** – Concentrações normalizadas (por HPLC-MS/MS) do etinilestradiol em função do tempo de reação (até 24 horas). A solução foi tratada com o sistema  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$  em pH 3 (volume da solução: 200 mL; concentração do etinilestradiol:  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ; massa de  $\text{Fe}^0$ : 2,0 g; proporção  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ : 1/5)

Outro aspecto importante observado nestas análises foi a não identificação de nenhum produto de degradação, fato que vem reforçar a eficiência do sistema  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$  em promover a mineralização do analito.

### 5.3 – Conclusões

Neste trabalho foi avaliada a eficiência dos processos redutivos/oxidativos  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Zn}^0/\text{H}_2\text{O}_2$  na degradação de vários poluentes emergentes (ácido clofibrico, atenolol, carbamazepina, etinilestradiol) em meio aquoso. Tais sistemas não se mostraram eficientes na remoção dos fármacos ácido clofibrico, atenolol e carbamazepina. Entretanto, o sistema  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$  (em pH 3) foi capaz de degradar o hormônio etinilestradiol com taxas de degradação de 60 % e 80 % para concentrações iniciais do analito de  $300 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  e  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, nenhum produto de degradação foi detectado, fato este de grande importância, pois indica que este tratamento pode ser, também, eficiente na mineralização do hormônio.

***CAPÍTULO 6: Processos Eletroquímicos***  
***e Fotoeletroquímicos***

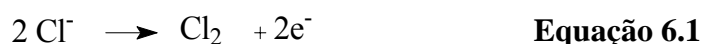
## 6.1 - Processo eletroquímico

Nesta etapa do trabalho, estudos foram realizados visando-se verificar a viabilidade da degradação eletroquímica de alguns poluentes emergentes selecionados (carbamazepina, ácido clofibrico e etinilestradiol). Os processos foram conduzidos utilizando-se um eletrodo comercial do tipo  $Ti_{0.7}O_2$  Ti/Ru<sub>0.3</sub>. As reações foram monitoradas através da coleta de alíquotas em tempos reacionais sucessivos e análise das mesmas por HPLC-UV.

### 6.1.1 - Monitoramento por HPLC-UV e TOC

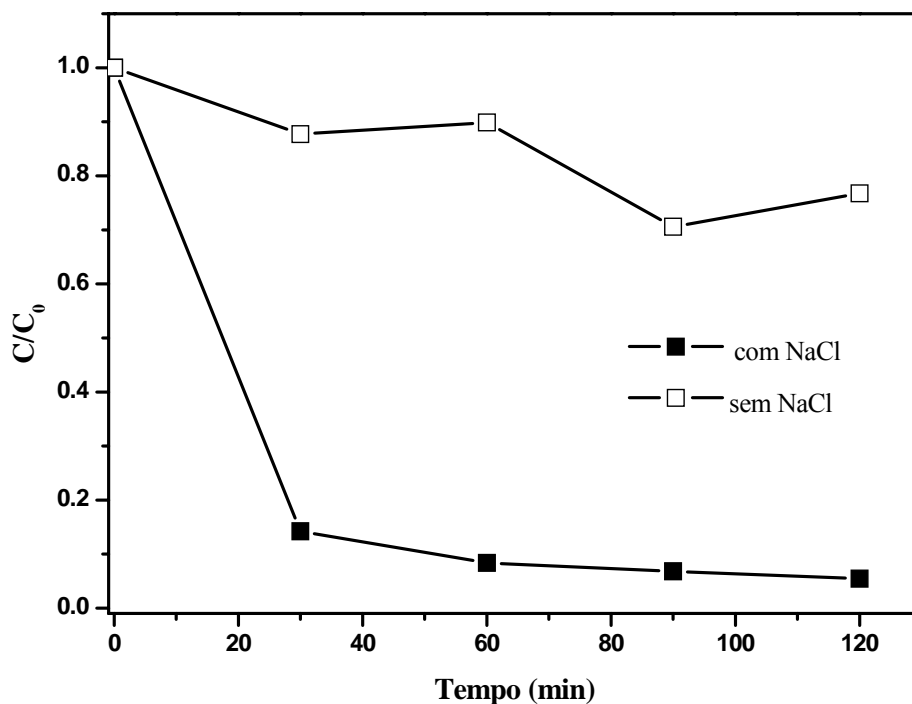
#### 6.1.1.1 – Etinilestradiol

A Figura 6.1 mostra um gráfico da concentração normalizada do etinilestradiol em função do tempo de exposição ao tratamento eletroquímico. Os resultados revelaram a grande eficiência do processo eletroquímico, o qual produziu 90% de degradação após 60 min de reação. Como esperado, na ausência de NaCl (utilizado como eletrólito suporte) a taxa de degradação caiu para 30% após tempo reacional idêntico. A adição de um eletrólito à mistura reacional é comumente feita [48, 50] para melhorar a condutividade da solução (a solução inicial de etinilestradiol exibia uma condutividade de apenas 2,42 mS cm<sup>-1</sup>) e, conseqüentemente, aumentar a eficiência global do processo. A presença de NaCl em solução permite a formação de espécies altamente oxidantes, como o gás cloro (Cl<sub>2</sub>) (equação 6.1) e hipoclorito (OCl<sup>-</sup>) (equação 6.2) [50]. Estas espécies também contribuem para aumentar a taxa de oxidação eletroquímica do composto alvo:



A reação subsequente de Cl<sub>2</sub> com OH<sup>-</sup> formado no cátodo resulta na formação de hipoclorito (OCl<sup>-</sup>):





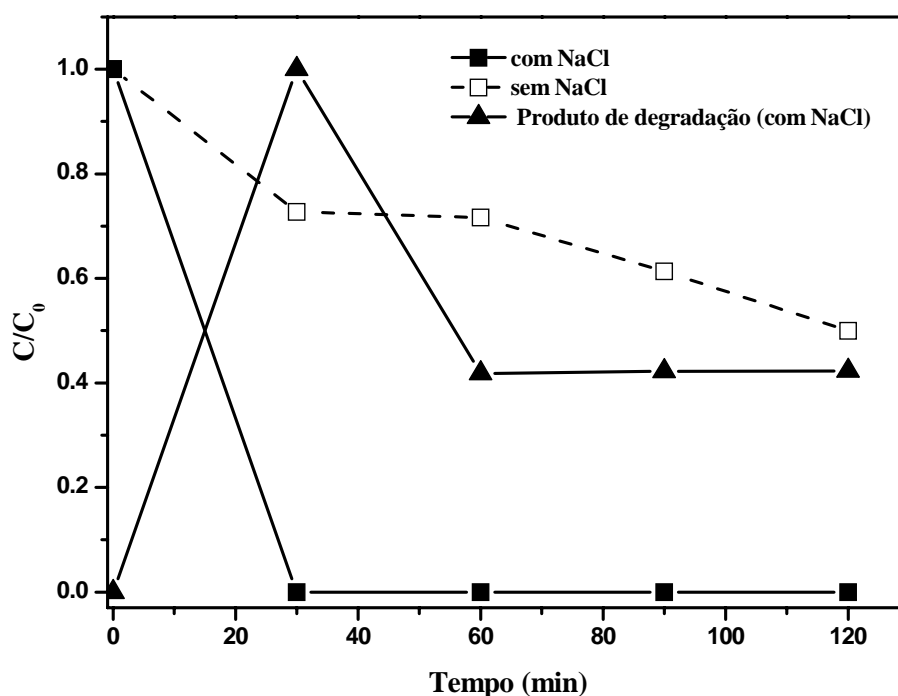
**Figura 6.1** - Concentração normalizada ( $C/C_0$ ) do etinilestradiol em função do tempo de exposição ao sistema eletroquímico. Duas soluções de etinilestradiol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram preparadas (em água / metanol 7:3 v/v) e numa delas um eletrólito suporte ( $\text{NaCl } 250 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi adicionado. Alíquotas foram coletadas nos tempos reacionais indicados e analisadas por HPLC-UV

Resultados semelhantes foram descritos por Malpass e colaboradores [50], que relataram taxas de degradação elevadas na oxidação eletroquímica de corantes em solução aquosa pela adição de  $\text{NaCl}$ . Os autores conseguiram uma descoloração completa da solução e 58% de remoção de Carbono Orgânico Total (TOC) [50]. Outros trabalhos também relataram a aplicação bem sucedida do processo eletroquímico para a degradação/ mineralização de corantes [40, 45, 49-50, 89-90].

### 6.1.1.2 – Carbamazepina

Na Figura 6.2 é possível avaliar, através de um gráfico da concentração normalizada em função do tempo reacional, a eficiência do processo eletroquímico na degradação da carbamazepina. Como verificado anteriormente, a influência do eletrólito suporte ( $\text{NaCl}$ ) é notável. Enquanto que na presença de  $\text{NaCl}$  a carbamazepina foi totalmente degradada após 30 min de reação, na ausência do eletrólito suporte taxas de

degradação muito inferiores foram observadas. Além disso, as análises por HPLC-UV das alíquotas recolhidas da reação conduzida na presença do eletrólito suporte mostraram o aparecimento de um novo pico cromatográfico (provavelmente relacionado a um produto de degradação) em tempos de retenção menores (2 min.) do que aquele observado para a carbamazepina (7,4 min.). A intensidade deste pico cromatográfico atingiu um valor máximo na alíquota coletada após um tempo reacional de 30 min. e diminuiu nas alíquotas posteriores (atingindo 40 % do valor máximo após 120 min. de reação). Estes resultados indicaram, portanto, que, após sua formação, tal produto foi sendo continuamente consumido sob estas condições (Figura 6.2). Vale ressaltar que ao término de 120 min de reação, a quantidade de carbono orgânico remanescente em solução era cerca de 40 % do valor inicial (Figura 6.2). A análise de tais resultados permite supor, portanto, que a maior parte (ou a totalidade) do carbono remanescente em solução estava relacionado à presença do produto de degradação.

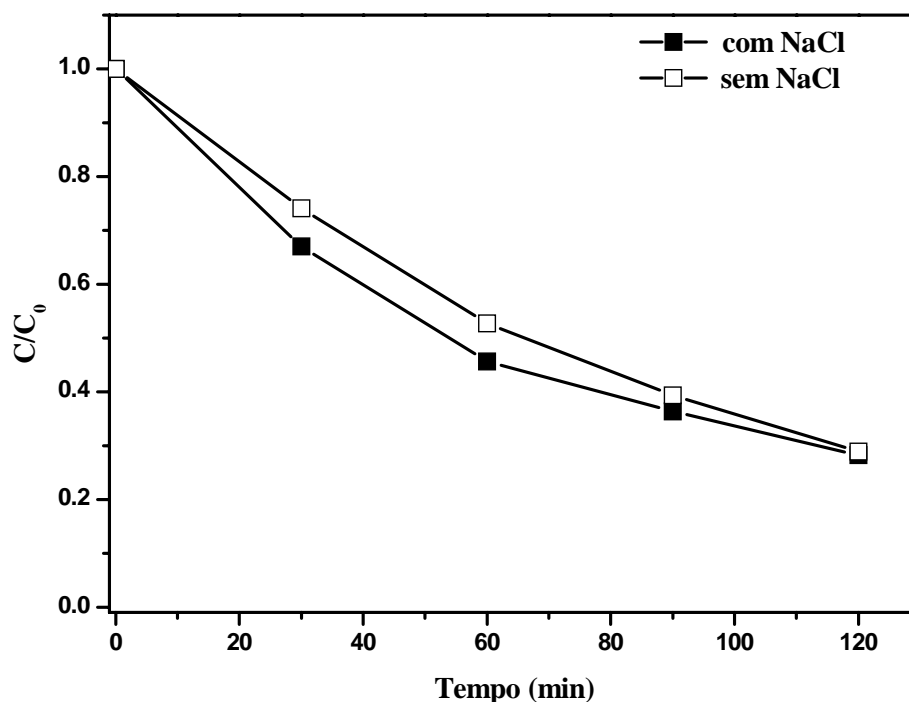


**Figura 6.2** - Concentração normalizada ( $C/C_0$ ) da carbamazepina em função do tempo de tratamento eletroquímico. Duas soluções aquosas de carbamazepina ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram preparadas e numa delas um eletrólito suporte ( $\text{NaCl } 250 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi adicionado. Alíquotas foram coletadas nos tempos reacionais indicados e analisadas por HPLC-UV

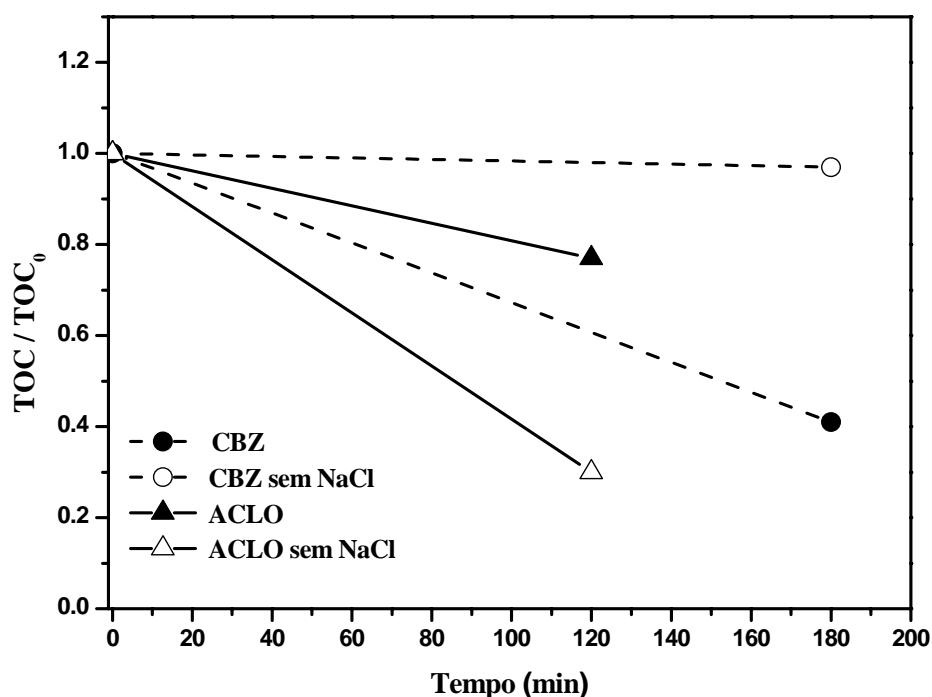


### 6.1.1.3 - Ácido clofibríco

A Figura 6.3 mostra um gráfico da concentração normalizada do ácido clofibríco em função do tempo de exposição ao tratamento eletroquímico. Diferentemente dos casos anteriores, a presença de um eletrólito suporte não se mostrou essencial para o processo eletroquímico. Isto porque o ácido clofibríco possui um valor de pKa igual a 3,2 [91] e, deste modo, uma grande proporção das moléculas desta substância encontrava-se em sua forma aniônica, sendo isso o suficiente para conduzir corrente elétrica. Ambos os experimentos (com ou sem NaCl) atingiram taxas de degradação similares (por volta de 70 %), mas os resultados da análise de carbono orgânico total (TOC) (Figura 6.4) indicaram que uma mineralização mais acentuada foi observada na ausência do eletrólito suporte.



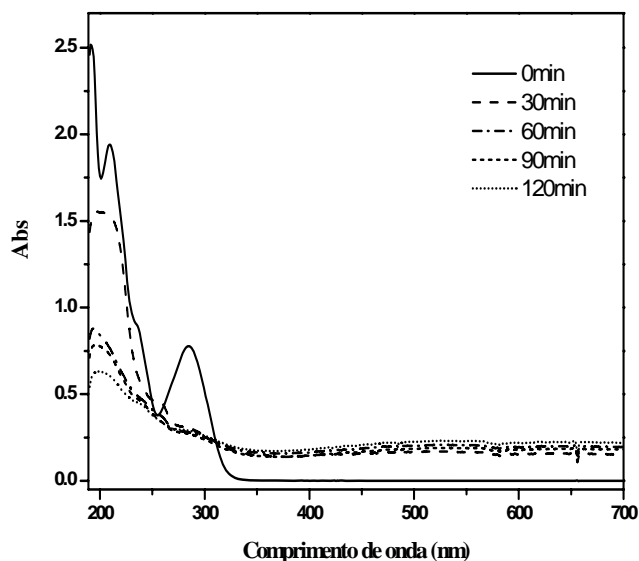
**Figura 6.3** - Concentração normalizada ( $C/C_0$ ) do ácido clofibríco em função do tempo de tratamento eletroquímico. Duas soluções aquosas do ácido clofibríco ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram preparadas e numa delas um eletrólito suporte ( $\text{NaCl } 250 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi adicionado. Aliquotas foram coletadas nos tempos reacionais indicados e analisadas por HPLC-UV



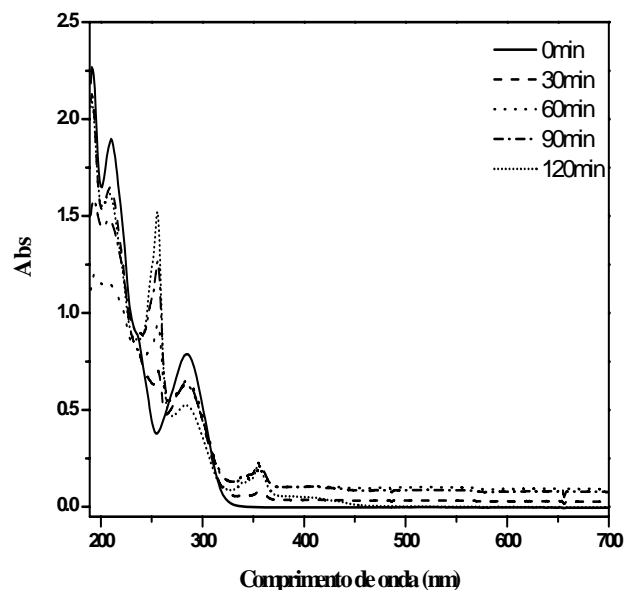
Concentração normalizada de carbono orgânico total ( $\text{TOC}/\text{TOC}_0$ ) em função do tempo de exposição ao sistema eletroquímico. Duas soluções aquosas de cada analito (carbamazepina  $15 \text{ mg L}^{-1}$  e ácido clofibríco  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram preparadas e numa delas um eletrólito suporte ( $\text{NaCl } 250 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi adicionado. Aliquotas foram coletadas nos tempos reacionais indicados e os teores de TOC determinados

### 6.1.2 - Monitoramento por espectrofotometria UV-Vis

Para melhor avaliar a eficiência do processo eletroquímico, análises por espectrofotometria UV-Vis foram também realizadas. Os espectros oriundos do experimento com a carbamazepina são apresentados nas Figuras 6.5a e 6.5b. Na presença de NaCl (Figura 6.5a), a diminuição da intensidade de absorção das bandas características da carbamazepina ( $210 \text{ nm}$  e  $285$ ) são claramente visualizadas. Por outro lado, na ausência do eletrólito suporte (Figura 6.5b), há uma diminuição bem menos acentuada na intensidade de tais bandas. Tais resultados mais uma vez confirmam que a eficiência do processo eletroquímico depende da presença do eletrólito suporte.



**Figura 6.5a** – Espectros UV-Vis da solução aquosa de carbamazepina ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) contendo NaCl ( $250 \text{ mg L}^{-1}$ ) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição ao sistema eletroquímico



**Figura 6.5b**- Espectros UV-Vis da solução aquosa de carbamazepina ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição ao sistema eletroquímico

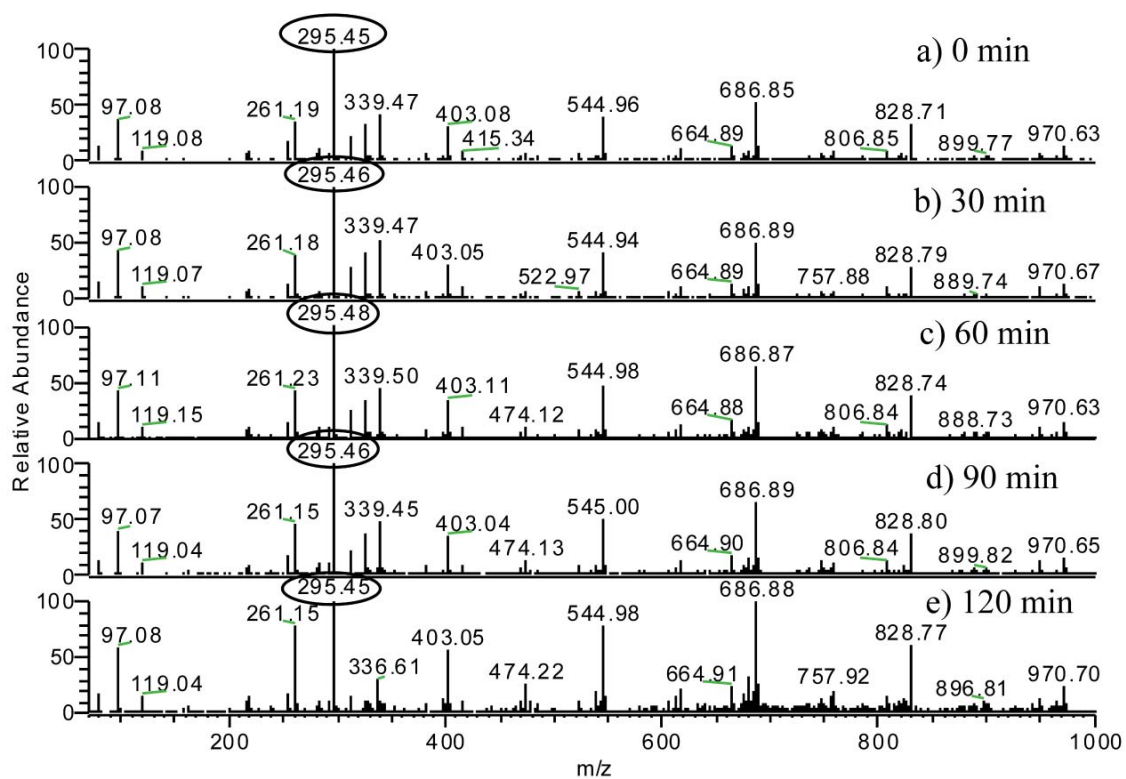
Os espectros UV-Vis (não mostrados) referentes aos experimentos com o etinilestradiol (na presença do eletrólito suporte) e o ácido clofibríco (tanto na presença quanto na ausência do eletrólito suporte) tiveram perfis similares, na qual diferenças marcantes entre as respectivas soluções iniciais e as alíquotas coletadas após sucessivos tempos de exposição ao aparato eletroquímico foram observadas, ou seja as suas respectivas absorvâncias nos comprimentos máximos de absorção sofreram um acentuado decaimento, indicando o consumo dos compostos etinilestradiol e ácido clofibríco.

### 6.1.3 - Monitoramento por ESI-MS

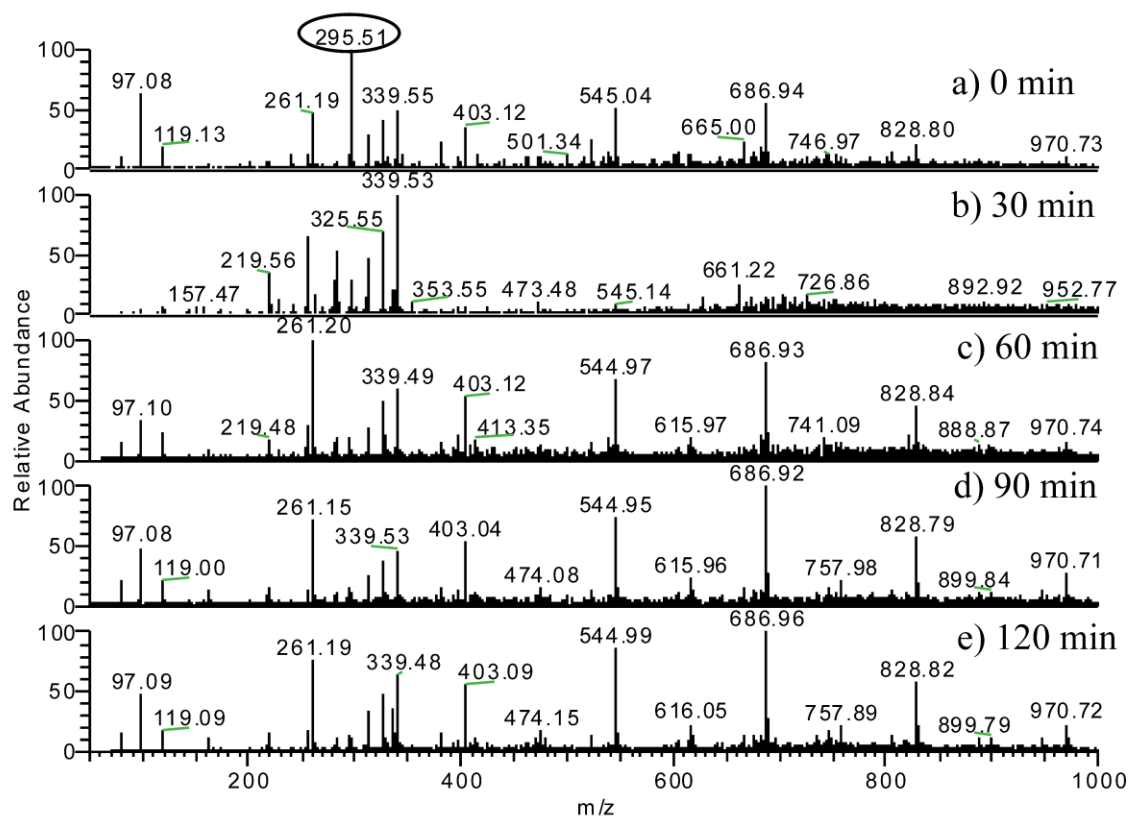
#### 6.1.3.1 – Etinilestradiol

A degradação eletroquímica do etinilestradiol foi também continuamente monitorada por espectrometria de massas com ionização electrospray. As Figura 6.6 e 6.7 mostram os espectros de massa no modo negativo, ESI(-)-MS, com as alíquotas

retiradas após tempos de reação de 0, 20, 60 e 120 min (esta reação foi conduzida na ausência e presença de NaCl 250 mg L<sup>-1</sup>).



**Figura 6.6** – ESI(-)-MS de uma solução de etinilestradiol (100 mg L<sup>-1</sup> em água/metanol 7:3 v/v, sem adição de NaCl) submetida ao tratamento eletroquímico. Aliquotas foram retiradas nos tempos de reação: (a) 0 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min.



**Figura 6.7** – ESI(-)-MS de uma solução de etinilestradiol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  em água/metanol 7:3 v/v, na presença de  $\text{NaCl } 250 \text{ mg L}^{-1}$ ) submetida ao tratamento eletroquímico. Alíquotas foram retiradas nos tempos de reação: (a) 0 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min

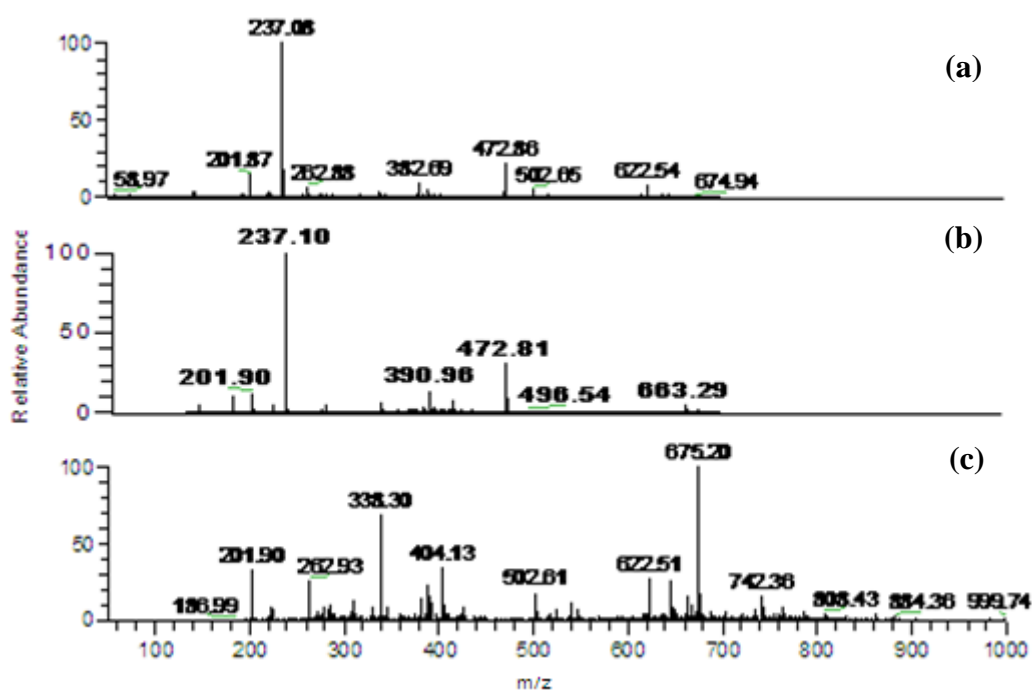
A Figura 6.6 exibe os espectros ESI(-)-MS de alíquotas da reação realizada na ausência de  $\text{NaCl}$ . Observa-se que após sucessivos tempos reacionais (Figuras 6.6a – 6.6e) a intensidade do ânion de  $m/z$  295 (a forma desprotonada do etinilestradiol) permanece praticamente inalterada, indicando que o hormônio permanece intacto sob estas condições. Estes resultados corroboram as conclusões anteriores que a presença de  $\text{NaCl}$  tem influência marcante sobre o desempenho do processo eletroquímico. Pelos dados obtidos pela técnica ESI(-)-MS não foi possível observar a presença de produtos de degradação no meio reacional.

A Figura 6.7a mostra o espectro de massas da solução inicial, o qual exibe um ânion intenso de  $m/z$  295, correspondente à forma desprotonada do etinilestradiol. Observe que a intensidade de tal ânion diminui continuamente e desaparece após 30 min de reação (Figuras 6.6b a 6.6e). Outros ânions de  $m/z$  261, 339, 403, 545, 687 e 829 são também detectados em todos os ESI(-)-MS. A presença destes ânions no espectro de

massas da solução inicial (Figura 6.7a) indica, no entanto, que suas origens são devidas, provavelmente, à presença de impurezas no sistema eletroquímico ou na fonte de ionização do espectrômetro de massas e não a uma possível formação de produtos de degradação.

### 6.1.3.2 - Carbamazepina

No monitoramento da degradação eletroquímica da carbamazepina (**CBZ**) por ESI(+)-MS nenhum produto de degradação foi detectado (Figuras 6.8a a 6.8c). No ESI(+)-MS da solução inicial verifica-se a presença majoritária do íon de  $m/z$  237 correspondente a  $[\text{CBZ} + \text{H}]^+$  (a forma protonada da carbamazepina). É possível observar que o íon de  $m/z$  237 desaparece após 30 min de exposição ao sistema eletroquímico (Figura 6.8c). A Figura 6.8b mostra o ESI(+)-MS de uma alíquota de um experimento controle (sem adição de NaCl) coletada após 120 min. de exposição. Claramente observa-se a presença do íon de  $m/z$  237, indicando, portanto, a relevância do eletrólito suporte na degradação eletroquímica da carbamazepina.



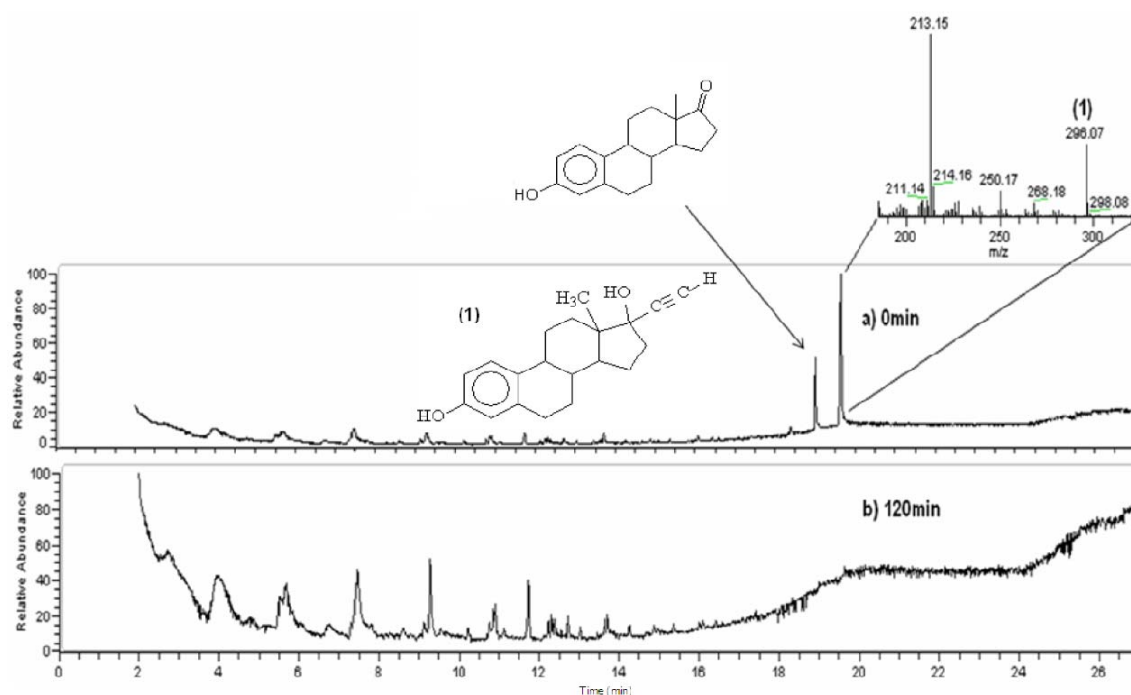
**Figura 6.8** – ESI(+)-MS de soluções aquosas de carbamazepina (15 mg L<sup>-1</sup>) submetidas ao tratamento eletroquímico: (a) solução inicial contendo 250 mg L<sup>-1</sup> de NaCl; (b) alíquota recolhida de um experimento controle (sem adição de NaCl) após 120 min de

exposição; (c) alíquota recolhida do experimento conduzido na presença de NaCl (250 mg L<sup>-1</sup>) após 30 min de exposição

## 6.1.4 - Monitoramento por GC-MS

### 6.1.4.1 – Etinilestradiol

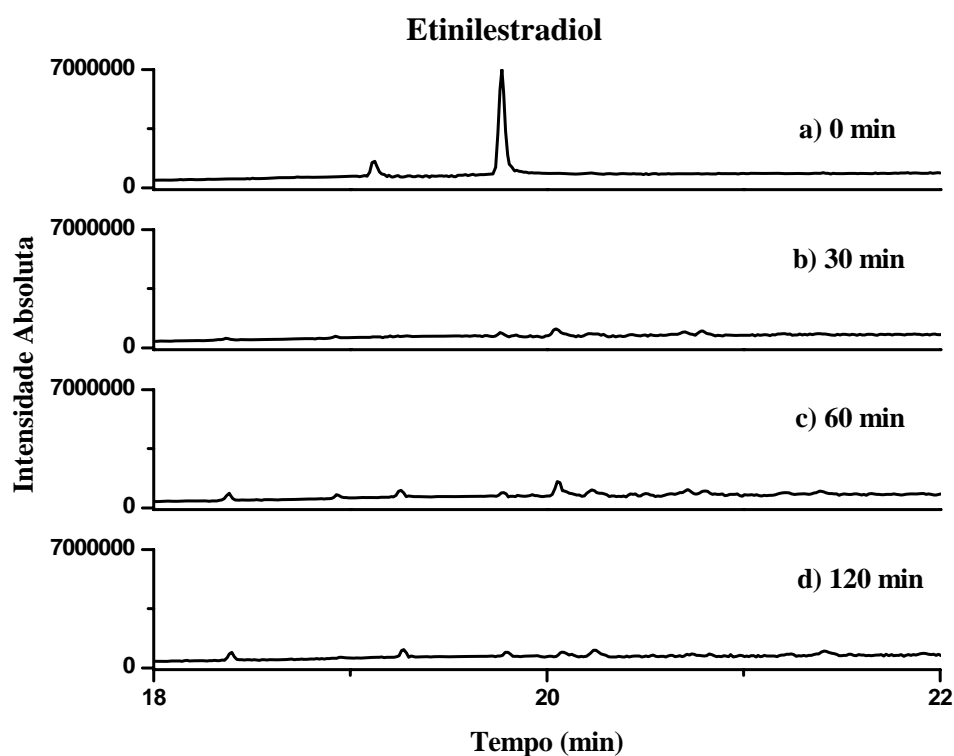
Análises de GC-MS foram realizadas como uma tentativa de identificar possíveis produtos de degradação voláteis e apolares. Dois métodos de extração foram utilizados: SPME (micro extração em fase sólida) e LLE (extração líquido-líquido). No procedimento de SPME, duas fibras com polaridades distintas foram avaliadas: divinilbenzeno/carboxen (DVB/CAR), polar, e divinilbenzeno carboxen/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), apolar. Apesar destas características distintas, ambas as fibras produziram resultados bastante semelhantes.



**Figura 6.9** - Cromatogramas TIC obtidos com a extração SPME (utilizando a fibra DVB/CAR/PDMS) de uma solução de etinilestradiol (preparada em água/ metanol 3: 7 v/v contendo NaCl 250 mg L<sup>-1</sup>) submetida ao tratamento eletroquímico. Alíquotas foram retiradas nos seguintes tempos de reação: (a) 0 ; (b) 120 min

As Figuras 6.9a e 6.9b mostram, respectivamente, os cromatogramas, obtidos com o uso da fibra PDMS/CAR/DVB, da solução inicial e da alíquota retirada após 120 min. (reação realizada na presença de NaCl 250 mg L<sup>-1</sup>). Nota-se que os picos cromatográficos relacionados ao etinilestradiol (seu espectro de massas obtido por EI a 70 eV encontra-se inserido na Figura 6.9a) e à estrona (provavelmente formada a partir do etinilestradiol sob as condições de elevada temperatura do injetor do cromatógrafo), que foram eluídos em tempos de retenção de c.a. de 19,8 e 18,9 minutos, respectivamente, desapareceram completamente após 120 min de tratamento eletroquímico. Observa-se também a ausência de outros picos que poderiam indicar a formação de produtos de degradação.

Os cromatogramas resultantes do processo de extração líquido-líquido são apresentados na Figura 6.10.



**Figura 6.10** - Cromatogramas TIC obtidos com a extração LLE de uma solução de etinilestradiol (preparada em água/metanol 3:7 v/v contendo NaCl 250 mg L<sup>-1</sup>) submetida ao tratamento eletroquímico. Alíquotas foram retiradas nos seguintes tempos de reação: a) 0 min; b) 30 min; c) 60 min; e d) 120 min

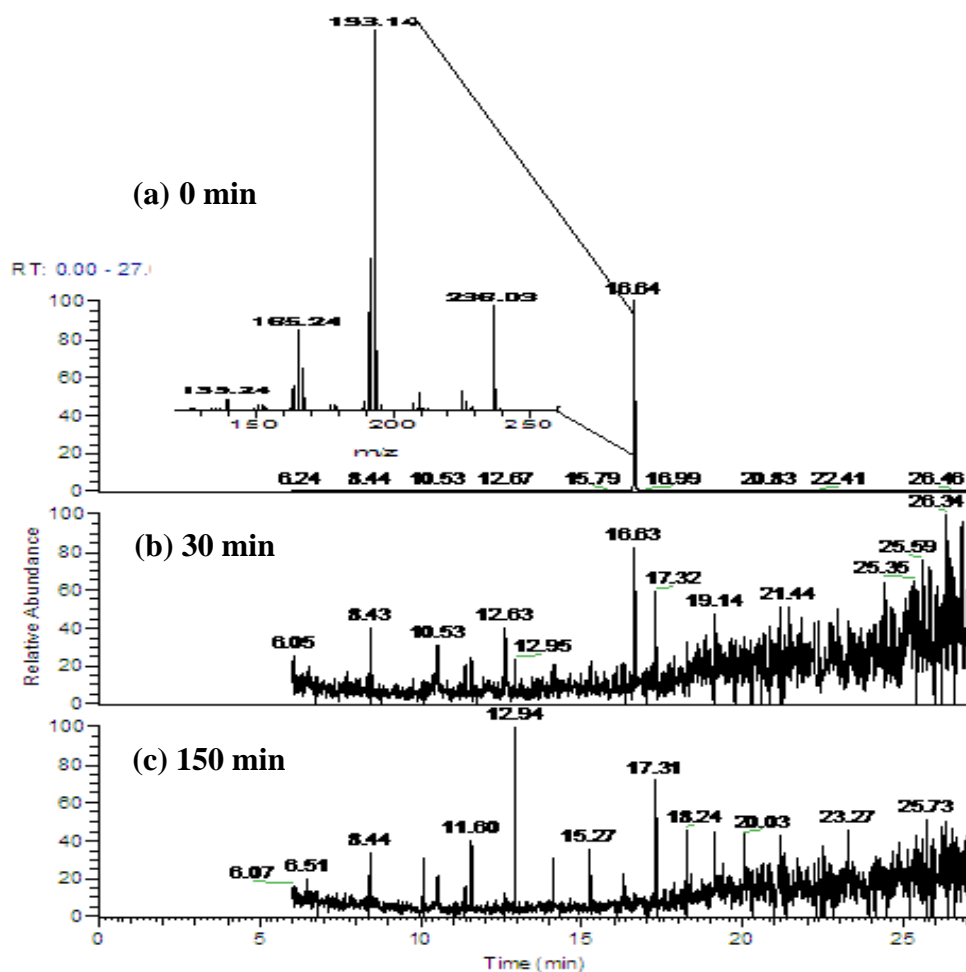


Nota-se que a intensidade do pico relativo ao etinilestradiol ( $t_R = 19,6$  min) diminuiu continuamente com transcorrer da reação. Também neste caso, não houve a detecção de produtos de degradação, como pode ser observado pela análise dos cromatogramas.

#### 6.1.4.2 - Carbamazepina e ácido clofíbrico

Numa tentativa de se identificar possíveis produtos (voláteis e apolares) da degradação eletroquímica da carbamazepina e do ácido clofíbrico, análises por GC-MS também foram realizadas. Entretanto, para este procedimento somente o método de extração líquido-líquido (LLE) foi empregado.

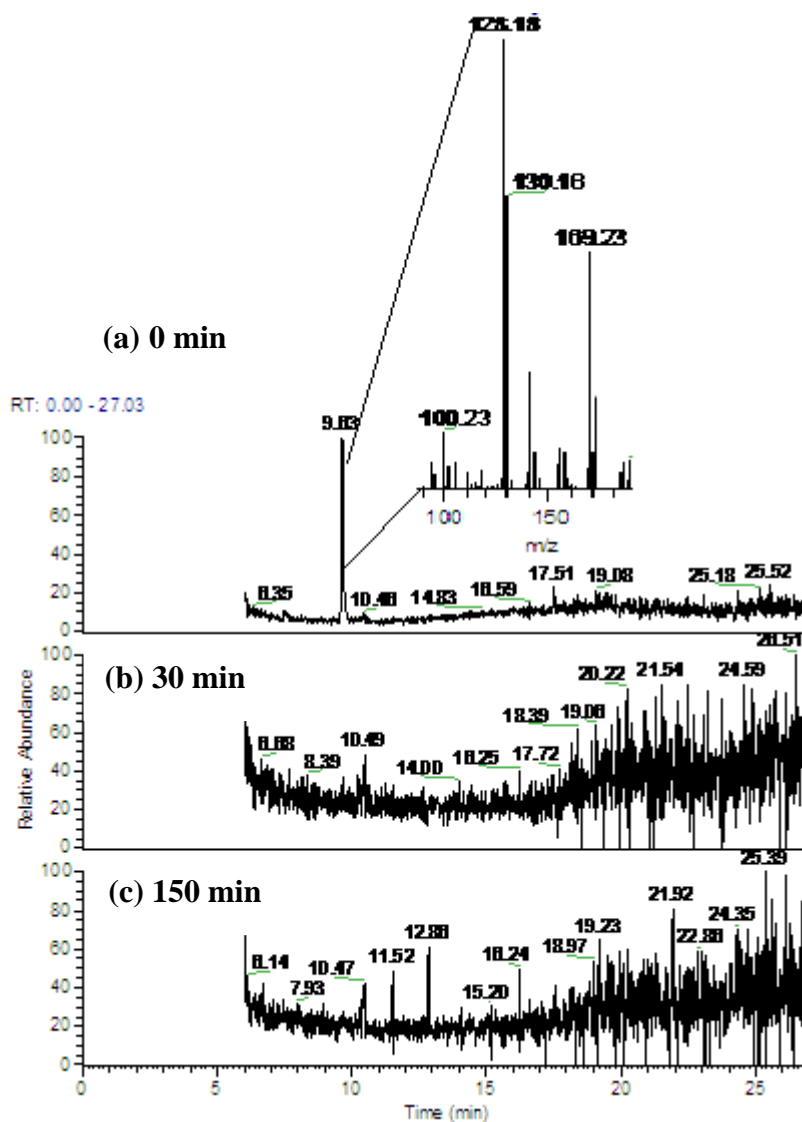
A Figura 6.11 mostra o cromatograma reconstituído com o íon de  $m/z$  236 (íon molecular da carbamazepina, veja o espectro de massas por EI a 70 eV inserido na Figura 6.11) da solução inicial de carbamazepina (preparada em água a  $15 \text{ mg L}^{-1}$  e contendo NaCl a  $250 \text{ mg L}^{-1}$ ) e de alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição ao sistema eletroquímico. Nota-se que a intensidade do pico da carbamazepina ( $t_R = 16,6$  min.) diminui continuamente com o transcorrer da reação, indicando o consumo contínuo da substância. Como também observado para o etinilestradiol, não houve detecção de nenhum pico cromatográfico que pudesse caracterizar a formação de possíveis produtos de degradação, mesmo quando outros cromatogramas, gerados a partir do modo de varredura completa ou pela extração de outros íons, foram minuciosamente analisados. Para o experimento conduzido na ausência de NaCl (cromatogramas não mostrados) as análises indicaram que após sucessivos tempos de reação o pico cromatográfico referente à carbamazepina permaneceu praticamente inalterado, indicando que a carbamazepina não sofreu degradação nestas condições.



**Figura 6.11** – Cromatogramas (GC, reconstituídos com o íon de  $m/z$  236) obtidos a partir de uma LLE de uma solução aquosa de carbamazepina ( $15 \text{ mg L}^{-1}$  contendo  $\text{NaCl}$   $250 \text{ mg L}^{-1}$ ) submetida ao tratamento eletroquímico. Aliquotas foram recolhidas nos seguintes tempos reacionais: (a) 0; (b) 30; (c) 150 min. O espectro de massas da carbamazepina (por EI a 70 eV) encontra-se inserido no primeiro cromatograma

A Figura 6.12 mostra vários cromatogramas, da solução inicial do ácido clofibríco (preparada em água a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e contendo  $\text{NaCl}$  a  $250 \text{ mg L}^{-1}$ ) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição ao sistema eletroquímico. Tais cromatogramas são relativos à contribuição do íon de  $m/z$  128, o qual constitui-se no pico base do espectro de massas do ácido clofibríco (veja este espectro, obtido por EI a 70 eV, inserido na Figura 6.12). Nota-se que a intensidade do pico do ácido clofibríco ( $t_R = 9,6 \text{ min.}$ ) diminui continuamente com o transcorrer da reação, indicando o consumo contínuo da substância. Como também observado nos casos anteriores, não houve detecção de nenhum pico cromatográfico que pudesse caracterizar a formação de possíveis produtos de degradação, mesmo quando uma busca empregando varredura

completa ou seleção de outros íons foi realizada. Para o experimento conduzido na ausência de NaCl (cromatograma não mostrado) resultados similares aos anteriores foram obtidos. Uma possível explicação para este comportamento anômalo do ácido clofibrico foi fornecida em tópicos anteriores.

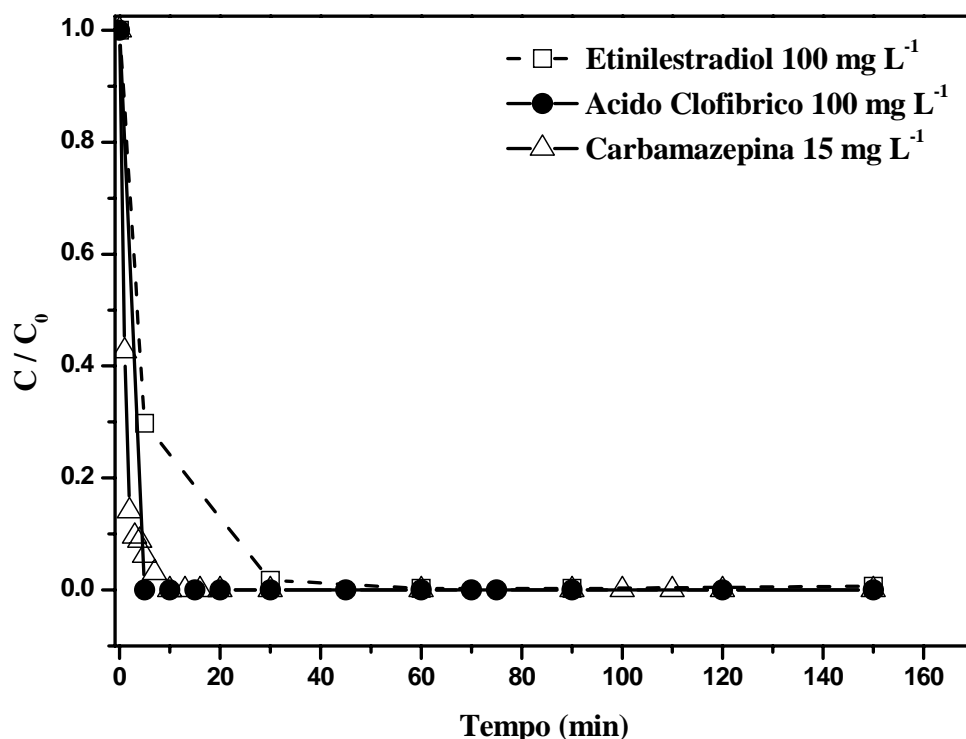


**Figura 6.12** – Cromatogramas (GC, reconstituídos com o íon de  $m/z$  128) obtidos a partir de uma LLE de uma solução aquosa de ácido clofibrico ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  contendo NaCl  $250 \text{ mg L}^{-1}$ ) submetida ao tratamento eletroquímico. Aliquotas foram recolhidas nos seguintes tempos reacionais: (a) 0; (b) 30; (c) 150 min. O espectro de massas do ácido clofibrico encontra-se inserido no primeiro cromatograma

## 6.2 – Processo Fotoeletroquímico

Os experimentos fotoeletroquímicos foram conduzidos na presença do sal  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), o qual foi utilizado como eletrólito suporte. A eficiência do processo eletroquímico na degradação dos poluentes emergentes pode ser aumentada quando combinado com radiação UV. Dados na literatura relataram a oxidação fotoeletrolítica do bisfenol A, um interferente endócrino presente em diversos plásticos que compõem produtos nas áreas de alimentação e utilidades [43].

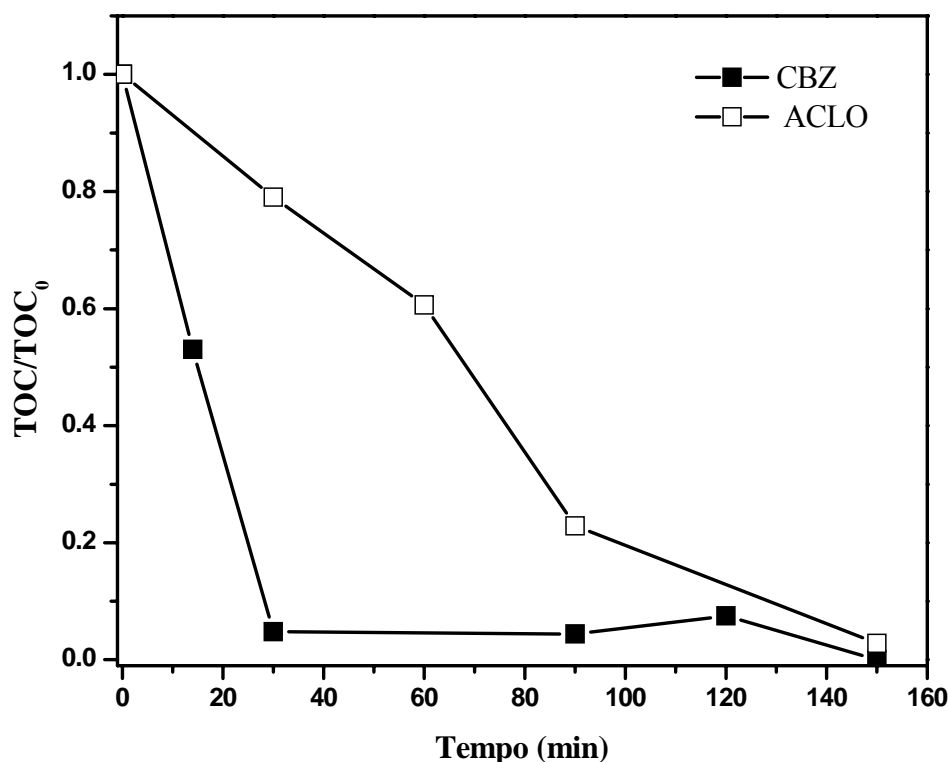
A Figuras 6.13 mostra a eficiência do processo fotoeletroquímico na degradação de alguns poluentes emergentes selecionados: etinilestradiol, carbamazepina e ácido clofibríco.



**Figura 6.13** – Concentração normalizada ( $C/C_0$ ) do etinilestradiol, ácido clofibríco e carbamazepina em função do tempo reacional. A solução de etinilestradiol foi submetida ao sistema fotoeletroquímico e alíquotas foram coletadas (e analisadas por HPLC-UV) nos tempos indicados

O processo fotoeletroquímico mostrou ser altamente eficiente na degradação dos fármacos etinilestradiol, carbamazepina e ácido clofibríco. Observa-se que o hormônio etinilestradiol foi degradado numa taxa de 98% após 30 min. de exposição ao sistema

fotoeletroquímico. Apesar das medidas de TOC não terem sido feitas devido ao uso de metanol no preparo da solução do hormônio, vale ressaltar que o sistema fotoeletroquímico apresenta grande potencial na mineralização de tal substância, visto que as análises por HPLC-UV (e também ESI-MS e GC-MS, como será mostrado a seguir) não revelaram a presença de nenhum produto de degradação. A eficiência do sistema fotoeletroquímico também pode ser atestada por comparação com o sistema fotocatalítico tradicional (no qual a solução do etinilestradiol foi submetida à radiação UV na presença de  $\text{TiO}_2$ ). Neste último caso, taxas de degradação muito inferiores (29 % após 30 min de reação) foram obtidas. Para a carbamazepina e ácido clofibríco taxas de degradação elevadas também foram obtidas: em ambos os casos uma taxa de degradação de 100 % foi obtida após 10 min. de exposição ao sistema fotoeletroquímico. Medidas de carbono orgânico total (TOC) foram realizadas nas soluções de carbamazepina e ácido clofibríco e os resultados são apresentados na Figura 6.14. Como pode-se observar, o sistema fotoeletroquímico foi capaz de promover a mineralização completa de ambos substratos após 150 min de exposição.

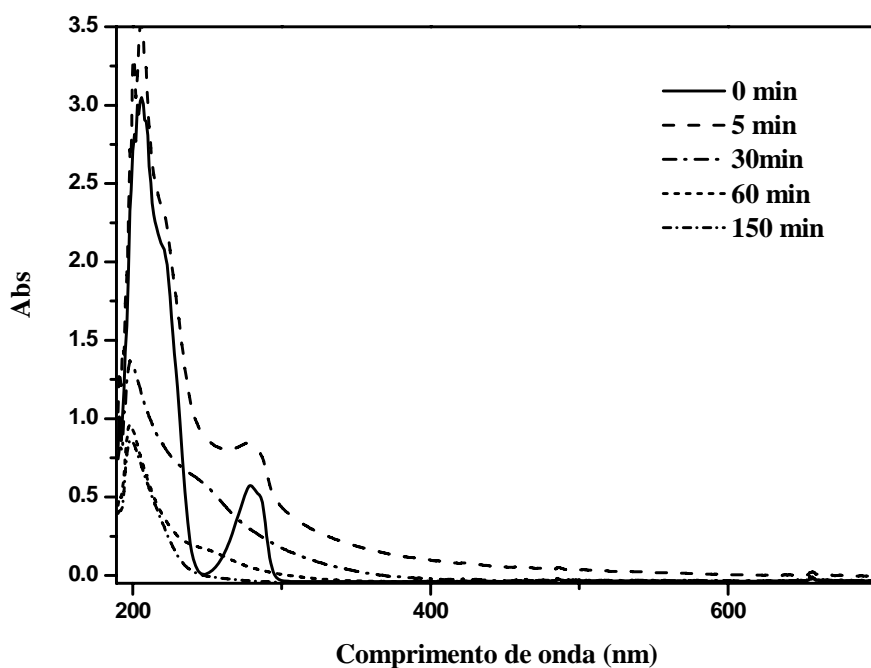


**Figura 6.14** – Concentração normalizada de carbono orgânico total (TOC/ TOC<sub>0</sub>) em função do tempo reacional. Soluções aquosas dos analitos (carbamazepina (CBZ) 15 mg L<sup>-1</sup> e ácido clofibríco (ACLO) 100 mg L<sup>-1</sup>, ambas contendo Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>)

foram submetidas ao sistema fotoeletroquímico. Alíquotas foram coletadas nos tempos reacionais indicados e os teores de TOC determinados

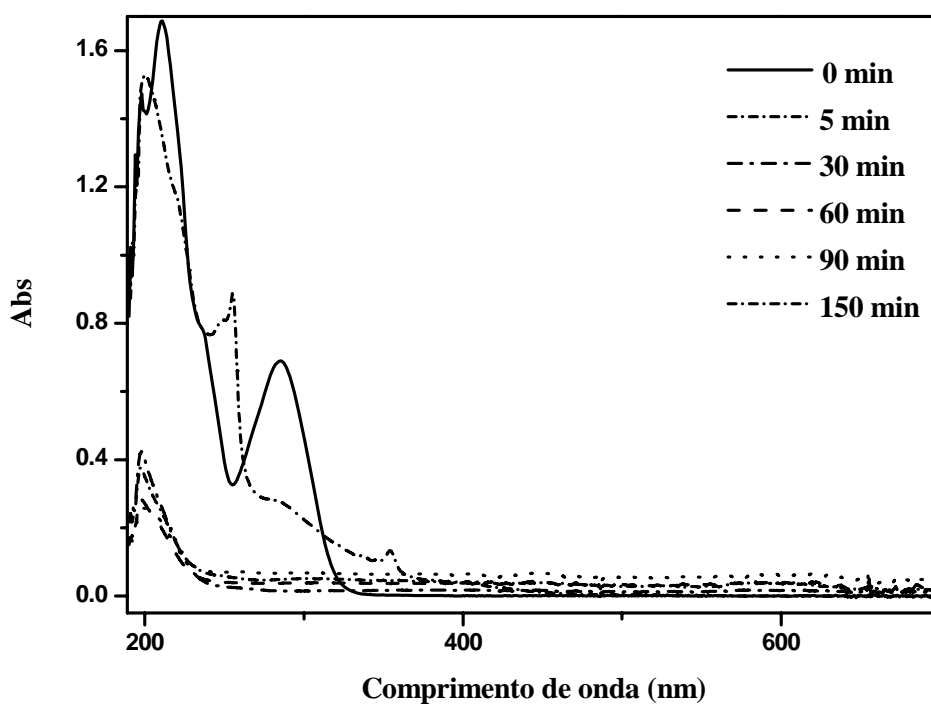
### 6.2.1 - Monitoramento por espectrofotometria UV-Vis

Foi realizado também o monitoramento por espectrofotometria UV-Vis e os espectros obtidos para os três compostos estudados são apresentados nas Figuras 6.15 a 6.17. Na Figura 6.15 são apresentados os espectros UV-Vis referentes à solução inicial de etinilestradiol e das alíquotas coletadas após 5, 10, 30, 60 e 150 min. de exposição ao sistema fotoeletroquímico. Nestes espectros foi possível observar uma diminuição drástica na absorvância das bandas centradas em 210 nm e 280 nm. Este resultado está em perfeito acordo com aqueles observados a partir das análises por HPLC-UV, os quais demonstram que o processo fotoeletroquímico pode ser eficiente tanto na degradação quanto na mineralização do etinilestradiol.

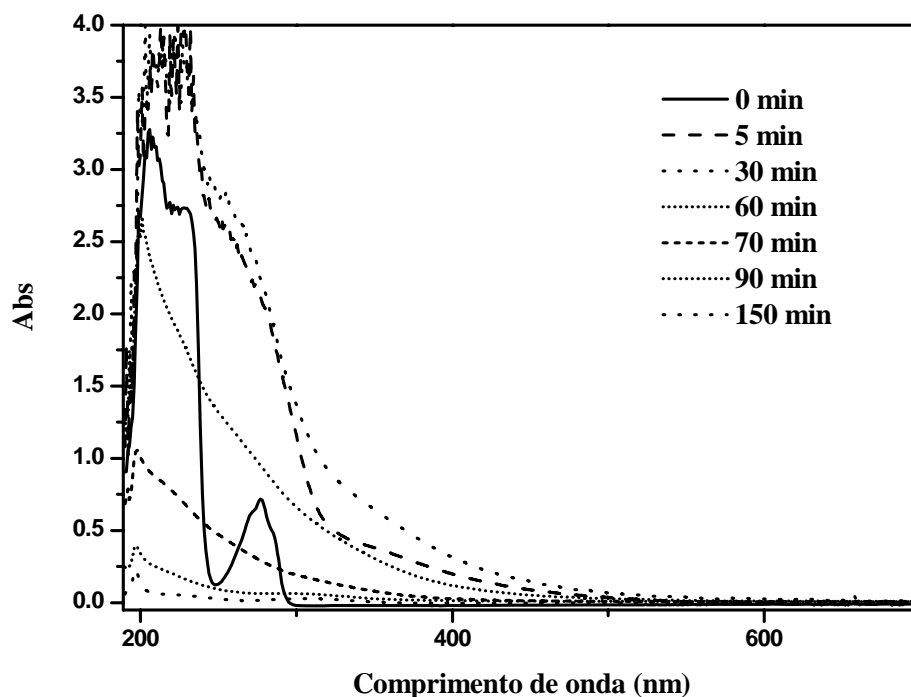


**Figura 6.15** – Espectros UV-Vis da solução do etinilestradiol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  em água/metanol 3:7 v/v contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição (5, 30, 60 e 150 min.) ao sistema fotoeletroquímico

Para os fármacos carbamazepina e ácido clofibríco (Figuras 6.16 e 6.17, respectivamente), as análises por espectrofotometria UV-Vis também demonstraram a alta eficiência do sistema fotoeletroquímico. Para ambos compostos a absorvância das principais bandas diminuiu drasticamente com o aumento do tempo reacional, corroborando os resultados obtidos por HPLC-UV e TOC.



**Figura 6.16** – Espectros UV-Vis da solução aquosa da carbamazepina ( $15 \text{ mg L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição (5, 30, 60, 90 e 150 min.) ao sistema fotoeletroquímico



**Figura 6.17** – Espectros UV-Vis da solução aquosa do ácido clofibríco ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e das alíquotas retiradas após sucessivos tempos de exposição (5, 30, 60, 70, 90 e 150 min.) ao sistema fotoeletroquímico

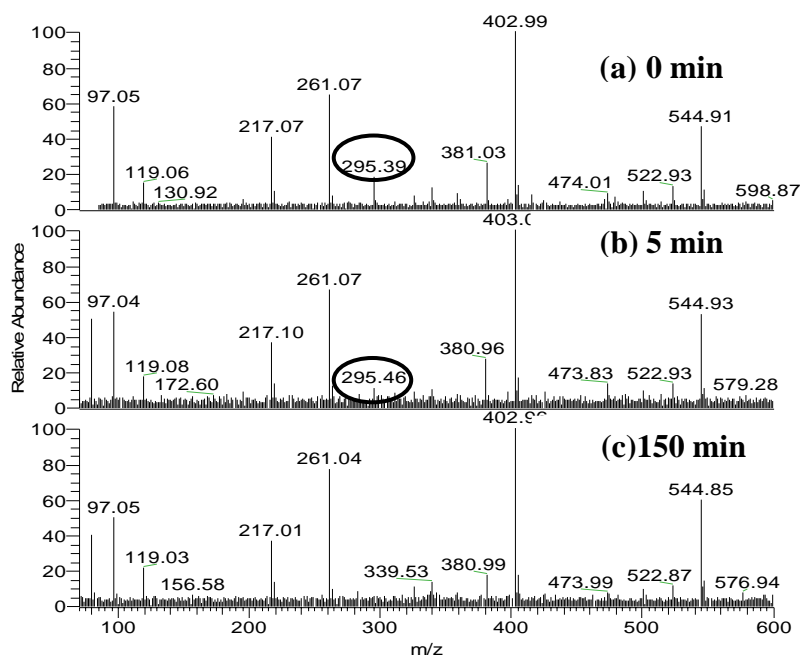
### 6.2.2 - Monitoramento por ESI-MS

Análises por espectrometria de massas com ionização electrospray no modo negativo (ESI(-)-MS), via infusão direta, foram realizadas para se monitorar não apenas o consumo de substrato, mas também a possível formação de intermediários polares e produtos de degradação. De fato, estudos vem sendo conduzidos visando a aplicação de ESI-MS no monitoramento de um número crescente de processos ambientais relevantes, incluindo aqueles relacionados à degradação de micro-contaminantes orgânicos em meio aquoso [17, 92].

A Figura 6.18 mostra os espectros ESI(-)-MS da solução original do etinilestradiol, assim como das alíquotas coletadas após 5 e 150 min de exposição ao sistema fotoeletroquímico. O espectro de ESI(-)-MS da solução inicial (Figura 6.18a) revela a presença de um ânion de  $m/z$  295, atribuído à forma desprotonada do etinilestradiol. Observe que a intensidade de tal ânion diminui continuamente e desaparece após cerca de 5 min de reação, como revelado pelos ESI(-)-MS mostrados nas Figuras 6.18b e 6.18c. Outros ânions de  $m/z$  217, 261, 403 e 545 são também detectados em todos os ESI(-)-MS, incluindo aquele da solução inicial. Deste modo, ao



invés de indicar uma possível formação de produtos de degradação, a ocorrência destes ânions provavelmente está relacionada com vestígios de impurezas nos reagentes ou no aparato instrumental. Estes resultados corroboram as conclusões anteriores, atestando a elevada eficiência do sistema fotoeletroquímico em promover a degradação do hormônio etinilestradiol.

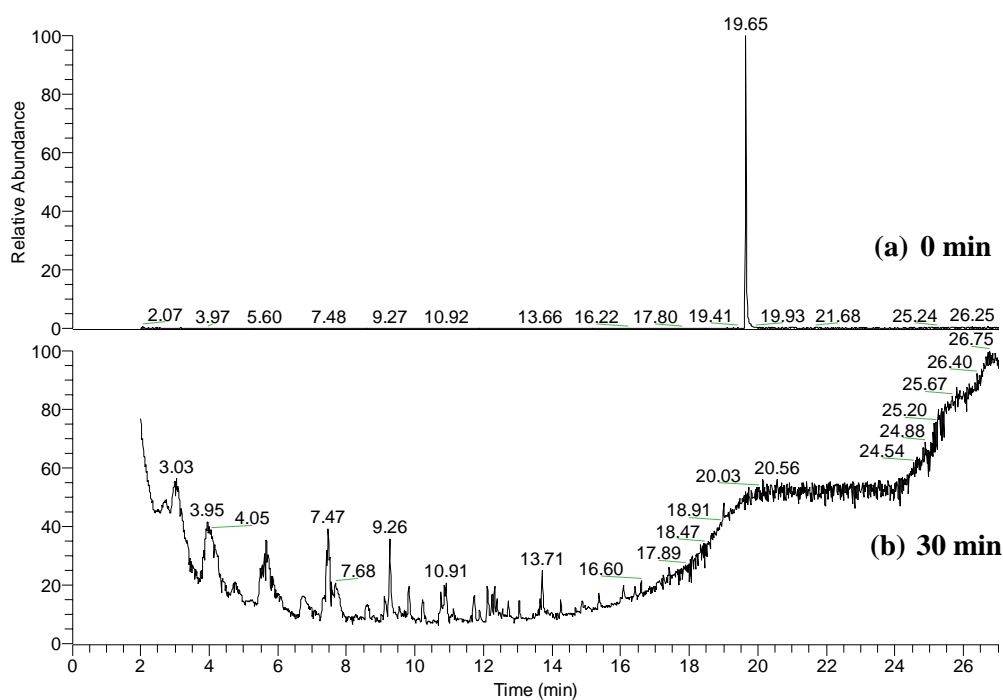


**Figura 6.18** – ESI(-)-MS de uma solução de etinilestradiol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  em água/metanol 7:3 v/v, na presença de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) submetida ao tratamento eletroquímico. Aliquotas foram retiradas nos tempos de reação: (a) 0; (b) 5; (c) 150 min

### 6.2.3 - Monitoramento por GC-MS

Análises de GC-MS foram realizadas como uma tentativa de se identificar possíveis produtos (voláteis e apolares) oriundos da degradação fotoeletroquímica do etinilestradiol. Dois procedimentos distintos de extração foram aplicados: SPME (micro extração em fase sólida) e LLE (extração líquido-líquido). A alta sensibilidade do GC-MS, amplificada pela capacidade de pré-concentração das técnicas de SPME e LLE, poderia levar à obtenção de limites de detecção excepcionalmente baixos para o etinilestradiol e possíveis produtos de degradação e até mesmo para se determinar os níveis residuais do hormônio em solução após o tratamento fotoeletroquímico.

No procedimento de SPME, duas fibras com polaridades diferentes foram avaliadas: divinilbenzeno/carboxen (DVB/CAR), polar, e divinilbenzeno carboxen/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), apolar. Apesar destas características distintas, ambas as fibras produziram cromatogramas bastante semelhantes. As Figuras 6.19a e 6.19b mostram, respectivamente, os cromatogramas, obtidos com o uso da fibra PDMS/CAR/DVB, da solução inicial e da alíquota retirada após 30 min. de exposição ao sistema fotoeletroquímico. Observe que o pico cromatográfico relacionado ao etinilestradiol ( $t_R =$  de 19,65 min.) foi completamente consumido após o tratamento fotoeletroquímico. Perfis cromatográficos semelhantes (não mostrado) também foram obtidos quando o procedimento de LLE foi empregado. Observe também a ausência de outros picos que poderiam indicar a formação de produtos de degradação.



**Figura 6.19** - Cromatogramas (GC, adquiridos com o espectrômetro de massas trabalhando no modo de varredura total) obtidos com a extração SPME (utilizando a fibra DVB/CAR/PDMS) de uma solução de etinilestradiol (preparada em água/ metanol 3: 7 v/v contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) submetida ao tratamento fotoeletroquímico. Alíquotas foram retiradas nos seguintes tempos de reação: (a) 0 (b) 30 min

### **6.3 – Conclusões**

Os resultados apresentados demonstraram que o tratamento eletroquímico, com a utilização do anodo comercial  $Ti_{0.7}O_2$  Ti/Ru<sub>0.3</sub>, apresentou boa eficiência na degradação do hormônio etinilestradiol em solução aquosa-metanólica. Também foi verificado que o uso de NaCl (um eletrólito suporte) melhora significativamente o desempenho do processo. As técnicas analíticas empregadas no monitoramento dos processos, i. e. HPLC-UV, GC-MS (através de dois procedimentos de extração: LLE e SPME) e ESI-MS, mostraram que a degradação do hormônio ocorreu sem a formação concomitante de produtos de degradação. Tais resultados evidenciam, portanto, que o tratamento eletroquímico causou a mineralização de etinilestradiol (medições TOC não puderam ser executadas pois a solução do etinilestradiol foi preparada usando metanol como um dos solventes, devido a sua baixíssima solubilidade em água).

Este estudo também demonstrou a viabilidade desse procedimento na degradação dos fármacos carbamazepina e ácido clofibríco em solução aquosa. O estudo indicou que o método foi mais eficiente na degradação dos compostos na presença de NaCl. As técnicas analíticas empregadas no monitoramento dos processos, i. e. HPLC-UV, ESI-MS e GC-MS (via extração LLE), foram de fundamental importância pois indicaram a taxa de consumo dos analitos e, também, a não-formação de produtos de degradação. As medidas de TOC forneceram evidências de que o processo eletroquímico também foi eficiente na mineralização destes fármacos. Em conclusão, a oxidação eletroquímica é uma metodologia com alto poder de degradação/mineralização de moléculas orgânicas em meio aquoso, podendo ser aplicada no tratamento de águas contaminadas com poluentes emergentes, incluindo compostos farmacêuticos e hormônios.

O processo fotoeletroquímico apresentou excelente performance na degradação e mineralização dos fármacos etinilestradiol, carbamazepina e ácido clofibríco em meio aquoso. Esta metodologia levou à obtenção de taxas de degradação próximas a 100 % após tempos reacionais tão baixos quanto 30 min. Além disso, as técnicas analíticas empregadas revelaram que os níveis residuais dos fármacos (e possíveis produtos de degradação) em solução após o tratamento fotoeletroquímico são excepcionalmente baixos (abaixo dos limites de detecção). As medidas de carbono orgânico total (TOC) revelaram que os fármacos carbamazepina e ácido clofibríco foram completamente mineralizados após 150 min. de exposição ao sistema fotoeletroquímico. Por tudo o que

foi exposto pode-se dizer que o tratamento fotoeletroquímico constitui-se numa excelente metodologia a ser potencialmente aplicada no tratamento de águas contaminadas com fármacos e, possivelmente, outros poluentes emergentes orgânicos.

## ***CAPÍTULO 7 - Conclusão Geral***

Diante da perspectiva recente relacionada à importância do monitoramento, bem como do estudo de metodologias de degradação dos poluentes emergentes (desreguladores endócrinos, fármacos, corantes de diversas áreas, pesticidas, dentre outros), o presente trabalho teve como objetivo verificar a eficiência de processos oxidativos, redutivos e eletroquímicos na degradação de atenolol, ácido clofibríco, ácido fólico, carbamazepina e etinilestradiol em meio aquoso. Dentro deste contexto, informações a respeito dos produtos formados em degradações parciais foram também obtidas. Tais conhecimentos são de fundamental importância a fim de se minimizar problemas ambientais decorrentes de novos processos de descontaminação que porventura venham a ser empregados.

Dos três processos estudados, os eletroquímicos, inclusive os fotoassistidos, foram os mais eficientes, pois de maneira geral, obteve-se excelentes taxas de degradação e mineralização dos compostos estudados. No entanto, estudos adicionais são necessários visando se aferir a viabilidade econômica de cada processo estudado ao tratamento de amostras reais. Destaca-se, também, a enorme importância de se ter acesso a excelentes técnicas analíticas, dentre as quais a cromatografia acoplada à espectrometria de massas foi, sem dúvida, a contribuição mais importante para o desenvolvimento do presente trabalho. Destaca-se ainda que o conhecimento gerado pelo emprego da técnica ESI-MS foi de fundamental importância para a compreensão das etapas intrínsecas envolvidas em cada processo de degradação avaliado. Tais informações certamente serão importantes quando da implementação destas metodologias.

Por fim, os trabalhos aqui descritos podem ser úteis na elaboração de futuros estudos sobre os mecanismos reacionais envolvidos nos processos oxidativos, redutivos e eletroquímicos. O presente trabalho pode, certamente, vir a ser uma referência bibliográfica a mais para os trabalhos relacionados a esta área de pesquisa.

***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

## Referências Bibliográficas

1. Hirsch, R., et al., *Occurrence of antibiotics in the aquatic environment*. Sci. Total Environ., **1999**. 225(1-2): p. 109-118.
2. Gebhardt, W. and H.F. Schorder, *Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation*. J. Chromatogr. A, **2007**. 1160(1-2): p. 34-43.
3. Molinari, R., et al., *Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO<sub>2</sub> and a nanofiltration membrane reactor*. Catal. Today, **2006**. 118(1-2): p. 205-213.
4. Akhtar, J., Khan M. A., Ahmad I., *Identification of photoproducts of folic acid and its degradation pathways in aqueous solution*. J. Pharm. Biomed. Analysis, **2003**. 31(3): p. 579-588.
5. Stumpf, M., et al., *Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil*. Sci. Total Environ., **1999**. 225(1-2): p. 135-141.
6. Nogueira, R.F.P., et al., *Fundamentals and environmental applications of fenton and photo-Fenton processes*. Quim. Nova, **2007**. 30(2): p. 400-408.
7. Mahmoud, A., Freire, R.S., *New methods for enhancing ozone efficiency on contaminated water treatment*. Quim. Nova, **2007**. 30(1): p. 198-205.
8. Reis, R.W., de Araújo, J.C., Vieira, E.M., *Sexual estrogenic hormones: Bicactive contaminants*. Quim. Nova, **2006**. 29(4): p. 817-822.
9. Chen, P.J., et al., *Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation*. Sci. Total Environ., **2007**. 376(1-3): p. 18-26.
10. Aguiar, A., et al., *Mechanism and applications of the fenton reaction assisted by iron-reducing phenolic compounds*. Quim. Nova, **2007**. 30(3): p. 623-628.
11. Da Silva, L.M., Jardim, W.F., *Trends and strategies of ozone application in environmental problems*. Quim. Nova, **2006**. 29(2): p. 310-317.
12. Najafi, M.B.H., Khodaparast, M.H.H., *Efficacy of ozone to reduce microbial populations in date fruits*. Food Control, **2009**. 20(1): p. 27-30.
13. Franco, D.V., et al., *Electrochemical ozone production as an environmentally friendly technology for water treatment*. Clean-Soil Air Water, **2008**. 36(1): p. 34-44.



14. Huber, M.M., et al., *Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes*. Environ. Sci. Technol., **2003**. 37(5): p. 1016-1024.
15. Deborde, M., et al., *Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors*. Environ. Sci. Technol., **2005**. 39(16): p. 6086-6092.
16. Zhao, Y., Hu, J., Jin, W., *Transformation of Oxidation Products and Reduction of Estrogenic Activity of 17  $\beta$ -Estradiol by a Heterogeneous Photo-Fenton Reaction*. Environ. Sci. Technol. Columbus, **2008**. 42(14): p. 5277-5284.
17. Dalmázio, I., et al., *Monitoring the Degradation of Tetracycline by Ozone in Aqueous Medium Via Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry*. J. Am. Soc. Mass Spectrom., **2007**. 18(4): p. 679-687.
18. Costa, R.C.C., et al., *Remarkable effect of Co and Mn on the activity of  $Fe_{3-x}M_xO_4$  promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with  $H_2O_2$* . Catal. Communications., **2003**. 4(10): p. 525-529.
19. Costa, R.C.C., et al., *Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on  $Fe^0/Fe_3O_4$  composites prepared by controlled reduction of iron oxides*. Appl. Catal. B: Environ., **2008**. 83(1-2): p. 131-139.
20. Moura, F.C.C., et al., *Highly reactive species formed by interface reaction between  $Fe^0$ -iron oxides particles: An efficient electron transfer system for environmental applications*. Appl. Catal. A: Gen., **2006**. 307(2): p. 195-204.
21. Urzedo, A.P.F.M., *Degradadação de substâncias de relevância ambiental por processos oxidativos e redutivos com monitoramento por espectrometria de massas com fonte de ionização electrospray*. Tese de doutorado, Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, **2007**: 179 p.
22. Shappell, N.W., et al., *Destruction of Estrogens Using Fe-TAML/Peroxide Catalysis*, **2008**. p. 1296-1300.
23. Martines, M.A.U., Davolos, M.R., Jafelicci Júnior, M. , *O efeito do ultra-som em reações químicas*, **2000**, Quim. Nova, 23 (2) p. 251-256.
24. Wang, J., et al., *Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of nanometer and ordinary anatase titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities*. Ultrason. Sonochem., **2006**. 13(6): p. 493-500.
25. Suri, R.P.S., et al., *Ultrasound assisted destruction of estrogen hormones in aqueous solution: Effect of power density, power intensity and reactor configuration*. J. Haz. Mat., **2007**. 146(3): p. 472-478.

## Referências Bibliográficas

26. Araujo, F.V.F., Yokoyama, L., Teixeira, L.A.C., *Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV*, **2006**, Quim. Nova, 29, p. 11-14.
27. Tiburtius, E.R.L., Zamora, P. P., Leal, E.S., *Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados*, **2004**, Quim. Nova, 27. p. 441-446.
28. Souza, C.R.L., Zamora, P. P.; , *Degradação redutiva de azo-corantes utilizando-se ferro metálico*. Eng. Sanit. Ambient, **2005**. 11(N.1) p 16-20.
29. Ghauch, A., *Degradation of Benomyl, Picloram, and Dicamba in a Conical Apparatus by Zero-Valent Iron Powder*. Chemosphere, **2001**. 43. p 1109-1117.
30. Nam, S., Tratnyek; P.G., *Reduction of azo dyes with zero-valent iron*. Wat. Res., **2000**. 34(N.6). p 1837-1845.
31. Liu, C.C., Tseng, D.H.; Wang, C.Y., *Effects of ferrous ions on the reductive dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron*. J. Haz. Mat., **2006**. 136(N.3).p. 706-713.
32. Pereira, W.S., Freire, R.S., *Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes*. Quím. Nova, **2005**. 28: p. 130-136.
33. Lee, J.D., *Química inorgânica não tão concisa*. Edgard Blücher, São Paulo, **1999**. 5 ed.: p. 554 p.
34. Matheson, L.J., Tratnyek., P. G., *Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal*. Environ. Sci. Technol., **1994**. 28. p 2045-2053.
35. Hung, H.M., Hoffman, M.R., *Kinetics and Mechanism of the Enhanced Sonochemical Degradation of CCl<sub>4</sub> in the Presence of Elemental Iron*. Environ. Sci. Technol. , **1998**. 32. p. 3011-3016.
36. Hung, H.M., Ling, F.H., Hoffmann, M.R., *Kinetics and Mechanism of the Enhanced Reductive Degradation of Nitrobenzene by Elemental Iron in the Presence of Ultrasound*. Environ. Sci. Technol. , **2000**. 34. p.1758-1763.
37. Joo, S.H., Feitz, A.J.; Waite, T.D., *Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron*. Environ. Sci. Technol., **2004**. 38.p 2242-2247.
38. Bergendahl, J.A., Thies, T.P., *Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron*. Water Res., **2004**. 38(2): p. 327-334.

39. Souza, C.R.L., Zamora, P.P., *Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio*. Quim. Nova, **2005**. 28: p. 226-228.
40. Malpass, G., et al., *Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition*. J. Hazar. Mater., **2008**. 156(1-3): p. 170-177.
41. Paschoal, F.M.M., Anderson M. A., Zanoni M.V.B., *Photoeletrocatalytic oxidation of anionic surfactant used in leather industry on nanoporous Ti/TiO<sub>2</sub> eletrodes*. J. Braz. Chem. Soc., **2008**. 19(4): p. 803-810.
42. Paschoal, F., et al., *Photoelectrocatalytic Removal of Bromate Using Ti/TiO<sub>2</sub> Coated as a Photocathode*. Environ. Sci. Technol., **2009**. 43(19): p. 7496-7502.
43. Brugnera, M.F., et al., *Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubular array electrodes*. Chemosphere, **2010**. 78: p. 569-575.
44. Brunelli, T.F.T., et al., *Photoeletrochemical degradation of dispersive dyes in the textile effluent on photoanodes of Ti/TiO<sub>2</sub>*. Quim. Nova, **2009**. 32(1): p. 67-71.
45. Catanho, M., Malpass, G.R.P., Motheo, A.J., *Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA<sup>®</sup> electrodes*. Appl. Catal. B: Environ., **2006**. 62(3-4): p. 193-200.
46. Deborde, M., et al., *Aqueous chlorination kinetics of some endocrine disruptors*. Environ. Sci. Technol., **2004**. 38(21): p. 5577-5583.
47. Gomes, L., et al., *Pt film electrodes prepared by the Pechini method for electrochemical decolourisation of Reactive Orange 16*. J. Appl. Electrochem., **2009**. 39(1): p. 117-121.
48. Malpass, G., et al., *Oxidation of the pesticide atrazine at DSA<sup>®</sup> electrodes*. J. Hazar. Mater., **2006**. 137(1): p. 565-572.
49. Malpass, G., et al., *Photo-assisted electrochemical oxidation of atrazine on a commercial Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> DSA electrode*. Environ. Sci. Technol., **2007**. 41(20): p. 7120-7125.
50. Malpass, G., et al., *Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration*. Wat. Res., **2007**. 41(13): p. 2969-2977.

## Referências Bibliográficas

51. Paschoal, F.M.M, Anderson M.A., Zaroni M.V.B., *Simultaneous removal of chromium and leather dye from simulated tannery effluent by photoelectrochemistry*. J. Hazard. Mater., **2009**. 166(1): p. 531-537.
52. Fraga, L., et al., *Evaluation of the photoelectrocatalytic method for oxidizing chloride and simultaneous removal of microcystin toxins in surface waters*. Electrochim. Acta, **2009**. 54(7): p. 2069-2076.
53. Roloff, G.A., *Degradação do hormônio estradiol por eletrólise, fotólise e fotoeletrocatalise*. Tese de doutorado, São Carlos: Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, **2007**: 84 p.
54. Frost, T., Russell, M. A., et al, *UV Spectroscopy: Techniques, Instrumentation, Data Handling*. **1993**.
55. Lobinski, R., Marczenko, Z., *Recent Advances in Ultraviolet-Visible Spectrophotometry*, **1992**, Taylor & Francis. p. 55 - 111.
56. Perkampus, H.H., *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Springer Laboratory, **1992**: p. 3-24.
57. Skoog, D.A. et al., *Princípios de análise instrumental*. . Ignez Caracelli et al. 5<sup>a</sup> ed. Bookman, **2002**: 836p.
58. Pavanelli, S.P., *Estudo da degradação de corantes da indústria alimentícia através de processos oxidativos e redutivos: monitoramento por espectrometria de massas com fonte de ionização electrospray (ESI-MS)*. Dissertação de mestrado, Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, **2010**: 120 p.
59. Ciola, R. et al., *Fundamentos da cromatografia a gás*. São Paulo: E. Blucher: Instrumentos Científicos C. G., **1985**: 266 p.
60. Snyder, L.R., Kirkland, J.J., Glajch, J.L., *Practical HPLC Method Development*. 2nd ed, **1997**, New York, NY: Jhon Wiley & Sons, Inc.
61. Vogel, A.I., *Análise Química Quantitativa*. LTC, Brasil, **2002**: 462 p.
62. Visco, G., Campanella, L., Nobili, V., *Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements*. Microchemical Journal, **2005**. 79(1-2): p. 185-191.
63. Bisutti, I., Hilke, I., Raessler, M., *Determination of total organic carbon - an overview of current methods*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, **2004**. 23(10-11): p. 716-726.

## Referências Bibliográficas

64. Crotti, A.E.M., et al., *Electrospray ionization mass spectrometry: Chemical processes involved in the ion formation from low molecular weight organic compounds*. Quim. Nova, **2006**. 29(2): p. 287-292.
65. Moraes, M.C.B., do Lago, C.L., *Electrospray ionization mass spectrometry applied to study inorganic and organo-metallic species*. Quim. Nova, **2003**. 26(4): p. 556-563.
66. Westerhoff, P., et al., *Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes*, **2005**. p. 6649-6663.
67. Lanças, F.M., *A cromatografia líquida moderna e a espectrometria de massas: finalmente compatíveis?* Scientia Chromatographica, **2009**. 1(n° 2).
68. De Souza, P.P., et al., *Electrospray Ionization Mass Spectrometry Fingerprinting of Brazilian Artisan Cachaça Aged in Different Wood Casks*, **2007**. p. 2094-2102.
69. De Souza, P.P., et al., *Differentiation of rum and Brazilian artisan cachaça via electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting*, **2007**. p. 1294-1299.
70. Paim, L.A., et al., *Electrospray ionization and tandem mass spectrometry characterization of novel heterotrimetallic  $Ru([\eta]5-C_5H_5)(dppf)SnX_3$  complexes and their heterobimetallic  $Ru([\eta]5-C_5H_5)(dppf)X$  precursors*. Polyhedron, **2005**. 24(10): p. 1153-1159.
71. Budavari, S., *The merck index : an encyclopedia of chemicals drugs, and biologicals*. 11.en. New Jersey: Rahway., **1989**: 1606 p.
72. Petrovic, M., Petrovic, M., Barceló, D., *LC-MS for identifying photodegradation products of pharmaceuticals in the environment*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, **2007**. 26(6): p. 486-493.
73. Molinari, R., et al., *Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline  $TiO_2$  and a nanofiltration membrane reactor*. Catal. Today, **2006**. 118(1-2): p. 205-213.
74. Andreozzi, R., et al., *Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity*. Water Research, **2002**. 36(11): p. 2869-2877.
75. Zhang, Y.J., Geissen, S.U., Gal, C., *Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies*. Chemosphere, **2008**. 73(8): p. 1151-1161.

## Referências Bibliográficas

76. Vora, A., et al., *Thermal stability of folic acid*. *Thermochim. Acta*, **2002**. 392: p. 209-220.
77. Radjenovic, J., et al., *Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: Kinetics and characterization of major intermediate products*. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**. 89(1-2): p. 255-264.
78. Radjenovic, J., et al., *Identification and structural characterization of biodegradation products of atenolol and glibenclamide by liquid chromatography coupled to hybrid quadrupole time-of-flight and quadrupole ion trap mass spectrometry*. *J. Chromatogr. A*, **2008**. 1210(2): p. 142-153.
79. Moura, F.C.C., *Preparação e caracterização de catalisadores baseados em compósitos ferro metálico-óxidos para aplicações ambientais e tecnológicas*. Tese de doutorado, Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, **2006**.
80. Rosmaninho, M.G., *Sistemas Redox Reversíveis Fe/Óxido de Ferro para a Produção de Hidrogênio*. Tese de doutorado, Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, **2010**.
81. Urzedo, A.P.F.M., *Degradadação de substâncias de relevância ambiental por processos oxidativos e redutivos com monitoramento por espectrometria de massas com fonte de ionização electrospray*. Tese de doutorado, Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, **2007**: p. 179 p.
82. Kuster, M., et al., *Analysis of phytoestrogens, progestogens and estrogens in environmental waters from Rio de Janeiro (Brazil)*. *Environ. Int.*, **2009**. 35(7): p. 997-1003.
83. Kuster, M., et al., *Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain)*. *J. Hydrol.*, **2008**. 358(1-2): p. 112-123.
84. Rosenfeldt, E.J., et al., *Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation*. *Sci. Total Environ.*, **2007**. 377(1): p. 105-113.
85. Yurdakal, S., et al., *Photodegradation of pharmaceutical drugs in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions: Mechanism and kinetics*. *Catal. Today*, **2007**. 129(1-2): p. 9-15.
86. Liu, C.C., Tseng, D.H., Wang, C.Y., *Effects of ferrous ions on the reductive dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron*. *J. Haz. Mat.*, **2006**. 136(3): p. 706-713.

## Referências Bibliográficas

87. Huber, M.M., Ternes, T.A., Von Gunten, U., *Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17 alpha-ethinylestradiol*. Environ. Sci. Technol., **2004**. 38(19): p. 5177-5186.
88. McDowell, D.C., et al., *Ozonation of carbamazepine in drinking water: Identification and kinetic study of major oxidation products*. Environ. Sci. Technol., **2005**. 39(20): p. 8014-8022.
89. Catanho, M., Malpass, G.R.P., Motheo, A.J., *Evaluation of electrochemical and photoelectrochemical methods for the degradation of three textile dyes*. Quím. Nova, **2006**. 29(5): p. 983-989.
90. Malpass, G.R.P., Motheo, A.J., *Screening process for activity determination of conductive oxide electrodes for organic oxidation*. J. Braz. Chem. Soc. , **2008**. 19(4): p. 672-678.
91. Andreozzi, R., et al., *Ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation*. J. Haz. Mat., **2003**. 103(3): p. 233-246.
92. Moura, F.C.C., et al., *Investigation of reaction mechanisms by electrospray ionization mass spectrometry: characterization of intermediates in the degradation of phenol by a novel iron/magnetite/hydrogen peroxide heterogeneous oxidation system*. Rapid Commun. Mass Spectrom., **2006**. 20(12): p. 1859-1863.