

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Susana Fátima Resende

**NOVOS MATERIAIS ATIVOS NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES
EMERGENTES EM MEIO AQUOSO. USO DA ESPECTROMETRIA DE
MASSAS COM IONIZAÇÃO *PAPER SPRAY* NA INVESTIGAÇÃO DE
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO EM SUPERFÍCIE**

Belo Horizonte
2017

UFMG/ICEx/DQ. 1248^a

T. 565^a

Susana Fátima Resende

**NOVOS MATERIAIS ATIVOS NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES
EMERGENTES EM MEIO AQUOSO. USO DA ESPECTROMETRIA DE
MASSAS COM IONIZAÇÃO *PAPER SPRAY* NA INVESTIGAÇÃO DE
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO EM SUPERFÍCIE**

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

Belo Horizonte

2017

R433n Resende, Susana Fátima
2017 Novos materiais ativos na degradação de poluentes
T emergentes em meio aquoso [manuscrito]: uso da
espectrometria de massas com ionização paper spray na
investigação de reações de oxidação em superfície /
Susana Fátima Resende. 2017.
[xxii], 156 f. : il.

Orientador: Rodinei Augusti.
Coorientador: Wander Luiz Vasconcelos.

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

1. Química analítica - Teses 2. Espectrometria de
massa - Teses 3. Fotocatálise - Teses 4. Fármacos -
Teses 5. Corantes - Teses 6. Cromatografia líquida -
Teses 6. Águas residuais - Purificação - Oxidação -
Teses I. Augusti, Rodinei, Orientador II. Vasconcelos,
Wander Luiz, Coorientador III. Título.

CDU 043

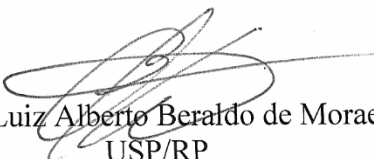
"Novos Materiais Ativos na Degradação de Poluentes Emergentes em Meio Aquoso. Uso da Espectrometria de Massas com Ionização *Paper Spray* na Investigação de Reações de Oxidação em Superfície"

Susana Fátima Resende

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Prof. Rodinei Augusti - Orientador
UFMG



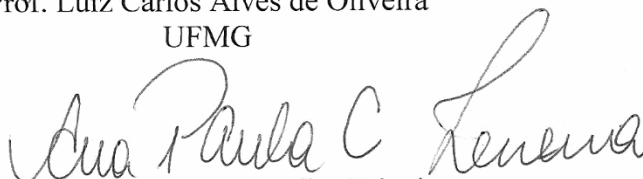
Prof. Luiz Alberto Beraldo de Moraes
USP/RP



Prof. Boniek Gontijo Vaz
UFG



Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFMG



Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira
UFMG

Belo Horizonte, 12 de dezembro de 2017.

DEDICATÓRIA

*Ao meu esposo Luis Alberto pelo
apoio incondicional em todos os momentos.
Sem você nenhuma conquista valeria a pena.*

*Aos meus pais Celso e Rosa,
que dignamente me apresentaram
à importância da família e pelos
exemplos de coragem, perseverança,
dedicação, humildade e honestidade.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar e sobre todas as coisas, agradeço a Deus por ter me fornecido a força necessária para alcançar este sonho.

Ao meu marido, Luis Alberto, por todo amor, apoio, compreensão, paciência e companheirismo. Não sei se teria chegado até aqui sem você. Perdão pelos momentos de ausência exigidos para minha formação no doutorado. Agora a tese chegou ao fim. Prometo ser muito mais sua.

Aos meus pais, Rosa e Celso e meu irmão Humberto por todo o apoio e carinho. Perdoem me pela ausência. O doutorado exigiu-me a abdicação de muitos momentos prazerosos da vida. Mas, agora chegou ao fim e poderemos aproveitar muito uns aos outros. Mãe, obrigada por se mostrar tão forte e ser minha base durante todos esses anos e principalmente por orar tanto por mim. Tenha certeza, suas orações me ajudaram muito. Agora daremos uma trégua a Nossa Senhora, nossas orações serão só como agradecimento.

A minha “mãevó” Terezinha, que infelizmente nos deixou ainda no começo do meu doutorado. Como sinto falta dos seus abraços e de seus muitos causos que em sua maioria já haviam sido contados por diversas vezes, mas que eu adorava ouvir mesmo assim. Vó, sei que estaria muito orgulhosa por esta conquista.

A todos os meu familiares, tios e tias, primos e primas que ouviram meus lamentos e que entenderam minha ausência.

Ao meu orientador, Professor Rodinei Augusti, pela oportunidade, apoio, paciência e amizade. Professor, o senhor é um exemplo de sabedoria, retidão e humildade.

Aos colegas do laboratório de materiais cerâmicos pelo acolhimento e pelas tardes descontraídas no laboratório. Em especial ao Eduardo, Douglas, Daiana, e Sr. Urias por todo o apoio, troca de conhecimentos e principalmente pelo ombro amigo.

Aos colegas das diversas disciplinas cursadas e aos outros conhecidos nos corredores do departamento de química agradeço pela troca de conhecimentos e gentileza.

Aos colegas do laboratório 167 por todo apoio e por muitas vezes me fazerem pensar um pouco mais sobre meus experimentos e resultados, as reuniões contribuíram muito para isso. Ah! As reuniões! Quero agradecer em especial a Janaína, Binatti, Hebert, Vitória e Lucas. Como foi bom este tempo com vocês. Saibam que com certeza

cada um tem um pedacinho desta vitória. Afinal, foram muitas discussões e colaborações durante todos estes anos.

Aos amigos do coração e sem os quais nada disso seria possível, Júlia, Rosi e Alberto. A gratidão que tenho por vocês não poderia ser expressa em uma folha de papel. Foram muitas discussões, muitas mesmo. Por muitas vezes me mostraram que o caminho que seguia não me levaria a lugar algum. Júlia e Rosi, que muitas vezes me ajudaram nos experimentos e tratamento de dados, muito obrigada. Alberto, seus conselhos e sua habilidade de tornar as coisas mais leves me ajudaram a enfrentar os desafios. Júlia, como sua insistência em colocar certas coisas em minha “cabeça dura” foi válida. Obrigada por não ter desistido de mim. Rosi, nossa amizade já é antiga e espero que dure eternamente, você não faz ideia o quanto é importante para mim.

Aos alunos de iniciação científica Rafael e Bernardo, a ajuda de vocês foi indispensável. Quantas vezes me auxiliaram com ideias e tarefas. Rafael de uma objetividade grandiosa e que me ajudou a ser mais prática. Bernardo de uma paciência, criatividade e boa vontade que tornou nosso trabalho muito mais fácil e divertido.

A todos os professores, desde o Ensino Fundamental até a Pós-Graduação, que contribuíram nesta caminhada, em especial ao professor Helvécio Menezes que plantou a semente do interesse pela pesquisa. Ao professor Rochel Lago pelas discussões, esclarecimentos de dúvidas e disponibilidade do laboratório. Ao professor Ricardo Orlando pela paciência, disponibilidade, apoio nas análises UPLC-MS e pelas muitas discussões que tanto me ajudaram. Aos muitos professores da química e engenharia da UFMG e UFOP que permitiram as análises em seus laboratórios e assim tornaram possível a realização deste trabalho.

Aos funcionários do departamento de Química, em especial as meninas da pós-graduação. Obrigada pela paciência e compreensão. Ao Sr. Luiz pela amizade. Como ficava feliz quando chegava para trabalhar aos finais de semana e o senhor era o porteiro escalado do dia.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

**A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste sonho
deixo a minha gratidão!**

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
mas lutei para que o melhor fosse feito.
Não sou o que deveria ser,
mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.*
(Marthin Luther King)

RESUMO

O objetivo inicial deste trabalho foi sintetizar compósitos ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) com propriedades fotocatalíticas melhoradas. Para tanto, algumas variáveis como razão molar boro/titânio e temperatura de calcinação foram avaliadas frente a fotodegradação do corante índigo carmim em meio aquoso. Assim, os testes de degradação mostraram que o fotocatalisador mais eficiente foi obtido utilizando a razão molar boro/titânio igual a 1 e a temperatura de calcinação igual a 350 °C. Este fotocatalisador apresentou 98 % de remoção do corante índigo carmim após 90 min de exposição as lâmpadas fluorescentes. As propriedades melhoradas de tal fotocatalisador foram, provavelmente, relacionadas às interfaces ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$) formadas em sua estrutura. O fotocatalisador, que apresentou maior eficiência, foi também utilizado para remoção de dacarbazina, citarabina, tamoxifeno e sildenafil em meio aquoso, fármacos ainda poucos estudados na literatura. Com exceção da citarabina, todos os outros fármacos foram eficientemente degradados. O uso da cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a espectrometria de massas permitiu a caracterização dos subprodutos e a proposta das rotas de degradação.

O segundo objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência, sob luz visível, de fotocatalisadores a base de titano-niobatos, especificamente $\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$, previamente sintetizado por nosso grupo. A influência dos cátions Cu^{2+} ou Ni^{2+} assim como a presença de H_2O_2 na eficiência fotocatalítica de tais materiais frente a degradação do corante índigo carmim em meio aquoso foram avaliadas. O fotocatalisador $\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$ apresentou maior atividade sob luz visível, a qual foi em parte explicada pelo seu menor *gap*. Este fotocatalisador apresentou 95 % de remoção do corante índigo carmim em meio aquoso após 150 min. A adição de H_2O_2 contribuiu significativamente para o aumento da atividade deste fotocatalisador. Este reagente, provavelmente, promoveu a separação das cargas foto geradas na superfície do fotocatalisador.

Um terceiro objetivo deste trabalho foi aplicar a técnica de espectrometria de massas com ionização *paper spray* para monitorar reações de oxidação em uma superfície de papel, especificamente fotocatalise heterogênea com o TiO_2 e reações Fenton/Fenton-like. Os resultados mostraram a superioridade da fotocatalise heterogênea em relação a fotólise para promover a degradação em superfície do corante azul de metileno. As reações de Fenton foram notavelmente mais eficientes que as reações Fenton-like na degradação em superfície do sildenafil. As características

químicas particulares do Fe^{2+} tais como potencial de oxidação, estabilidade iônica e cinética de reação foram, provavelmente, as responsáveis pela maior eficiência do sistema Fenton.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados (POA), fotocatalise heterogênea, TiO_2 , Nb_2O_5 , Fenton, Fenton-like, fármacos, caracterização de subprodutos, espectrometria de massas de alta resolução com ionização *electrospray*, cromatografia líquida, espectrometria de massas com ionização *paper spray*.

ABSTRACT

The initial objective of this work was to synthesize composites ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) with improved photocatalytic properties. For this purpose, some variables such as boron/titanium molar ratio and calcination temperature were evaluated towards the photodegradation of the dye indigo carmine in an aqueous medium. Hence, the degradation tests showed that the best photocatalyst was synthesized with a boron/titanium molar ratio of 1 and using a calcination temperature of 350 °C. This photocatalyst was able to remove 98 % of indigo carmine after 90 min of exposure to fluorescent lamps. The improved properties of this photocatalyst are probably related to the interfaces ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$) present in its structure. This most efficient photocatalyst was also used for the removal of dacarbazine, cytarabine, tamoxifen and sildenafil in an aqueous medium, an unprecedented investigation. Excepting for cytarabine, all the other drugs were efficiently degraded. The use of ultra-high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry allowed for the by-products characterization and the proposal of degradation routes.

A second objective of this work was to evaluate the efficiency, under visible light, of titanium-niobates photocatalysts, specifically $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ and $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$, previously synthesized in our group. The influence of Cu^{2+} or Ni^{2+} as well as the presence of H_2O_2 on the photocatalytic efficiency of such materials towards the degradation of the dye indigo carmine in an aqueous medium were evaluated. The $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ photocatalyst showed higher activity under visible light, which was partly explained by its smaller gap. This photocatalyst degraded 95 % of indigo carmine in an aqueous solution after 150 min. The addition of H_2O_2 contributed significantly to increase the activity of this photocatalyst. This reactant probably promoted the separation of the photogenerated charges at the photocatalyst surface.

A third objective of this work was to apply the paper spray ionization mass spectrometry technique to monitor oxidation reactions taking place at the paper surface, specifically heterogeneous photocatalysis with TiO_2 and Fenton/Fenton-like reactions. First, the results showed the superior activity of heterogeneous photocatalysis in comparison to photolysis to promote the on-surface degradation of the dye methylene blue. In sequence, Fenton reactions were remarkably more efficient than Fenton-like reactions in the on-surface degradation of sildenafil. The particular chemical characteristics of Fe^{2+} , such as oxidation potential, ionic stability and reaction kinetics were probably responsible for the higher efficiency of the Fenton system.

Key words: Advanced Oxidative Processes (AOP), heterogeneous photocatalysis, TiO₂, Nb₂O₅, Fenton, Fenton-like, drugs, by-product characterization, electrospray ionization high resolution mass spectrometry, liquid chromatography, paper spray ionization mass spectrometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor na presença de água, oxigênio e poluentes (P).	13
Figura 2.2. Representação esquemática do processo de transferência de cargas.	14
Figura 2.3. Posição das bandas de valência e condução e potenciais redox dos principais semicondutores.	15
Figura 2.4. Estruturas cristalinas das fases anatásio (a), rutilo (b) e bruquita (c).	16
Figura 2.5. Estruturas cristalinas das fases fase TT-Nb ₂ O ₅ (a), T-Nb ₂ O ₅ (b) e H-Nb ₂ O ₅ (c).	18
Figura 2.6. Resumo do processo de ionização por PS-MS.	23
Figura 3.1. Reator utilizado para os testes fotocatalíticos: fechado (a) e aberto (b). ...	41
Figura 3.2. Fórmulas estrutural e molecular do corante índigo carmim (a). Espectro de absorção do corante índigo carmim (b) e espectro de emissão típico para a lâmpada fluorescente utilizada nos testes fotocatalíticos (c).	42
Figura 3.3. Difrátogramas de raios x obtidos para os fotocatalisadores: B ₀₋₄₅₀ , B _{0,125-450} , B _{0,25-450} , B _{0,5-450} , B ₁₋₄₅₀ , B ₂₋₄₅₀ e B ₄₋₄₅₀ . As letras ‘A’ e ‘B’ indicam picos atribuídos à fase cristalina anatásio e sassolita (B ₂ O ₃), respectivamente.	44
Figura 3.4. Isotermas de sorção de nitrogênio obtidas para os fotocatalisadores: B ₀₋₄₅₀ , B _{0,125-450} , B _{0,25-450} , B _{0,5-450} , B ₁₋₄₅₀ , B ₂₋₄₅₀ e B ₄₋₄₅₀	46
Figura 3.5. Espectros de FTIR para os fotocatalisadores: B ₀₋₄₅₀ , B _{0,125-450} , B _{0,25-450} , B ₁₋₄₅₀ e B ₄₋₄₅₀	47
Figura 3.6. Micrografias obtidas por MEV para os fotocatalisadores: B ₀₋₄₅₀ (a), B ₁₋₄₅₀ (b) e B ₄₋₄₅₀ (c).	48
Figura 3.7. Variação da concentração do corante índigo carmim, em solução aquosa, em função do tempo para os sistemas: B ₀₋₄₅₀ , B _{0,125-450} , B _{0,25-450} , B _{0,5-450} , B ₁₋₄₅₀ , B ₂₋₄₅₀ e B ₄₋₄₅₀ . Dados obtidos por espectrofotometria UV-Vis.	49
Figura 3.8. Difrátogramas de raios x obtidos para os fotocatalisadores B ₁₋₃₅₀ , B ₁₋₄₅₀ e B ₁₋₅₅₀ . As letras ‘A’ e ‘B’ indicam picos atribuídos à fase cristalina anatásio e sassolita (B ₂ O ₃), respectivamente.	50
Figura 3.9. Espectros de FTIR para os fotocatalisadores: B ₁₋₃₅₀ , B ₁₋₄₅₀ e B ₁₋₅₅₀	51
Figura 3.10. Variação da concentração do corante índigo carmim, em solução aquosa, em função do tempo para os sistemas: B ₁₋₃₅₀ , B ₁₋₄₅₀ e B ₁₋₅₅₀ . Dados obtidos por espectrofotometria UV-Vis.	52

Figura 3.11. Espectros de absorção típico para cada tempo de coleta de alíquotas do sistema contendo B ₁₋₃₅₀ em solução aquosa de índigo carmim.	53
Figura 3.12. Espectros de massas de alta resolução obtidos para alíquotas coletadas após 0 (a) e 120 min (b, c e d) de exposição aos sistemas fotocatalíticos: B ₁₋₃₅₀ , B ₁₋₄₅₀ e B ₁₋₅₅₀ , respectivamente. As fórmulas moleculares atribuídas aos subprodutos estão apresentadas na Tabela 3.3.	54
Figura 3.13. Rota proposta para a fotodegradação do corante índigo carmim em solução aquosa, induzida pelos três fotocatalisadores: B ₁₋₃₅₀ , B ₁₋₄₅₀ e B ₁₋₅₅₀	56
Figura 3.14. Variação da concentração do corante índigo carmim, em solução aquosa, em função do tempo para os sistemas: hidrólise, fotólise, B ₂ O ₃ , B ₀₋₄₅₀ , B ₁₋₃₅₀ e TiO ₂ comerciais (Anatásio e P25). Dados obtidos por espectrofotometria UV-Vis.	57
Figura 4.1. Fórmula estrutural e molecular para os fármacos: DCB (a), CTB (b), TMX (c) e SDF (d).	72
Figura 4.2. Espectro de absorção dos fármacos: SDF, TMX, DCB e CTB (a) e espectro de emissão típico para a lâmpada UV utilizada nos testes fotocatalíticos (b).	74
Figura 4.3. Variação das concentrações dos fármacos SDF (a), TMX (b), DCB (c) e CTB (d) em função do tempo para sistemas fotocatalíticos P25 e B ₁₋₃₅₀ . Dados obtidos por UPLC-MS.	77
Figura 4.4. Espectros de massas registrados para as alíquotas recolhidas do sistema contendo o fármaco SDF na presença do fotocatalisador B ₁₋₃₅₀ para os tempos de reação: 0 (a), 15 (b), 60 (c) e 120 min (d).	78
Figura 4.5. Espectros de massas registrados para as alíquotas recolhidas do sistema contendo o fármaco SDF na presença do fotocatalisador P25 para os tempos de reação: 0 (a), 15 (b), 60 (c) e 120 min (d).	79
Figura 4.6. Cromatogramas do íon extraído para: [SDF + H] ⁺ m/z 475 (a), [1 + H] ⁺ m/z 491 (b), [4 + H] ⁺ m/z 461 (c), [2 + H] ⁺ m/z 449 (d), [3 + H] ⁺ m/z 431 (e), [5 + H] ⁺ m/z 393 (f) e [6 + H] ⁺ m/z 365 (g). Os resultados se referem às alíquotas coletadas após a submissão de uma solução aquosa de SDF ao sistema contendo o fotocatalisador B ₁₋₃₅₀ por 0 (m/z 475), 15 (m/z 491 e 461), 60 (m/z 449) e 120 min (para os outros íons).	80
Figura 4.7. Rota proposta para a fotodegradação do SDF induzida pelos sistemas fotocatalíticos B ₁₋₃₅₀ e P25.	81
Figura 4.8. Variação das concentrações dos subprodutos do SDF em função do tempo de reação para os sistemas contendo os fotocatalisadores: B ₁₋₃₅₀ (a) e P25 (b). Um valor	

de 100 foi atribuído à concentração máxima de cada subproduto. Dados obtidos por UPLC-MS.	82
Figura 4.9. Espectros de massas registrados para as alíquotas recolhidas do sistema contendo o fármaco TMX na presença do fotocatalisador B ₁₋₃₅₀ para os tempos de reação: 0 (a), 15 (b), 60 (c) e 120 min (d).	83
Figura 4.10. Espectros de massas registrados para as alíquotas recolhidas do sistema contendo o fármaco TMX na presença do fotocatalisador P25 para os tempos de reação: 0 (a), 15 (b), 60 (c) e 120 min (d).	84
Figura 4.11. Cromatograma do íon extraído para: [TMX + H] ⁺ <i>m/z</i> 372 (a), [12 + H] ⁺ <i>m/z</i> 418 (b), [8 + H] ⁺ <i>m/z</i> 404 (c), [11 + H] ⁺ <i>m/z</i> 402 (d), [9 + H] ⁺ <i>m/z</i> 386 (e), [7 + H] ⁺ <i>m/z</i> 370 (f) e [10 + H] ⁺ <i>m/z</i> 287 (g). Os resultados se referem às alíquotas coletadas após a submissão de uma solução aquosa de TMX ao sistema contendo o fotocatalisador B ₁₋₃₅₀ por 0 (<i>m/z</i> 372) e 120 min (para os demais íons).	86
Figura 4.12. Rota proposta para a fotodegradação do TMX induzida pelos sistemas fotocatalíticos B ₁₋₃₅₀ e P25.	87
Figura 4.13. Variação das concentrações dos subprodutos do TMX em função do tempo de reação para os sistemas contendo os fotocatalisadores: B ₁₋₃₅₀ (a) e P25 (b). Um valor de 100 foi atribuído à concentração máxima de cada subproduto. Dados obtidos por UPLC-MS.	88
Figura 4.14. Espectro de massas registrados para as alíquotas recolhidas do sistema contendo o fármaco DCB na presença do fotocatalisador B ₁₋₃₅₀ para os tempos de reação: 0 (a), 15 (b), 60 (c) e 120 min (d). Observe que a abundância relativa do íon de <i>m/z</i> 183 e 205 (DCB protonada e sodiada, respectivamente) e seus fragmentos de <i>m/z</i> 166, 138 e 123 diminuem em função do tempo de reação.	89
Figura 4.15. Espectros de massas registrados para as alíquotas recolhidas do sistema contendo o fármaco DCB na presença do fotocatalisador P25 para os tempos de reação: 0 (a), 15 (b), 60 (c) e 120 min (d). Observe que a abundância relativa do íon de <i>m/z</i> 183 e 205 (DCB protonada e sodiada, respectivamente) e seus fragmentos de <i>m/z</i> 166, 138 e 123 diminuem em função do tempo de reação.	90
Figura 4.16. Cromatogramas de íons extraídos para a DCB protonada <i>m/z</i> 183 (a) e seus fragmentos: <i>m/z</i> 166 (b), <i>m/z</i> 138 (c) e <i>m/z</i> 123 (d). Os resultados se referem às alíquotas coletadas após a submissão de uma solução aquosa de DCB ao sistema contendo o fotocatalisador B ₁₋₃₅₀ por 0 min.	91

Figura 4.17. Espectros de massas registrados para as alíquotas recolhidas do sistema contendo o fármaco CTB na presença do fotocatalisador B ₁₋₃₅₀ para os tempos de reação: 0 (a), 15 (b), 60 (c) e 120 min (d). Observe que a abundância relativa do íon de <i>m/z</i> 244 (CTB protonada) e seu fragmento de <i>m/z</i> 112 não variou em função do tempo de reação.	92
Figura 4.18. Espectros de massas registrados para as alíquotas recolhidas do sistema contendo o fármaco CTB na presença do fotocatalisador P25 para os tempos de reação: 0 (a), 15 (b), 60 (c) e 120 min (d). Observe que a abundância relativa do íon de <i>m/z</i> 244 (CTB protonada) e seu fragmento de <i>m/z</i> 112 não variou em função do tempo de reação.	93
Figura 4.19. Cromatogramas de íons extraídos para a CTB protonada <i>m/z</i> 244 (a) e seu fragmento de <i>m/z</i> 112 (b). Os resultados se referem às alíquotas coletadas após a submissão de uma solução aquosa de CTB ao sistema contendo o fotocatalisador B ₁₋₃₅₀ por 120 min.	93
Figura 5.1. Difrátogramas de raios x para os fotocatalisadores Cu-Nb e Ni-Nb.	109
Figura 5.2. Micrografias obtidas por MEV para os fotocatalisadores Cu-Nb (a e b) e Ni-Nb (c e d).	109
Figura 5.3. Espectros EDS para os fotocatalisadores Cu-Nb e Ni-Nb.	110
Figura 5.4. Espectros EPR para os fotocatalisadores Cu-Nb (a) e Ni-Nb (b).	111
Figura 5.5. Espectros DRS para os fotocatalisadores Cu-Nb e Ni-Nb. Inserção na parte superior: gráfico da função de KM $[F(R)*hv]^2$ versus energia para esses materiais. Inserção na parte inferior: gráfico da faixa de emissão da lâmpada utilizada, dados fornecidos pelo fabricante.	111
Figura 5.6. Isotermas de sorção de nitrogênio obtidas para os fotocatalisadores Cu-Nb e Ni-Nb.	112
Figura 5.7. Variação da concentração do corante índigo carmim, em solução aquosa, em função do tempo para os fotocatalisadores Cu-Nb, Ni-Nb e controles. Dados obtidos por espectrofotometria UV-Vis.	114
Figura 5.8. Variação da concentração do corante índigo carmim, em solução aquosa, em função do tempo causada pela presença de íons Cu ²⁺ oriundos da lixiviação do fotocatalisador Cu-Nb (Cu-Nb-lixiviado) e da dissolução do Cu(NO ₃) ₂ (Cu ²⁺ -puro), ambos em presença de H ₂ O ₂ e ausência de iluminação. Dados obtidos por espectrofotometria UV-Vis.	116

Figura 6.1. Resumo de todas as etapas utilizadas para preparar os papéis triangulares usados nas reações fotocatalíticas e fotolíticas e posterior análise via PS-MS.	126
Figura 6.2. Micrografias obtidas por MEV mostrando: (a) duas metades da superfície do mesmo papel com (direita) e sem (esquerda) o filme de TiO ₂ e a interface entre esses dois lados; (b) superfície de papel sem o TiO ₂ ; (c) superfície de papel com o TiO ₂ . A seta indica as irregularidades interfaciais.	127
Figura 6.3. Espectros PS-MS registrados após os tempos de reação de 0 e 60 min, respectivamente, para fotólise (a, b) e fotocatalise (c, d).	128
Figura 6.4. Variação da razão entre as intensidades dos sinais relativos aos íons de m/z 284 (I _{AM}) e m/z 235 (I _{LD}) em função do tempo. A LD foi utilizada como padrão interno.	129
Figura 6.5. Espectro de absorção do AM, faixa de comprimento de onda de absorção do TiO ₂ e de emissão da lâmpada UV-C utilizada neste trabalho.	131
Figura 7.1. Resumo de todas as etapas usadas para preparar os triângulos de papel para as reações de Fenton e Fenton-like seguida pelas análises via PS-MS.	143
Figura 7.2. Espectros PS-MS obtidos para a degradação em superfície do SDF induzido pelo sistema Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ após os seguintes tempos de reação: 0 (a), 5 (b), 15 (c), 30 (d), 45 (e), 60 (f), 90 (g) e 120 (h) min.	144
Figura 7.3. Esquema representativo de uma possível rota para a oxidação do SDF e sua posterior mineralização.	145
Figura 7.4. Espectros PS-MS obtidos para a degradação em superfície do SDF induzido pelo sistema Cu ²⁺ /H ₂ O ₂ após os seguintes tempos de reação: 0 (a) e 120 min (b).	146
Figura 7.5. Variação da razão entre as intensidades dos sinais relativos aos íons de m/z 475 (I _{SDF}) e m/z 235 (I _{LD}) em função do tempo. A LD foi utilizada como padrão interno.	147
Figura 7.6. Estrutura possível para os cátions metálicos (Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Mn ²⁺) ligados aos grupos peroxo e hidroxila da superfície do papel.	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Variáveis estudadas no planejamento fatorial fracionário.	37
Tabela 3.2. Propriedades físico-químicas dos materiais sintetizados (B ₀₋₄₅₀ , B _{0,125-450} , B _{0,25-450} , B _{0,5-450} , B ₁₋₄₅₀ , B ₂₋₄₅₀ , B ₄₋₄₅₀ , B ₁₋₃₅₀ e B ₁₋₅₅₀) e comerciais (TiO ₂ -anatásio e TiO ₂ -P25).	45
Tabela 3.3. Dados obtidos via espectrometria de massas de alta resolução e fórmula molecular deduzida para os subprodutos gerados durante a fotodegradação do índigo carmim em solução aquosa para os sistemas fotocatalíticos: B ₁₋₃₅₀ , B ₁₋₄₅₀ e B ₁₋₅₅₀	55
Tabela 4.1. Valores de k_{ap} e R^2 para os sistemas fotocatalíticos estudados.	77
Tabela 7.1. Valores de k_{ap} e R^2 para a degradação em superfície do SDF induzido pelos diferentes sistemas.	148
Tabela 7.2. Reações que provavelmente ocorrem na superfície do papel e seus potenciais padrão.	149

LISTA DE SIGLAS

- Acac - Pentano-2,4-diona (acetilcetona)
- AM - Azul de Metileno
- ASE - Área Superficial Específica
- BEH - *Ethylene Bridged Hybrid*
- BET - *Brunauer-Emmett-Teller*
- BC - Banda de Condução
- BV - Banda de Valência
- CDL - *Curved Desolvation Line*
- CI - Carbono Inorgânico
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- COT - Carbono Orgânico Total
- CT - Carbono Total
- CTB - Citarabina
- DBE - *Double Bond Equivalence*
- DCB - Dacarbazina
- DNA - *Deoxyribonucleic acid*
- DQO - Demanda Química de Oxigênio
- DRS - *Diffuse Reflectance Spectroscopy*
- DRX - Difração de Raios X
- E^0 - Potencial redox padrão
- EDS - *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*
- EPH - Eletrodo Padrão de Hidrogênio
- EPR - *Electron Paramagnetic Resonance*
- ESI - *Electrospray Ionization*
- ESI-HRMS - *Electrospray Ionization High-Resolution Mass Spectrometry*
- FEG - *Field Emission Gun*
- FEI - *Field Electron and Ion*
- FIB - *Focused Ion Beam*
- FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
- FTIR/FIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy/Far-Infrared Regions*
- GFAAS - *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy*
- HOMO - *Higher Occupied Molecular Orbital*
- HPLC - *High-Performance Liquid Chromatography*

IT - *Ion Trap*
IUPAC - *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*
JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
 K_{ap} - Constante cinética aparente
LC - *Liquid Chromatography*
LD - Lidocaína
LED - *Light Emitting Diode*
LUMO - *Lower Unoccupied Molecular Orbital*
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MS - *Mass Spectrometry*
MS-IT-TOF - *Ion Trap/Time of Flight Mass Spectrometry*
 m/z - Razão massa/carga
NBR - Norma Brasileira Regulamentadora
NLDFE - *Non-Local Density Functional Theory*
OMS - Organização Mundial da Saúde
P - Poluentes
pH - Potencial Hidrogeniônico
PS-MS - *Paper Spray Ionization Mass Spectrometry*
PVDF - *Polyvinylidene Fluoride*
 R^2 - Coeficiente de determinação
 R_B - Razão molar de boro
SC - Semicondutor
SDF - Sildenafil
TEOS - Tetraortosilicato
TIP - Tetraisopropóxido de Titânio IV
TMX - Tamoxifeno
TOF - *Time of Flight*
TQD - Triplo quadrupolo
UPLC-MS - *Ultra-Performance Liquid Chromatography - Mass Spectrometry*
UV - Ultravioleta
UV-Vis - Ultravioleta-Visível
UV-Vis-NIR - *Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectrophotometry*

SUMÁRIO

RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xvii
LISTA DE SIGLAS.....	xviii
CAPÍTULO 1: JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS	1
1.1. Justificativas e objetivos	2
1.2. Referências.....	5
CAPÍTULO 2: ASPECTOS GERAIS.....	9
Resumo	10
2.1. Processos Oxidativos Avançados (POA).....	11
2.1.1. Fotocatálise heterogênea	12
2.1.1.1. Dióxido de Titânio (TiO ₂) – algumas propriedades	15
2.1.1.2. Pentóxido de Nióbio (Nb ₂ O ₅) – algumas propriedades.....	17
2.1.2. O processo Fenton.....	19
2.2. Monitoramento da degradação do substrato e formação dos subprodutos	21
2.3. Referências.....	24
CAPÍTULO 3: SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS TERNÁRIOS TiO ₂ /SiO ₂ -B ₂ O ₃ : VERIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E MONITORAMENTO DOS PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO VIA ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE ALTA RESOLUÇÃO	32
Resumo	33
3.1. Introdução	34
3.2. Materiais e métodos	36
3.2.1. Planejamento de experimentos.....	36
3.2.2. Síntese	37
3.2.3. Caracterização	38
3.2.4. Testes fotocatalíticos	39
3.3. Resultados e discussões	42
3.3.1. Planejamento de experimentos.....	42
3.3.2. Razão molar B/Ti (R _B)	43
3.3.3. Efeito da temperatura de calcinação.....	49
3.3.4. Eficiência fotocatalítica: testes comparativos	56
3.4. Conclusões	58

3.5. Referências.....	59
CAPÍTULO 4: ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS ATIVIDADES FOTOCATALÍTICAS DO NANOCOMPÓSITO TERNÁRIO TiO₂/SiO₂-B₂O₃ E P25 FRENTE À DEGRADAÇÃO DE SILDENAFILA E DROGAS CITOSTÁTICAS	
Resumo	65
4.1. Introdução	66
4.2. Materiais e métodos	73
4.2.1. Reagentes	73
4.2.2. Testes fotocatalíticos	73
4.2.3. Análises via cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a espectrometria de massas (Ultra-Performance Liquid Chromatography - Mass Spectrometry - UPLC-MS)	75
4.2.3.1. Condições para o SDF e o TMX	75
4.2.3.2. Condições para a DCB e a CTB.....	75
4.3. Resultados e discussões	76
4.3.1. Testes fotocatalíticos e mineralização.....	76
4.3.2. Identificação dos subprodutos: proposta da rota de degradação	78
4.3.2.1. Sildenafil (SDF).....	78
4.3.2.2. Tamoxifeno (TMX).....	83
4.3.2.3. Dacarbazina (DCB).....	88
4.3.2.4. Citarabina (CTB).....	91
4.4. Conclusões	94
4.5. Referências.....	95
CAPÍTULO 5: NOVOS MATERIAIS À BASE DE TITANO-NIOBATOS, UM PROMISSOR FOTOCATALISADOR PARA APLICAÇÃO NO VISÍVEL NA PRESENÇA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	
Resumo	103
5.1. Introdução	104
5.2. Materiais e métodos	105
5.2.1. Síntese	105
5.2.2. Caracterização	105
5.2.3. Testes fotocatalíticos	106
5.2.4. Teste de lixiviação de cobre	107
5.3. Resultados e discussões	108
5.3.1. Caracterização	108
5.3.2. Testes fotocatalíticos e de lixiviação.....	112
5.4. Conclusões	117

5.5. Referências.....	118
CAPÍTULO 6: DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA EM SUPERFÍCIE DO AZUL DE METILENO: MONITORAMENTO <i>IN SITU</i> POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM IONIZAÇÃO <i>PAPER SPRAY</i>	121
Resumo	122
6.1. Introdução	123
6.2. Materiais e métodos	124
6.3. Resultados e discussões	126
6.4. Conclusões	132
6.5. Referências.....	133
CAPÍTULO 7: ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM IONIZAÇÃO <i>PAPER SPRAY</i> APLICADA AO MONITORAMENTO <i>IN SITU</i> DE REAÇÕES FENTON E FENTON- <i>LIKE</i> EM SUPERFÍCIE. MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DO SILDENAFILA	138
Resumo	139
7.1. Introdução	140
7.2. Materiais e métodos	141
7.3. Resultados e discussões	143
7.4. Conclusões	151
7.5. Referências.....	152
CAPÍTULO 8: CONSIDERAÇÕES FINAIS	154

CAPÍTULO 1
JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

1.1. Justificativas e objetivos

Nas últimas décadas o crescimento da expectativa de vida aliada ao consumismo exagerado e ao crescimento industrial têm causado sérios danos ao ambiente (Jiang *et al.*, 2014; Gavrilesco *et al.*, 2015). O descarte inadequado de resíduos nos recursos hídricos tem sido motivo de muita preocupação para as autoridades ambientais e a população como um todo. É bem conhecido que os processos tradicionais de tratamento de água são incapazes de remover de maneira eficiente determinados contaminantes, como por exemplo, os pertencentes à classe dos fármacos (Luo *et al.*, 2014). Muitos estudos foram desenvolvidos indicando os possíveis efeitos destas substâncias no organismo (Sures, 2008). Dentre estes efeitos pode-se destacar as interferências no sistema endócrino e imunológico (Peysson e Vulliet, 2013).

Muitos fármacos foram largamente estudados na literatura em especial os antibióticos e hormônios que ganharam bastante atenção devido a seu elevado consumo e seus potenciais efeitos ao ambiente (Hirsch *et al.*, 1999; Ying e Kookana, 2003; Homem e Santos, 2011; Kaur *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2016). Contudo, poucos estudos descrevem processos de remoção de fármacos utilizados no tratamento de câncer (Negreira *et al.*, 2013). Sabe-se, entretanto, que estes tipos de contaminantes podem apresentar efeitos carcinogênicos e mutagênicos às mais diversas formas de vida (Perren, 1991; Haddad *et al.*, 2015). Outra classe de fármacos que também, ainda, vem recebendo pouco atenção em relação a sua remoção do ambiente são os inibidores da fosfodiesterase tipo 5. Estes medicamentos entraram para a classe das chamadas “drogas de estilo de vida” e estão em crescente consumo (Eichhorn *et al.*, 2012). Contudo, seus efeitos de toxicidade ainda são pouco conhecidos (Rocco *et al.*, 2012; Herbert *et al.*, 2015).

Tendo em vista estas considerações, muitas alternativas aos tratamentos convencionais de águas e efluentes foram propostas nas últimas décadas. Dentre elas pode-se destacar os Processos Oxidativos Avançados (POA). Tais processos tem eficiência comprovada em degradar e mineralizar uma série de contaminantes orgânicos (Koltsakidou *et al.*, 2017). Tal fato se deve a seu princípio de funcionamento que se dá pela geração de radicais, em especial o radical hidroxila, espécies com alto poder oxidante e baixa seletividade (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013). Entre os POA mais utilizados, a fotocatalise heterogênea e o processo Fenton têm papel de destaque. Ambos têm características vantajosas como aplicação a temperaturas e pressões

ambiente, baixa toxicidade, simplicidade, entre outras (Shan *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2016).

Apesar destas vantagens a fotocatalise heterogênea tem alguns inconvenientes que dificultam sua aplicação, são eles: necessidade de radiação em comprimentos de onda na região do ultravioleta e baixo rendimento quântico (Dozzi e Selli, 2013). Tais problemas podem ser contornados através da modificação da estrutura de bandas do fotocatalisador diminuindo assim seu *gap*; e também através da promoção de sítios de separação de carga fotogeradas na estrutura do fotocatalisador (Kumar e Devi, 2011). Tal situação pode ser alcançada através, por exemplo, da modificação da estrutura do semicondutor por adição de outros óxidos e/ou íons (Kumar e Devi, 2011). E muitos trabalhos nesta linha conseguiram bons resultados (Kim *et al.*, 2001; He *et al.*, 2010; Bai *et al.*, 2015; He *et al.*, 2015; Da Silva *et al.*, 2016).

O processo de monitoramento dos subprodutos formados durante a etapa de degradação dos contaminantes orgânicos também é muito importante. Isso porque muitos subprodutos formados nestes processos podem conservar ou até mesmo aumentar a toxicidade em relação à molécula de origem (Vogna *et al.*, 2004; Bizani *et al.*, 2006; De O. Martins *et al.*, 2006). Assim, a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (*Liquid Chromatography - Mass Spectrometry - LC-MS*) é a principal técnica utilizada para tal monitoramento, a qual permite separar os subprodutos assim como propor suas possíveis estruturas químicas e, com isso, sugerir as rotas de degradação para cada contaminante (Kostiainen e Kauppila, 2009; Wang *et al.*, 2010).

Nos últimos anos, uma nova variante da espectrometria de massas tem se mostrado bastante eficiente no monitoramento de reações em superfície (Yan *et al.*, 2013; Jiang *et al.*, 2015; Bain *et al.*, 2016). A espectrometria de massas com ionização *paper spray* (*Paper Spray Ionization Mass Spectrometry - PS-MS*) consiste na geração de íons pela aplicação de alta voltagem a um papel triangular, umedecido com um pequeno volume de solução com o analito ou a própria amostra (Liu *et al.*, 2010). A PS-MS apresenta entre outras vantagens, rapidez, simplicidade, além de diminuir ou até mesmo dispensar o preparo de amostra (Monge *et al.*, 2013). Desta forma, a PS-MS se apresenta com um grande potencial para aplicações no monitoramento de reações de oxidação (fotocatalise heterogênea e/ou Fenton) permitindo análises *in situ* e/ou em tempo real.

Justificativas e objetivos

Considerando todos estes fatores, os objetivos deste trabalho foram:

1. Sintetizar e caracterizar fotocatalisadores formados por $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ comparando suas propriedades ao TiO_2 P25;
2. Utilizar o fotocatalisador otimizado ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) para a degradação de fármacos pertencentes à classe das drogas citostáticas e dos inibidores da fosfodiesterase tipo 5;
3. Monitorar os subprodutos de degradação para estes fármacos e propor uma rota através do uso da técnica UPLC-MS;
4. Avaliar a eficiência, sob luz visível, de fotocatalisadores previamente obtidos por nosso grupo a base de titano-niobatos ($\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$);
5. Comparar a influência dos cátions Ni^{2+} ou Cu^{2+} , assim como a presença de H_2O_2 na atividade fotocatalítica destes fotocatalisadores;
6. Monitorar reações de fotocatalise heterogênea *in situ* através da técnica PS-MS;
7. Monitorar reações Fenton e Fenton-like *in situ* através da técnica PS-MS.

1.2. Referências

- BAI, S. et al. Improvement of TiO₂ photocatalytic properties under visible light by WO₃/TiO₂ and MoO₃/TiO₂ composites. **Applied Surface Science**, v. 338, p. 61-68, 2015. ISSN 0169-4332
- BAIN, R. M. et al. Chemical Synthesis Accelerated by Paper Spray: The Haloform Reaction. **Journal of Chemical Education**, v. 93, n. 2, p. 340-344, 2016. ISSN 0021-9584.
- BIZANI, E. et al. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 1, p. 85-94, 2006. ISSN 0304-3894.
- DA SILVA, A. L. et al. Photocatalytic Nb₂O₅-doped TiO₂ nanoparticles for glazed ceramic tiles. **Ceramics International**, v. 42, n. 4, p. 5113-5122, 2016. ISSN 0272-8842
- DE O. MARTINS, A. et al. Degradation of pararosaniline (C.I. Basic Red 9 monohydrochloride) dye by ozonation and sonolysis. **Dyes and Pigments**, v. 68, n. 2, p. 227-234, 2006. ISSN 0143-7208
- DOZZI, M. V.; SELLI, E. Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 14, p. 13-28, 2013. ISSN 1389-5567.
- EICHHORN, P. et al. Identification of phototransformation products of sildenafil (Viagra) and its N-demethylated human metabolite under simulated sunlight. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 47, n. 6, p. 701-711, 2012. ISSN 1076-5174
- GAVRILESCU, M. et al. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147-156, 2015. ISSN 1871-6784.
- HADDAD, T.; BAGINSKA, E.; KÜMMERER, K. Transformation products of antibiotic and cytostatic drugs in the aquatic cycle that result from effluent treatment and abiotic/biotic reactions in the environment: An increasing challenge calling for higher emphasis on measures at the beginning of the pipe. **Water Research**, v. 72, p. 75-126, 2015. ISSN 0043-1354.
- HE, C.; TIAN, B.; ZHANG, J. Thermally stable SiO₂-doped mesoporous anatase TiO₂ with large surface area and excellent photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 344, n. 2, p. 382-389, 2010. ISSN 0021-9797.

- HE, J. et al. Layered KTiNbO₅ photocatalyst modified with transitional metal ions (Mn²⁺, Ni²⁺): Investigation of microstructure and photocatalytic reaction pathways for the oxidation of dimethyl sulfide and ethyl mercaptan. **Powder Technology**, v. 270, Part A, p. 154-162, 2015. ISSN 0032-5910.
- HERBERT, L. P.; BECKER-KRAIL, D. B.; CORY, W. C. Persistent phototransformation products of vardenafil (Levitra (R)) and sildenafil (Viagra (R)). **Chemosphere**, v. 134, p. 557-562, 2015. ISSN 0045-6535.
- HIRSCH, R. et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1, p. 109-118, 1999. ISSN 0048-9697.
- HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 10, p. 2304-2347, 2011. ISSN 0301-4797.
- JIANG, J.-J.; LEE, C.-L.; FANG, M.-D. Emerging organic contaminants in coastal waters: Anthropogenic impact, environmental release and ecological risk. **Marine Pollution Bulletin**, v. 85, n. 2, p. 391-399, 2014. ISSN 0025-326X.
- JIANG, J. et al. Droplet Spray Ionization from a Glass Microscope Slide: Real-Time Monitoring of Ethylene Polymerization. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 16, p. 8057-8062, 2015. ISSN 0003-2700.
- KAUR, A.; UMAR, A.; KANSAL, S. K. Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Applied Catalysis A: General**, v. 510, p. 134-155, 2016. ISSN 0926-860X.
- KIM, J. et al. Dopants for synthesis of stable bimodally porous titania. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 16, p. 2863-2872, 2001. ISSN 0955-2219.
- KOLTSAKIDOU, A. et al. Cytarabine degradation by simulated solar assisted photocatalysis using TiO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, n. Supplement C, p. 823-831, 2017. ISSN 1385-8947.
- KOSTIAINEN, R.; KAUPPILA, T. J. Effect of eluent on the ionization process in liquid chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 4, p. 685-699, 2009. ISSN 0021-9673.
- KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211-13241, 2011. ISSN 1089-5639.

- LIU, J. et al. Development, Characterization, and Application of Paper Spray Ionization. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 6, p. 2463-2471, 2010. ISSN 0003-2700.
- LUO, Y. et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, v. 473–474, p. 619-641, 2014. ISSN 0048-9697.
- MONGE, M. E. et al. Mass Spectrometry: Recent Advances in Direct Open Air Surface Sampling/Ionization. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 4, p. 2269-2308, 2013. ISSN 0009-2665.
- NEGREIRA, N. et al. Multianalyte determination of 24 cytostatics and metabolites by liquid chromatography–electrospray–tandem mass spectrometry and study of their stability and optimum storage conditions in aqueous solution. **Talanta**, v. 116, p. 290-299, 2013. ISSN 0039-9140.
- PERREN, T. J. The Cytotoxics Handbook. **British Journal of Cancer**, v. 64, n. 3, p. 611-612, 1991. ISSN 0007-0920.
- PEYSSON, W.; VULLIET, E. Determination of 136 pharmaceuticals and hormones in sewage sludge using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by analysis with liquid chromatography–time-of-flight-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1290, p. 46-61, 2013. ISSN 0021-9673.
- RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013. ISSN 0045-6535.
- ROCCO, L. et al. Genotoxic effects in fish induced by pharmacological agents present in the sewage of some Italian water-treatment plants. **Environmental Toxicology**, v. 27, n. 1, p. 18-25, 2012. ISSN 1522-7278.
- SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, n. 1–2, p. 1-8, 2010. ISSN 0926-860X.
- SURES, B.; Environmental parasitology. Interactions between parasites and pollutants in the aquatic environment. **Parasite**, v. 15, p. 434-438, 2008. ISSN: 1776-1042.
- VOGNA, D. et al. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. **Chemosphere**, v. 54, n. 4, p. 497-505, 2004. ISSN 0045-6535.

WANG, H. et al. Paper Spray for Direct Analysis of Complex Mixtures Using Mass Spectrometry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 5, p. 877-880, 2010. ISSN 1521-3773.

WANG, N. et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 762-787, 2016. ISSN 2213-3437.

YAN, X. et al. Chemical Reactivity Assessment Using Reactive Paper Spray Ionization Mass Spectrometry: The Katritzky Reaction. **ChemPlusChem**, v. 78, n. 9, p. 1142-1148, 2013. ISSN 2192-6506.

YING, G.-G.; KOOKANA, R. S. Degradation of five selected endocrine-disrupting chemicals in seawater and marine sediment. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 7, p. 1256-1260, 2003. ISSN 0013-936X.

ZHANG, C. et al. Occurrence of endocrine disrupting compounds in aqueous environment and their bacterial degradation: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 1-59, 2016. ISSN 1064-3389.

CAPÍTULO 2
ASPECTOS GERAIS

Resumo

O Capítulo 2 aborda os aspectos gerais que foram tratados no decorrer do trabalho. Assim, inicialmente foi realizada uma breve abordagem sobre os processos oxidativos avançados dando enfoque, principalmente, em fotocatalise heterogênea e processos Fenton. Os fotocatalisadores abordados foram o TiO_2 e Nb_2O_5 por serem amplamente utilizados e também por serem o foco deste trabalho. Por fim, foram descritas resumidamente as técnicas de monitoramento dos subprodutos formados no processo de degradação. As técnicas aqui abordadas foram a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas com ionização *electrospray* e a espectrometria de massas com ionização *paper spray*.

2.1. Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os POA envolvem a geração de radicais livres (HO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet , ROO^\bullet), espécies transitórias de elevado poder oxidante, dentre as quais se destaca o radical hidroxila (HO^\bullet) que é conhecido como um dos agentes oxidantes mais fortes ($E^\circ_{\text{HO}^\bullet/\text{HO}^-} \sim +2,8\text{V}$, 25°C), perdendo apenas para o flúor (Feng *et al.*, 2013; Rivera-Utrilla *et al.*, 2013). O radical HO^\bullet também possui baixa seletividade, possibilitando a degradação de um grande número de contaminantes tóxicos (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013). A geração de radicais HO^\bullet pode ser iniciada por oxidantes primários (peróxido de hidrogênio e ozônio), fontes de energia (luz UV, ultrassom e calor) ou catalisadores (óxido de titânio, óxido de nióbio e reagente de Fenton) e/ou, ainda, a combinação destes efeitos (Melián *et al.*, 2013; Hashemzadeh *et al.*, 2014; Leong *et al.*, 2014).

Assim, os POA são métodos químicos, fotoquímicos, sonoquímicos ou eletroquímicos capazes de destruir as moléculas orgânicas alvo via hidroxilação ou desidrogenação, e podem favorecer a formação de moléculas pequenas não-tóxicas e biodegradáveis ou até mesmo mineralizar compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (Feng *et al.*, 2013; Ganiyu *et al.*, 2015). Estes processos são particularmente úteis para remover moléculas biologicamente tóxicas ou não biodegradáveis como aromáticos, pesticidas, corantes e fármacos comumente presentes nas águas residuais (Feng *et al.*, 2013).

Os POA convencionais também podem ser classificados como processos homogêneos quando ocorrem em uma única fase ou heterogêneos quando ocorrem em um sistema polifásico na presença de catalisadores sólidos, tais como semicondutores, metais, etc (Ribeiro *et al.*, 2015). Ainda, segundo Ribeiro *et al.* (2015), os processos homogêneos são caracterizados por mudanças químicas que dependem unicamente das interações entre os reagentes químicos e os compostos alvo. Por outro lado, os processos heterogêneos também dependem da adsorção dos reagentes e da dessorção dos produtos que ocorre nos sítios ativos da superfície do catalisador. Conforme a reação ocorre, os produtos são desorvidos e novas espécies podem adsorver sobre os sítios ativos, de modo que as características de superfície e a estrutura de poros do catalisador afetam fortemente a sua eficiência e estabilidade (Soon e Hameed, 2011; Ribeiro *et al.*, 2015). Contudo, os processos heterogêneos têm a vantagem de não necessitar de adição contínua de reagentes químicos, uma vez que a reação se mantém pelo tempo que o catalisador permanecer ativo, além de permitir a recuperação do

catalisador. Os principais POA são os sistemas Fenton, fotocatalise heterogênea, ozonização e oxidação eletroquímica (Palma-Goyes *et al.*, 2014). Dentre estes POA, a fotocatalise heterogênea tem se destacado nos últimos anos, devido ao seu potencial para mineralizar uma ampla gama de poluentes orgânicos recalcitrantes a temperaturas e pressões ambiente (Shan *et al.*, 2010).

2.1.1. Fotocatalise heterogênea

Apesar de existirem alguns estudos sobre a fotocatalise datados na década de 1960, o tema só se tornou mundialmente conhecido e estudado a partir dos trabalhos de Fujishima e Honda (1972) que tratavam da fotólise eletroquímica da água usando TiO_2 como eletrodo (Herrmann, 2010). Desde então, um grande número de artigos relacionados à fotocatalise heterogênea foram publicados para aplicações em tratamento de águas residuais e potáveis e também na área de conversão de energia e de purificação de ar (Ribeiro *et al.*, 2015). De acordo com a IUPAC (1999), a fotocatalise heterogênea descreve um processo pelo qual a iluminação de um semicondutor (SC) com luz artificial ou natural desencadeia reações catalíticas.

Os semicondutores são assim denominados por apresentarem propriedades intermediárias entre os condutores e os isolantes (Callister *et al.*, 2016). Enquanto os condutores apresentam estados eletrônicos disponíveis acima e adjacentes aos estados preenchidos na mesma banda, ou ainda, superposição de bandas preenchidas e vazias (Callister *et al.*, 2016). Nos isolantes e semicondutores a Banda de Valência (BV) totalmente preenchida por elétrons e a Banda de Condução (BC) totalmente vazia é separada por uma região chamada de “*band gap*”, “*gap*” ou banda proibida, região na qual não existem níveis de energia passíveis de serem ocupados (Salinaro *et al.*; Cheng *et al.*, 2016). Os semicondutores se diferenciam dos isolantes por apresentarem menor *gap*, a uma determinada temperatura, tornando possível a excitação de elétrons através da absorção de energia (Callister *et al.*, 2016). Para que um elétron excitado salte da BV para a BC ele precisa ter energia maior ou igual à energia da banda proibida (Colmenares e Luque, 2014).

Em resumo, a fotocatalise heterogênea descreve um processo pelo qual fótons são utilizados para gerar elétrons (e^-) excitados na BC deixando buracos (h^+) na BV, essas cargas fotogeradas são as responsáveis pelos processos redox (Serpone e Salinaro, 1999). Assim, quando a energia dos fótons ($h\nu$) é superior ou igual ao *gap* do

semicondutor o e^- é fotoexcitado para a BC (Chong *et al.*, 2010). A Figura 2.1 mostra o mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor.

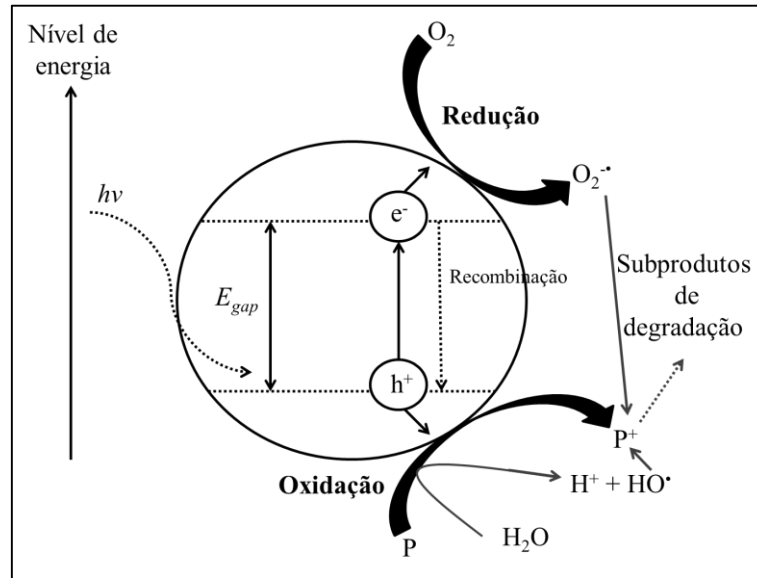
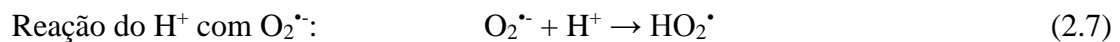
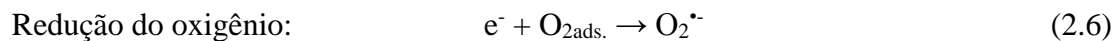
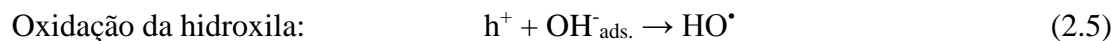
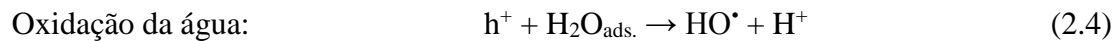
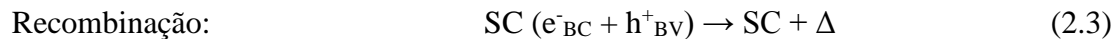
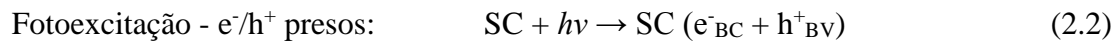
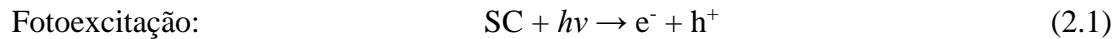


Figura 2.1. Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor na presença de água, oxigênio e poluentes (P). Adaptado de Chong *et al.* (2010).

Os e^- no estado excitado da BC e os h^+ da BV podem se recombinar e dissipar a energia na forma de calor, ficarem presos em estados metaestáveis na superfície ou no volume, ou reagir com doadores e receptores de elétrons adsorvidos na superfície do semicondutor (Liu *et al.*, 2012; Mohamed e Bahnemann, 2012). A Figura 2.2 apresenta os caminhos que as cargas fotogeradas podem percorrer. Abaixo estão descritas as reações redox que ocorrem na superfície de um semicondutor:



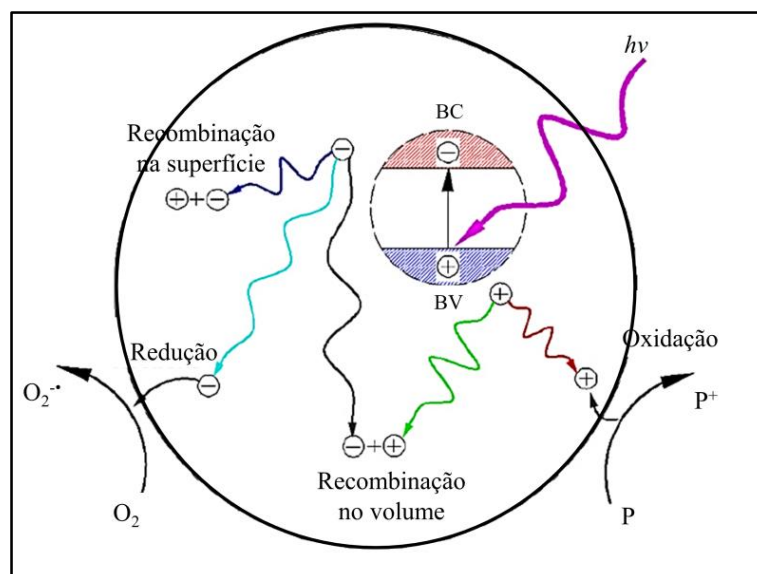


Figura 2.2. Representação esquemática do processo de transferência de cargas.
Adaptado de Liu *et al.* (2012).

Desta forma, a eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par e^-/h^+ o qual resulta apenas na liberação de calor (Flores, 2008). Um importante mecanismo de diminuição da taxa de recombinação é a captura de elétrons fotoexcitados na BC por compostos passíveis de redução como o O_2 , por exemplo (Lopes *et al.*, 2015). Entretanto, esta reação só ocorre quando o potencial de redução da BC do semicondutor é suficientemente negativo para reduzir o O_2 presente no sistema reacional ($O_2/O_2^{\bullet -} = -0,33$ V *versus* Eletrodo Padrão de Hidrogênio - EPH) (Lopes *et al.*, 2015).

O limite de mais baixa energia da BC desocupada (*Lower Unoccupied Molecular Orbital* - LUMO) reflete o potencial de redução dos e^- fotogerados, ao passo que o limite de mais alta energia da BV ocupada (*Higher Occupied Molecular Orbital* – HOMO) é uma medida da capacidade de oxidação dos h^+ fotogerados (Serpone e Salinaro, 1999). Os h^+ mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +1,0 a +3,5 V *versus* EPH, dependendo do semicondutor e do pH (Nogueira e Jardim, 1998; Chong *et al.*, 2010). Devido a este potencial suficientemente positivo, os h^+ fotogerados na BV difundem para a superfície do semicondutor e reagem com as moléculas de água adsorvida (moléculas doadoras), formando radicais HO^{\bullet} (Nogueira e Jardim, 1998; Nakata *et al.*, 2012). Estes h^+ fotogerados e os radicais HO^{\bullet} oxidam moléculas orgânicas nas proximidades da superfície do semicondutor. Ao mesmo tempo, os e^- (potencial

redox de -0,5 a -1,5 V *versus* EPH) na BC normalmente participam do processo de redução, tipicamente reagindo com o oxigênio molecular do ar (moléculas receptoras) para produzir radicais, tais como $O_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} , etc. (Chong *et al.*, 2010; Mohamed e Bahnemann, 2012; Nakata *et al.*, 2012).

Os principais semicondutores utilizados como fotocatalisadores são TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , CdS , GaP , ZnS , WO_3 e SnO_2 . A Figura 2.3 mostra a posição das bandas de valência e condução para alguns desses semicondutores. Dentre estes principais semicondutores, o TiO_2 se tornou o mais estudado e utilizado em processos fotocatalíticos (Chong *et al.*, 2010; Leong *et al.*, 2014).

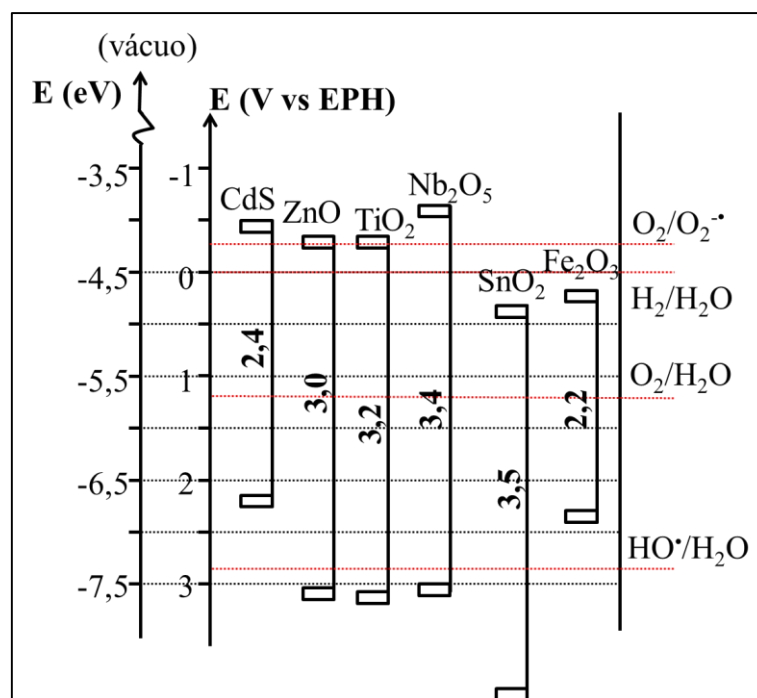


Figura 2.3. Posição das bandas de valência e condução e potenciais redox dos principais semicondutores. Adaptado de Carp *et al.* (2004).

2.1.1.1. Dióxido de Titânio (TiO_2) – algumas propriedades

O titânio é o quarto metal mais abundante do mundo (superado apenas pelo alumínio, ferro e magnésio) e o nono elemento mais abundante da crosta terrestre, constituindo cerca de 0,63 % (Carp *et al.*, 2004). É encontrado principalmente em minerais como o rutilo, ilmenita, leucóxênio, anatásio, bruquita, perovskita, e esfeno, além de titanatos e muitos minérios de ferro (Carp *et al.*, 2004). Dentre seus compostos, o de maior uso comercial é o TiO_2 , cuja principal aplicação é como pigmento branco na

indústria de tintas (51 % da produção total), plástico (19 %), e papel (17 %) (Carp *et al.*, 2004). Além do uso em pigmentação, o TiO_2 também é utilizado em fotocatalise heterogênea, biomedicina, materiais eletrocromicos, superfícies autolimpantes, células solares, materiais super-hidrofílicos, entre outros (Albu *et al.*, 2010). Como mencionado anteriormente, nas últimas décadas, em especial depois dos trabalhos de Fujishima e Honda (1972) sua aplicação como fotocatalisador tem se tornado de grande interesse e muitos estudos foram realizados nesta área (Ribeiro *et al.*, 2015). Tal fato se deve às suas características superiores quando comparado aos demais semicondutores, tais como: baixo custo, baixa toxicidade, estabilidade térmica e química, boas propriedades mecânicas, além de ser facilmente adquirido (Chong *et al.*, 2010; Leong *et al.*, 2014).

O TiO_2 é encontrado em várias formas cristalinas, sendo as mais conhecidas rutilo, anatásio e bruquita (Diebold, 2003), Figura 2.4. As fases anatásio e rutilo ocorrem naturalmente, podendo ser também sintetizadas em laboratório. Segundo Fujishima *et al.* (2008) o rutilo é a fase mais estável para partículas acima de 35 nm de tamanho, o anatásio é mais estável para as partículas abaixo de 11 nm e a bruquita é mais estável para as partículas no intervalo de 11 a 35 nm. Contudo, sabe-se que a bruquita é metaestável, difícil de sintetizar e raramente encontrada na natureza; por isso, é a fase menos estudada (Alemany *et al.*, 2000; Fujishima *et al.*, 2008). O tamanho da partícula está intimamente relacionado com a temperatura de síntese, pois sabe-se que com o aumento da temperatura as partículas tendem a coalescer formando partículas maiores. Logo, o aumento da temperatura favorece a formação da fase rutilo que é também a fase termodinamicamente mais estável (Carp *et al.*, 2004). Normalmente, a fase anatásio é formada a partir de 300 °C e a sua transição para rutilo ocorre no intervalo de 500 °C a 800 °C, dependendo das condições de preparo.

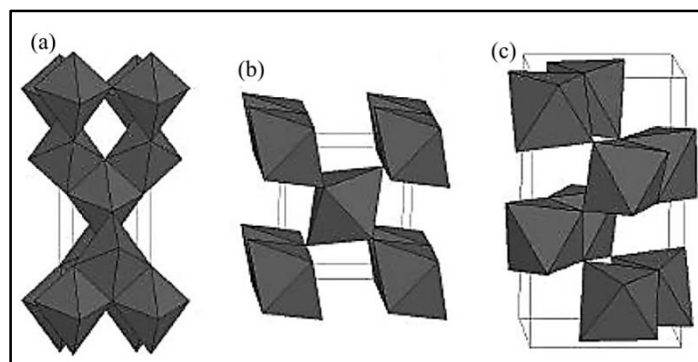


Figura 2.4. Estruturas cristalinas das fases anatásio (a), rutilo (b) e bruquita (c), (Carp *et al.*, 2004).

Devido ao fato das malhas cristalográficas estarem ligadas de formas diferentes nos polimorfos, ocorre diferenças na estrutura eletrônica, particularmente com os valores dos *gaps* de 3,2 eV e 3,0 eV para o anatásio e o rutilo, respectivamente (Houmard, 2009). A elevada atividade fotocatalítica da forma anatásio se deve à sua BC com potencial mais negativo e a maior mobilidade dos elétrons em constante dielétrica e densidade menores (Macwan *et al.*, 2011). Ainda, a fase anatásio é formada em temperaturas menores do que 600 °C, favorecendo a formação de partículas com grande Área Superficial Específica (ASE) e elevada densidade de sítios ativos na sua superfície (Herrmann *et al.*, 1999; Silva, 2012). E por fim, a fase anatásio é fotoquimicamente estável, ou seja, sua transformação em rutilo a baixas temperaturas é tão lenta que pode ser negligenciada (Macwan *et al.*, 2011).

Apesar de todas essas vantagens de se utilizar o TiO₂ anatásio em fotocatalise, existe também alguns inconvenientes, como por exemplo, seu *gap* relativamente grande (3,2 eV) e seu baixo rendimento quântico que dificultam sua aplicação nas reações fotocatalíticas (Dozzi e Selli, 2013). Assim, várias estratégias têm sido desenvolvidas na tentativa de melhorar estes processos fotocatalíticos (Kumar e Devi, 2011).

2.1.1.2. Pentóxido de Nióbio (Nb₂O₅) – algumas propriedades

O nióbio é encontrado na natureza nos minerais chamados columbita e pirocloro, cuja ocorrência na crosta terrestre é da ordem de 24 g.t⁻¹ (Pereira e Da Silva, 2009). O Brasil detém as maiores reservas de nióbio, mais de 95,0 % dos recursos mundiais, e é líder mundial na sua produção e exportação (Pereira e Da Silva, 2009; Gibson *et al.*, 2015; Batista *et al.*, 2017). Por isso, as autoridades públicas têm incentivado a utilização do nióbio pelas indústrias siderúrgica e metalúrgica e fomentado a pesquisa e o desenvolvimento de novos produtos e compostos a base do metal (Lopes *et al.*, 2015).

A principal aplicação do nióbio é na obtenção de ligas que são amplamente utilizadas na indústria automobilística, naval, construção civil e indústria aeroespacial (De Sousa *et al.*). Além disso, o nióbio também é utilizado na produção de ligas supercondutoras, cerâmicas eletrônicas, lentes óticas, sensores de pH, materiais eletrocromicos, etc. (De Sousa *et al.*). A partir da década de 1990, os materiais contendo nióbio ganharam espaço também nas pesquisas em catálise heterogênea (Lopes *et al.*, 2015). Vários estudos demonstraram que os sistemas baseados em nióbio têm desempenhado um importante papel catalítico em várias reações, atuando como fase

ativa, dopante ou como suporte em catálise heterogênea (Lopes *et al.*, 2015; Do Prado e Oliveira, 2017).

Dentre os derivados do nióbio destaca-se o Nb_2O_5 que é o óxido mais estável e se apresenta na forma de um sólido branco, insolúvel em água, inerte, com bom desempenho fotocatalítico, alta estabilidade química e termodinâmica e baixa citotoxicidade (Hashemzadeh, F. *et al.*, 2014; Shinohara *et al.*, 2017). O Nb_2O_5 tem sido largamente estudado como catalisador em vários tipos de reações, tais como esterificação, hidrólise, condensação, alquilação e desidrogenação (Lopes *et al.*, 2015). Tal óxido é encontrado em diferentes formas polimórficas, sendo as principais: TT- Nb_2O_5 (pseudo-hexagonal), T- Nb_2O_5 (ortorrômbico) e H- Nb_2O_5 (monoclínico), Figura 2.5 (Weissman *et al.*, 1989; Hashemzadeh *et al.*, 2014). A fase H é a forma mais estável do ponto de vista termodinâmico, enquanto que a fase TT é a menos estável e pode ser transformada na fase H por tratamento térmico (Hashemzadeh *et al.*, 2014; Nico *et al.*, 2016).

Assim como para o TiO_2 , devido ao fato das malhas cristalográficas estarem ligadas de formas diferentes nos polimorfos, ocorre diferenças na estrutura eletrônica, particularmente com os valores dos *gaps* que podem variar entre 3,0 e 3,4 eV (Houmard, 2009; Nico *et al.*, 2016). A grande absorção de energia na região do ultravioleta associada às propriedades eletrônicas e texturais do Nb_2O_5 , o torna um potencial candidato para aplicações em fotocatalise heterogênea (Lopes *et al.*, 2015). No entanto, o Nb_2O_5 apresenta inconvenientes similares aos descritos para o TiO_2 que dificultam tal aplicação. Desta forma muitos estudos estão sendo realizados objetivando amenizar estes inconvenientes.

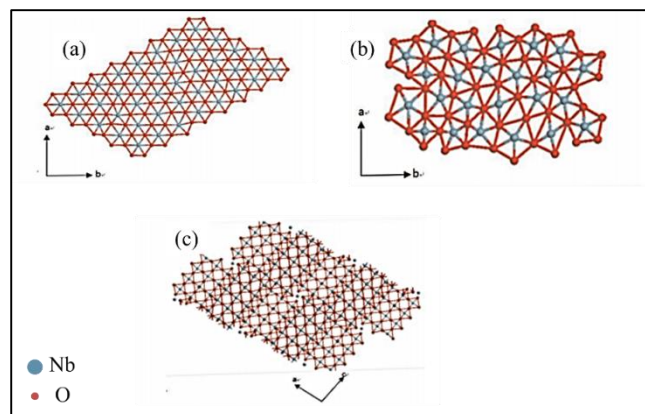


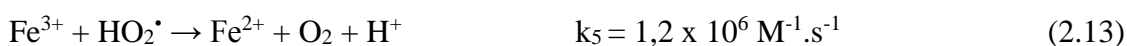
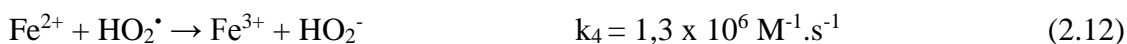
Figura 2.5. Estruturas cristalinas das fases TT- Nb_2O_5 (a), T- Nb_2O_5 (b) e H- Nb_2O_5 (c), (Zhao *et al.*, 2012).

2.1.2. O processo Fenton

Outro POA bastante utilizado é o processo Fenton em que o íon Fe^{2+} é usado como catalisador e o H_2O_2 como oxidante (Wang *et al.*, 2016). Este processo foi relatado pela primeira vez por Fenton quando realizou a oxidação catalítica do ácido tartárico na presença de sais ferrosos e H_2O_2 , há mais de um século (Sampson e Laub, 1994; Nogueira *et al.*, 2007). Contudo, somente quarenta anos após a primeira observação do que seria a chamada “reação de Fenton” foi proposto o mecanismo pelo qual a reação se processa, Equação 2.8 (Haber e Weiss, 1934; Nogueira *et al.*, 2007).



As Equações 2.9 a 2.14 mostram outras reações que podem ocorrer paralelamente (Nogueira *et al.*, 2007). É importante salientar que as espécies de ferro em solução aquosa (Fe^{2+} , Fe^{3+}) existem como aquo-complexos, aqui omitidos para efeitos de simplificação (Nogueira *et al.*, 2007).



A eficiência do processo Fenton depende de uma série de parâmetros tais como pH, temperatura e concentração dos reagentes utilizados. Em geral, as maiores taxas de oxidação são alcançadas em altas concentrações de ambos os reagentes (Rivas *et al.*, 2001; Giannakis *et al.*, 2016). No entanto, um excesso de H_2O_2 ou íons Fe^{2+} pode limitar ou inibir a eficácia do processo, devido ao sequestro de radicais hidroxila conforme demonstrado nas Equações 2.9 e 2.14 (Giannakis *et al.*, 2016).

A fim de aumentar a eficiência do processo Fenton muitas reações foram realizadas na presença de radiação. Essas reações são conhecidas como processo foto-Fenton. Este tipo de reação foi observado pela primeira na década de 1950, quando foi postulado que a transferência eletrônica iniciada pela radiação resultava na geração

Aspectos gerais

de HO•, responsáveis pelas reações de oxidação (Bates e Uri, 1953; Nogueira *et al.*, 2007). Sabe-se que quando complexos de Fe³⁺ são expostos à radiação, ocorre à promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (“*ligand to metal charge transfer*”), que implica na redução de Fe³⁺ a Fe²⁺ e oxidação do ligante, formando radical hidroxila (Langford e Carey, 1975; Fallmann *et al.*, 1999; Nogueira *et al.*, 2007). Como pode ser observada nas Equações 2.15 e 2.16, a presença de radiação favorece o processo ao aumentar a concentração de radicais hidroxilas presentes no meio. A radiação também favorece a regeneração do catalisador (Fe²⁺), fechando o ciclo de reações descritas anteriormente.



As reações Fenton e foto-Fenton possuem muitas vantagens, como não toxicidade, alto desempenho e simplicidade (executadas a temperatura ambiente e pressão atmosférica) para a oxidação de produtos orgânicos (Wang *et al.*, 2016). No entanto, existem alguns inconvenientes que dificultam a aplicação destes sistemas. Por exemplo, o íon Fe³⁺ remanescente nas águas residuais tratadas requer um sistema de separação que complica e encarece o processo (Lam *et al.*, 2007; Lyu *et al.*, 2015). Outros inconvenientes são a dificuldade de reciclar o catalisador homogêneo (Fe²⁺) e a limitada faixa de pH (2-3) em que os reagentes de Fenton são eficientes (Lam *et al.*, 2007; Lyu *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2016). A explicação para essa estreita faixa ótima de pH é que em valores de pH acima de 3 ocorre a precipitação do Fe³⁺ e em valores de pH abaixo de 2, o excesso de íons H⁺ pode sequestrar os radicais hidroxila com respectiva formação de água, Equação 2.17 (Nogueira *et al.*, 2007).



Para amenizar esses inconvenientes foram desenvolvidos os processos Fenton-like, também conhecidos como Fenton modificado ou tipo Fenton. Tais processos podem ser heterogêneos ou homogêneos. Nos processos Fenton-like heterogêneos substitui-se o Fe²⁺ por outro catalisador sólido, enquanto nos processos

homogêneos o Fe^{2+} é substituído por outros íons metálicos ou complexos (metal-ligante) (Zhou *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2016). Assim, no sistema homogêneo, o processo de catálise pode ocorrer em toda a fase líquida, enquanto que no sistema heterogêneo o processo de catálise sempre ocorrerá na superfície do catalisador (Ribeiro *et al.*, 2015). A principal vantagem do processo Fenton-like em comparação ao processo Fenton convencional é a possibilidade de se trabalhar em uma ampla faixa de pH (3-7) (Lam *et al.*, 2007). No entanto, cada catalisador não ferroso tem seus inconvenientes, como por exemplo, citotoxicidade, mecanismos de reação complicados, custos elevados, cinética lenta, entre outros (Bokare e Choi, 2014; Nogueira *et al.*, 2007).

2.2. Monitoramento da degradação do substrato e formação dos subprodutos

Apesar da eficácia dos POA em oxidar os poluentes orgânicos, é bem conhecido que alguns subprodutos formados podem manter a atividade da molécula de origem e em alguns casos podem até mesmo se tornarem ainda mais tóxicos que a molécula que os originou (Vogna *et al.*, 2004; Bizani *et al.*, 2006; De O. Martins *et al.*, 2006). Assim, o monitoramento das etapas de degradação se torna fundamental para garantir a qualidade do processo de descontaminação. Desta forma, é imprescindível o uso de uma técnica que permita a elucidação da rota de degradação através do monitoramento dos diversos subprodutos formados durante o processo de degradação de contaminantes orgânicos. A espectrometria de massas (*Mass Spectrometry* - MS) acoplada ou não às técnicas de cromatografia (líquida e gasosa) é particularmente adequada para este propósito. Vale ressaltar que o acoplamento de um cromatógrafo ao espectrômetro de massas combina as vantagens da cromatografia (alta seletividade e eficiência de separação) com as vantagens da espectrometria de massas (obtenção de informação estrutural, massa molar e aumento adicional da seletividade) (Chiaradia *et al.*, 2008).

A cromatografia líquida de alta eficiência (*High-Performance Liquid Chromatography* - HPLC) é um dos métodos analíticos mais utilizados para fins qualitativos e quantitativos (Tonhi *et al.*, 2002). As razões para isso estão relacionadas à sua adaptabilidade para determinações quantitativas com boa sensibilidade e a possibilidade de separar espécies não voláteis e termicamente instáveis (Tonhi *et al.*, 2002). A MS é uma ferramenta poderosa para a análise de misturas complexas, pois fornece informações sobre as massas moleculares e as estruturas químicas dos analitos (Wang *et al.*, 2010). O princípio básico da MS é a geração de íons a partir de compostos

inorgânicos ou orgânicos (Gross, 2006). Os íons podem ser gerados por aplicação de um campo elétrico ou por impacto de elétrons, íons ou fótons com alta energia ou, ainda, por aquecimento (Gross, 2006). Essa ionização é necessária, pois a MS requer que a molécula de interesse esteja carregada, permitindo que os íons sejam separados pela razão massa/carga (m/z) (Gross, 2006). A abundância da m/z para cada íon formado é, então, detectada qualitativamente e quantitativamente (Gross, 2006).

A cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas utilizando ionização *electrospray* é a técnica de escolha para compostos polares e instáveis, como a maioria dos produtos farmacêuticos e seus metabólitos (Kostiainen e Kauppila, 2009). A ionização *electrospray* (*Electrospray Ionization* - ESI) permite à criação de íons a pressão atmosférica (Gross, 2006). Neste processo, a amostra é solubilizada em um solvente prótico e pressurizada em um tubo capilar feito de aço inox, ao qual é aplicada uma voltagem tipicamente entre 3 e 5 kV (Lanças, 2009). Como resultado, o líquido emerge do capilar à pressão atmosférica, na forma de um aerossol. As gotículas formadas perdem sucessivamente o solvente (são dessolvatadas) e os íons fluem para o espectrômetro de massas induzidos pelos efeitos da atração eletrostática e pelo vácuo (Lanças, 2009). Assim, a técnica MS com ionização ESI, desenvolvida por John Fenn e seus colaboradores foi uma tecnologia transformadora, permitindo a produção de íons em fase gasosa a partir espécies frágeis em solução aquosa (Manicke *et al.*, 2011).

Usando a ionização ESI como princípio, muitas outras formas de ionização ambiente também foram propostas na última década (Takats *et al.*, 2004; Cody *et al.*, 2005; Venter *et al.*, 2008). Estes métodos de ionização permitiram que as amostras fossem examinadas diretamente pelo espectrômetro de massas sem (ou com um mínimo) de pré-tratamento (Monge *et al.*, 2013). A espectrometria de massas com ionização *paper spray* (*Paper Spray Ionization Mass Spectrometry* - PS-MS) foi relatada pela primeira vez por Wang *et al.* (2010) e é um dos mais recentes métodos de ionização ambiente. A PS-MS é aplicada na análise de uma grande variedade de amostras, incluindo medicamentos terapêuticos em sangue e tecidos, aditivos ilícitos em gêneros alimentícios e drogas ilícitas em superfícies contaminadas (Shen *et al.*, 2013). Na PS-MS, a amostra é colocada no centro de um papel triangular, que é cortado deste modo para aumentar a força do campo elétrico (Ji *et al.*, 2016). O papel é fixado por uma garra metálica e posicionado na frente da entrada do espectrômetro de massas

Aspectos gerais

(Wang *et al.*, 2010; Klampfl e Himmelsbach, 2015). O solvente é aplicado e uma alta voltagem é fornecida à base do papel (Manicke *et al.*, 2011). Em seguida, um *spray*, semelhante ao observado para o ESI, de gotículas carregadas é induzido na ponta do triângulo e os íons gerados entram no espectrômetro de massas (Wang *et al.*, 2011). A Figura 2.6 resume o processo de ionização PS-MS.

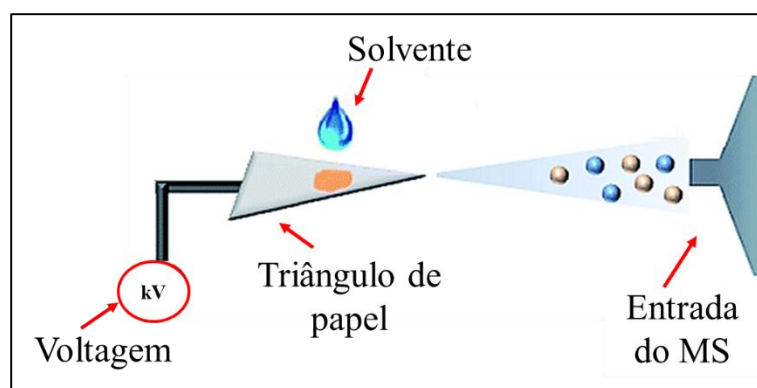


Figura 2.6. Resumo do processo de ionização PS-MS. Adaptado de Fang *et al.* (2016).

2.3. Referências

- ALBU, S. P. et al. TiO₂ nanotube layers: Flexible and electrically active flow-through membranes. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 10, p. 1352-1355, 2010. ISSN 1388-2481.
- ALEMANY, L. J. et al. Morphological and Structural Characterization of a Titanium Dioxide System. **Materials Characterization**, v. 44, n. 3, p. 271-275, 2000. ISSN 1044-5803.
- BATES, H.; URI, N. Oxidation of Aromatic Compounds in Aqueous Solution by Free Radicals Produced by Photo-excited Electron Transfer in Iron Complexes¹. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 11, p. 2754-2759, 1953. ISSN 0002-7863.
- BATISTA, L. M. B. et al. Solar photocatalytic application of NbO₂OH as alternative photocatalyst for water treatment. **Science of The Total Environment**, v. 596, n. Supplement C, p. 79-86, 2017. ISSN 0048-9697.
- BIZANI, E. et al. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 1, p. 85-94, 2006. ISSN 0304-3894.
- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, n. Supplement C, p. 121-135, 2014. ISSN 0304-3894.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: Grupo Gen-LTC, 2016. ISSN 9781118324578.
- CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004. ISSN 0079-6786.
- CHENG, M. et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582-598, 2016. ISSN 1385-8947.
- CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**, v. 31, p. 623-636, 2008. ISSN 0100-4042.

- CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010. ISSN 0043-1354.
- CODY, R. B.; LARAMÉE, J. A.; DURST, H. D. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions. **Analytical chemistry**, v. 77, n. 8, p. 2297-2302, 2005. ISSN 0003-2700.
- COLMENARES, J. C.; LUQUE, R. Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 3, p. 765-778, 2014. ISSN 1460-4744.
- DE O. MARTINS, A. et al. Degradation of pararosaniline (C.I. Basic Red 9 monohydrochloride) dye by ozonation and sonolysis. **Dyes and Pigments**, v. 68, n. 2, p. 227-234, 2006. ISSN 0143-7208.
- DE SOUSA, R. M. F.; FERNANDES, L. E.; GUERRA, W. Nióbio. **Química Nova**, v. 35, p. 68-69, 2013. ISSN 0100-4042.
- DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003. ISSN 0167-5729.
- DO PRADO, N. T.; OLIVEIRA, L. C. A. Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, n. Supplement C, p. 481-488, 2017. ISSN 0926-3373.
- DOZZI, M. V.; SELLI, E. Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 14, p. 13-28, 2013. ISSN 1389-5567.
- FALLMANN, H. et al. Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. **Catalysis Today**, v. 54, n. 2, p. 309-319, 1999. ISSN 0920-5861.
- FANG, L. et al. Coupling liquid-phase microextraction with paper spray for rapid analysis of malachite green, crystal violet and their metabolites in complex samples using mass spectrometry. **Analytical Methods**, v. 8, n. 36, p. 6651-6656, 2016.
- FENG, L. et al. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 944-964, 2013. ISSN 1385-8947.

- FLORES, R. G. **Aplicação de processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos na degradação de efluentes de curtume**. 2008. Dissertação, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008. ISSN 01675729.
- GANIYU, S. O. et al. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. **Separation and Purification Technology**, v. 156, Part 3, p. 891-914, 2015. ISSN 1383-5866.
- GIANNAKIS, S. et al. Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction—Part 2: A review of the applications for drinking water and wastewater disinfection. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, n. Supplement C, p. 431-446, 2016. ISSN 0926-3373.
- GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. **International Journal of Mineral Processing**, v. 137, n. Supplement C, p. 82-97, 2015. ISSN 0301-7516.
- GROSS, J. H. Mass spectrometry: a textbook. 2 ed. Berlim: Springer Science & Business Media, 2006. ISBN 354036756X.
- HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, The Royal Society. p.332-351, 1934. ISSN 1471-2946.
- HASHEMZADEH, F.; RAHIMI, R.; GAFFARINEJAD, A. Influence of operational key parameters on the photocatalytic decolorization of Rhodamine B dye using Fe²⁺/H₂O₂/Nb₂O₅/UV system. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 7, p. 5121-5131, 2014. ISSN 1614-7499.
- HASHEMZADEH, F.; RAHIMI, R.; GHAFARINEJAD, A. Mesoporous nanostructures of Nb₂O₅ obtained by an EISA route for the treatment of malachite green dye-contaminated aqueous solution under UV and visible light irradiation. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, Part A, p. 9817-9829, 2014. ISSN 0272-8842.

HERRMANN, J.-M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2–3, p. 85-93, 2010. ISSN 1010-6030.

HERRMANN, J.-M. et al. Photocatalytic degradation of aqueous hydroxy-butandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water. **Catalysis Today**, v. 54, n. 1, p. 131-141, 1999. ISSN 0920-5861.

HOUARD, M. Revêtements sol-gel TiO₂-SiO₂ naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue. 2009. Tese de doutorado - Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2009.

JI, J. et al. Ambient ionization based on mesoporous graphene coated paper for therapeutic drug monitoring. **Journal of Chromatography B**, v. 1015–1016, p. 142-149, 2016. ISSN 1570-0232.

KLAMPFL, C. W.; HIMMELSBACH, M. Direct ionization methods in mass spectrometry: An overview. **Analytica Chimica Acta**, v. 890, p. 44-59, 2015. ISSN 0003-2670.

KOSTIAINEN, R.; KAUPPILA, T. J. Effect of eluent on the ionization process in liquid chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 4, p. 685-699, 2009. ISSN 0021-9673.

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211-13241, 2011. ISSN 1089-5639.

LAM, F. L. Y.; YIP, A. C. K.; HU, X. Copper/MCM-41 as a Highly Stable and pH-insensitive Heterogeneous Photo-Fenton-like Catalytic Material for the Abatement of Organic Wastewater. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 10, p. 3328-3333, 2007. ISSN 0888-5885.

LANÇAS, F. M. A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: finalmente “compatíveis”. **Scientia chromatographica**, v. 1, n. 2, p. 35-61, 2009. ISSN 1984-4433.

LANGFORD, C. H.; CAREY, J. H. The Charge Transfer Photochemistry of the Hexaaquoiron (III) Ion, the Chloropentaaquoiron (III) Ion, and the μ -Dihydroxo Dimer Explored with tert-Butyl Alcohol Scavenging. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 53, n. 16, p. 2430-2435, 1975. ISSN 0008-4042.

- LEONG, S. et al. TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 472, p. 167-184, 2014. ISSN 0376-7388.
- LIU, G. et al. Progress on free-standing and flow-through TiO₂ nanotube membranes. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 98, p. 24-38, 2012. ISSN 0927-0248.
- LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, p. 106-117, 2015. ISSN 0100-4042.
- LYU, L. et al. Enhanced Fenton Catalytic Efficiency of γ -Cu–Al₂O₃ by σ -Cu²⁺–Ligand Complexes from Aromatic Pollutant Degradation. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 14, p. 8639-8647, 2015. ISSN 0013-936X.
- MACWAN, D. P.; DAVE, P.; CHATURVEDI, S. A review on nano-TiO₂ sol–gel type syntheses and its applications. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 11, p. 3669-3686, 2011. ISSN 0022-2461.
- MANICKE, N. E. et al. Assessment of paper spray ionization for quantitation of pharmaceuticals in blood spots. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 300, n. 2, p. 123-129, 2011. ISSN 1387-3806.
- MELIÁN, E. P. et al. Adsorption and photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol in TiO₂ suspensions. Effect of hydrogen peroxide, sodium peroxodisulphate and ozone. **Applied Catalysis A: General**, v. 455, p. 227-233, 2013. ISSN 0926-860X.
- MOHAMED, H. H.; BAHNEMANN, D. W. The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fictions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 128, p. 91-104, 2012. ISSN 0926-3373.
- MONGE, M. E. et al. Mass Spectrometry: Recent Advances in Direct Open Air Surface Sampling/Ionization. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 4, p. 2269-2308, 2013. ISSN 0009-2665.
- NAKATA, K. et al. Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications. **Electrochimica Acta**, v. 84, p. 103-111, 2012. ISSN 0013-4686.
- NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, n. Supplement C, p. 1-37, 2016. ISSN 0079-6425.
- NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998. ISSN 0100-4042.

- NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007. ISSN 0100-4042.
- PALMA-GOYES, R. E. et al. Comparative degradation of indigo carmine by electrochemical oxidation and advanced oxidation processes. **Electrochimica Acta**, v. 140, p. 427-433, 2014. ISSN 0013-4686.
- PEREIRA, P. H. F.; DA SILVA, M. L. C. Estudo da adsorção de surfactante catiônico na matriz inorgânica fosfato de nióbio hidratado Adsorption study of the surfactant in inorganics matrices. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 7-11, 2009. ISSN 0100-4042.
- RIBEIRO, A. R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33-51, 2015. ISSN 0160-4120.
- RIVAS, F. J. et al. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 387-396, 2001/02/01/ 2001. ISSN 0043-1354.
- RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013. ISSN 0045-6535.
- SALINARO, A. et al. Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part II: Experimental determination of quantum yields. **Pure and applied chemistry**, v. 71, n. 2, p. 321-335, 1999. ISSN 1365-3075.
- SAMPSON, R. J.; LAUB, J. H. Urban poverty and the family context of delinquency: A new look at structure and process in a classic study. **Child development**, v. 65, n. 2, p. 523-540, 1994. ISSN 1467-8624.
- SERPONE, N.; SALINARO, A. Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: Suggested protocol. **Pure and applied chemistry**, v. 71, n. 2, p. 303-320, 1999. ISSN 1365-3075.
- SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, n. 1-2, p. 1-8, 2010. ISSN 0926-860X
- SHEN, L. et al. High throughput paper spray mass spectrometry analysis. **Clinica Chimica Acta**, v. 420, p. 28-33, 2013. ISSN 0009-8981.
- SHINOHARA, T. et al. Morphology Control of Energy-Gap-Engineered Nb₂O₅ Nanowires and the Regioselective Growth of CdS for Efficient Carrier Transfer Across

an Oxide-Sulphide Nanointerface. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 4913, 2017. ISSN 2045-2322.

SILVA, W. L. D. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. 2012. Dissertação de mestrado – Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, n. 1–3, p. 1-16, 2011. ISSN 0011-9164.

TAKATS, Z. et al. Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization. **Science**, v. 306, n. 5695, p. 471-473, 2004. ISSN 0036-8075.

TONHI, E. et al. Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE-FR) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados. **Química Nova**, v. 25, p. 616-623, 2002. ISSN 0100-4042.

VENTER, A.; NEFLIU, M.; GRAHAM COOKS, R. Ambient desorption ionization mass spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 4, p. 284-290, 2008. ISSN 0165-9936.

VOGNA, D. et al. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. **Chemosphere**, v. 54, n. 4, p. 497-505, 2004. ISSN 0045-6535.

WANG, H. et al. Paper Spray for Direct Analysis of Complex Mixtures Using Mass Spectrometry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 5, p. 877-880, 2010. ISSN 1521-3773.

WANG, H. et al. Direct Analysis of Biological Tissue by Paper Spray Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 4, p. 1197-1201, 2011. ISSN 0003-2700.

WANG, N. et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 762-787, 2016. ISSN 2213-3437.

WEISSMAN, J. G. et al. High-resolution electron microscopy and image simulation of TT-, T-, and H-niobia and model silica-supported niobium surface oxides. **Chemistry of Materials**, v. 1, n. 2, p. 187-193, 1989. ISSN 0897-4756.

ZHAO, Y. et al. Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. **Nano Reviews**, v. 3, n. 1, p. 17631, 2012. ISSN 20005121.

ZHOU, T.; LIM, T.-T.; WU, X. Sonophotolytic degradation of azo dye reactive black 5 in an ultrasound/UV/ferric system and the roles of different organic ligands. **Water Research**, v. 45, n. 9, p. 2915-2924, 2011. ISSN 0043-1354.

CAPÍTULO 3

SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS TERNÁRIOS

TiO₂/SiO₂-B₂O₃: VERIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS

PROPRIEDADES INTERFACIAIS NA ATIVIDADE

FOTOCATALÍTICA E MONITORAMENTO DOS

PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO VIA

ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE ALTA

RESOLUÇÃO

Síntese de nanocompósitos ternários $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

Resumo

O Capítulo 3 aborda a síntese, caracterização e avaliação da capacidade fotocatalítica dos nanocompósitos ternários $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Para tanto, foram sintetizados nanocompósitos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ com diferentes concentrações de boro (razão molar boro/titânio igual à 0; 0,125; 0,25; 0,5; 1; 2 e 4,) e em diferentes temperaturas de calcinação (350, 450 e 550 °C). A atividade fotocatalítica do melhor material obtido foi então comparada com a atividade apresentada por dois tipos de TiO_2 comercialmente disponíveis: TiO_2 (99 % de anatásio) e TiO_2 P25 (80 % anatásio e 20 % rutilo). Como poluente protótipo foi utilizado o corante índigo carmim em solução aquosa. Os resultados demonstraram que o material com razão molar boro/titânio igual à 1 calcinado a 350 °C foi mais eficiente que os demais fotocatalisadores obtidos. Os testes controles demonstraram que este material foi também mais eficiente que o TiO_2 P25, apresentando 98 % de remoção após 90 min de exposição a lâmpadas fluorescentes.

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

3.1. Introdução

Nas últimas décadas, várias investigações foram dedicadas à melhoria do desempenho fotocatalítico do TiO₂ (Fujishima *et al.*, 2008; Henderson, 2011; Kumar e Devi, 2011). Entre estas estratégias pode-se destacar: acoplamento com outro semicondutor com menor *gap*, dopagem com metal ou não-metal, codopagem com dois ou mais íons diferentes, sensibilização da superfície por corantes orgânicos ou complexos metálicos, fluoração da superfície, deposição de metais nobres, entre outros (Kumar e Devi, 2011). Neste contexto, a incorporação de outros óxidos, tais como SiO₂, ZrO₂, WO₃, Al₂O₃, na estrutura do TiO₂ tem sido largamente estudada (Kim *et al.*, 2001; Calleja *et al.*, 2008; He *et al.*, 2010; Ide *et al.*, 2011; Bai *et al.*, 2015).

Os nanocompósitos formados por TiO₂-SiO₂ têm sido usados em diversas aplicações fotocatalíticas heterogêneas (Zhao *et al.*, 2012; Guo *et al.*, 2014). É bem conhecido que a adição de SiO₂ ao TiO₂ aumenta a Área Superficial Específica (ASE) do material modificado, melhorando assim a adsorção dos poluentes orgânicos (Gao e Wachs, 1999; Arun Kumar *et al.*, 2012). Machida *et al.* (1999) publicaram um trabalho, no qual verificaram que a presença de SiO₂ inibe o crescimento dos cristais de anatásio durante a calcinação do TiO₂, dificultando a transformação da fase anatásio em rutilo. Tal fato foi comprovado mais tarde por diversos trabalhos (Yu *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2004; Resende *et al.*, 2014). Huang *et al.* (2012) propuseram que a ligação Ti-O-Si é responsável por melhorar a estabilidade térmica do TiO₂ e suprimir a transformação de anatásio para rutilo.

Guan *et al.* (2003) mostraram que a adição de SiO₂ pode aumentar a acidez superficial dos compósitos TiO₂-SiO₂, o que aumenta o teor de hidroxila adsorvida na superfície destes compósitos. Esta propriedade seria induzida pela formação de unidades desprotonadas de TiO_x⁻ e/ou protonadas de SiO_x⁺ em interfaces granulares do TiO₂-SiO₂, ou seja, cargas elétricas localizadas presentes nestes compósitos. Segundo Fu *et al.* (1996), sítios ácidos superficiais podem não só aumentar a adsorção de HO⁻ mas, também, as armadilhas para os h⁺ fotogerados, pois os grupos HO⁻ reagem com os h⁺ fotogerados gerando espécies HO[•]. Deste modo, todos esses fatores podem levar a um aumento no número de sítios ativos e, também, da eficiência para a separação de

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

cargas fotogeradas, aumentando assim a atividade fotocatalítica, conforme comprovado por vários estudos (Anderson e Bard, 1995; Vohra *et al.*, 2005).

O B₂O₃ é outro óxido que foi incorporado na estrutura do TiO₂ para produzir materiais de alto desempenho. Assim, como o SiO₂, o B₂O₃ também melhora a estabilidade térmica do TiO₂ e suprime a transformação de anatásio para rutilo (Moon *et al.*, 1998). De acordo com Yin *et al.* (2011) a presença da fase B₂O₃ além de modificar as propriedades estruturais do TiO₂ também modifica suas propriedades ácido-base, aumentando os sítios ácidos em sua superfície. Yuan *et al.* (2011) e Shen *et al.* (2016) demonstraram que a fase B₂O₃ reduz a taxa de recombinação das cargas fotogeradas, pois a BC do B₂O₃ está cerca de 0,4 eV abaixo da BC do TiO₂. Dessa forma quando as duas fases estão acopladas, os elétrons da BC do TiO₂ são transferidos para a BC do B₂O₃. Assim, as cargas fotogeradas são separadas e a probabilidade de recombinação é reduzida (Lee *et al.*, 2016).

Zhu *et al.* (2011) sintetizaram B₂O₃/ZrO₂-TiO₂ e demonstraram que a fase B₂O₃ não só estabilizou a ASE, como também aumentou a acidez do compósito melhorando sua atividade fotocatalítica. Jung *et al.* (2004) prepararam óxidos ternários B₂O₃-SiO₂/TiO₂ via sol-gel. Eles relataram que a fotoatividade dos óxidos ternários contendo 2 e 5 % de boro foi superior ao P25 e que o boro foi parcialmente incorporado na estrutura do TiO₂ substituindo as ligações Ti-O-Si por Si-O-B. Segundo Jung *et al.* (2004), a melhora na atividade fotocatalítica dos óxidos ternários estudados teve relação com a ASE e com o teor de Ti³⁺ formados na estrutura. No entanto, a fase B₂O₃ (amorfa) formada não influenciou nessa propriedade.

Levando em conta todos os fatores discutidos, é possível que as interfaces B₂O₃-TiO₂-SiO₂ exerçam grande efeito na atividade fotocatalítica dos óxidos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃. No entanto, um trabalho que desenvolva este estudo ainda não foi realizado. Logo, os objetivos deste trabalho foram: sintetizar nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃ com propriedades fotocatalíticas melhoradas e estudar o papel das interfaces B₂O₃-TiO₂-SiO₂ na atividade fotocatalítica destes materiais. Para tanto, avaliamos a influência de duas variáveis-chave durante a preparação dos nanocompósitos: a concentração de boro e a temperatura de calcinação. Estes materiais foram sintetizados via sol-gel seguido de tratamento hidrotérmico e de calcinação.

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

É importante esclarecer que antes de dar início a este estudo univariado foi realizado um estudo preliminar objetivando otimizar a síntese e, com isso, produzir nanocompósitos com propriedades fotocatalíticas melhoradas. Para a realização desta otimização preliminar foi utilizado um planejamento de experimentos, pois sabe-se que essa é uma ferramenta muito útil, que utiliza análise estatística para obter informações experimentais (Olsen *et al.*, 2014). Com a utilização deste tipo de ferramenta é possível economizar tempo e recursos, além de se obter resultados com boa confiabilidade (Sun *et al.*, 2009).

Todos os nanocompósitos TiO₂/SiO₂-B₂O₃ sintetizados foram caracterizados e seu desempenho para a fotodegradação de um poluente protótipo (índigo carmim) foi avaliado. O índigo carmim foi escolhido como um poluente protótipo porque é um corante sintético amplamente utilizado na indústria. Além disso, é bastante nocivo para a vida aquática e muitas vezes usado como poluente modelo em estudos fotocatalíticos devido às suas características vantajosas, como facilidade de obtenção, baixo custo e fácil monitoramento de degradação por espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV-Vis). A atividade fotocatalítica do melhor material obtido foi então comparada com a atividade apresentada por dois tipos de TiO₂ comercialmente disponíveis: TiO₂ (99 % de anatásio) e TiO₂ P25 (80 % anatásio e 20 % de rutilo).

3.2. Materiais e métodos

3.2.1. Planejamento de experimentos

O planejamento fatorial fracionário foi utilizado para simplificar o número de experimentos em virtude do elevado número de variáveis estudadas, um total de sete. As variáveis selecionadas foram estudadas em dois níveis com triplicata no ponto central, conforme mostrado na Tabela 3.1. Para estudar estas 7 variáveis (fatores) foi utilizado um planejamento fatorial com 1/8 de fração, ou seja, 2⁷⁻³, realizando 16 experimentos fatoriais e 3 experimentos (triplicata) no ponto central, num total de 19 experimentos.

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

Tabela 3.1. Variáveis estudadas no planejamento fatorial fracionário.

Variáveis	Nível inferior (-)	Ponto central (0)	Nível superior (+)
Tempo de agitação do H₃BO₃ com o TiO₂ (min)	30	60	90
Tempo de hidrólise do SiO₂ (min)	30	60	90
Razão molar SiO₂/TiO₂	0,1	0,55	1
Razão molar H₃BO₃/TiO₂	0,1	0,55	1
Temperatura no reator hidrotermal (°C)	70	90	110
Tempo no reator hidrotermal (h)	6	10	14
Tempo de agitação do TiO₂ com o SiO₂ (min)	30	60	90

3.2.2. Síntese

Para preparar as soluções foi utilizada água ultrapura da Millipore Corporation (Billerica, Massachusetts, EUA). O copolímero tribloco Pluronic F127 [(EO)₁₀₆(PO)₇₀(EO)₁₀₆, M=12600] foi utilizado como agente direcionador de estrutura. O tetraisopropóxido de titânio IV (TIP), o tetraortossilicato (TEOS) e o ácido bórico (H₃BO₃) foram utilizados como precursores para TiO₂, SiO₂ e boro, respectivamente. O ácido sulfúrico (H₂SO₄) e a pentano-2,4-diona (acac) foram utilizados como agentes acidificantes e complexantes, respectivamente. O corante índigo carmim foi utilizado como poluente protótipo. Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Saint Louis, Missouri, EUA) e utilizados como recebidos, sem tratamento adicional. Para realizar os testes fotocatalíticos comparativos, avaliaram-se os seguintes materiais comerciais: TiO₂ (99% de anatásio) da Sigma-Aldrich e TiO₂ P25 (80 % anatásio e 20 % rutilo) da Evonik (Essen, Rênia do Norte-Vestfália, Alemanha).

Inicialmente, dissolveu-se 1,64 g do copolímero F127 em 100,00 mL de água ultrapura (a 40 °C) contendo H₂SO₄ suficiente para manter o pH a aproximadamente 0,65. Após a dissolução completa do copolímero, adicionou-se 4,10 mmol de TEOS a esta solução, que foi mantida sob agitação constante. Na sequência, 41,40 mmol de TIP misturados previamente a 41,40 mmol de acac foram adicionados sob forte agitação a esta solução. A solução final foi deixada em repouso a 55° C por 2 h. Ao final deste

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

tempo, foi obtida uma suspensão coloidal de cor amarelo-claro. Para envelhecimento da suspensão preparada foi realizado o tratamento hidrotermal a 110 °C durante 6 h. As partículas do nanocompósito TiO₂-SiO₂ obtidas foram filtradas e lavadas com água ultrapura e em seguida secas em estufa a 60° C por 12 h.

Para obter os nanocompósitos de TiO₂/SiO₂-B₂O₃, as partículas de TiO₂/SiO₂ foram maceradas manualmente com diferentes quantidades de H₃BO₃ e calcinadas a diferentes temperaturas durante 2h a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. A nomenclatura para os materiais sintetizados foi B_{x-y}, em que x é a razão molar B/Ti (R_B) e y é a temperatura de calcinação. Portanto, os fotocatalisadores calcinados a 450 °C, B₀₋₄₅₀, B_{0,125-450}, B_{0,25-450}, B_{0,5-450}, B₁₋₄₅₀, B₂₋₄₅₀ e B₄₋₄₅₀, foram preparados usando R_B igual à 0; 0,125; 0,25; 0,5; 1; 2 e 4, respectivamente. Por outro lado, os fotocatalisadores B₁₋₃₅₀, B₁₋₄₅₀ e B₁₋₅₅₀ foram preparados usando R_B = 1 e temperaturas de calcinação de 350, 450 e 550 °C, respectivamente. A razão molar SiO₂/TiO₂ manteve-se constante em 0,1. Os TiO₂ comerciais foram denominados Anatásio (TiO₂ 99 % de anatásio) e P25 (TiO₂ 80 % anatásio e 20 % rutilo).

3.2.3. Caracterização

Os testes de sorção de nitrogênio foram realizados em um aparelho Autosorb-1C da Quantachrome (Boynton Beach, Flórida, EUA). As amostras utilizadas nestas análises foram previamente desgaseificadas a 130° C por 48 h sob vácuo. A ASE e a distribuição de tamanho de poros foram avaliadas pelos métodos BET (Brunauer, Emmett e Teller) e NLDFT (*Non-Local Density Functional Theory*), respectivamente. As análises de Difração de Raios X (DRX) foram efetuadas num difratômetro PW17-10 da Philips-PANalytical (Almelo, Overijssel, Países Baixos), utilizando radiação Cu K α e operando a 40 kV e 40 mA. Os difratogramas foram coletados em uma faixa de 10-90° (2 θ), usando uma velocidade de varredura de 0,06° .min⁻¹. A identificação das fases cristalinas foi realizada utilizando os números de arquivo JCPDS (*The Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) 21-1272 e 30-0199 para anatásio e sassolita (H₃BO₃), respectivamente. O tamanho do cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer e considerando o pico de DRX a 25,3° (2 θ) para o anatásio. Os espectros de reflectância difusa (*Diffuse Reflectance Spectroscopy* - DRS) foram obtidos em um espectrofotômetro ultravioleta-visível-infravermelho próximo (*Ultraviolet-Visible-Near*

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

Infrared Spectrophotometry -UV-Vis-NIR) modelo U-3501 da Hitachi (Tóquio, Tóquio, Japão) com acessório de reflectância difusa equipado com esfera de integração. Como material de referência e para diluição das amostras foi utilizado BaSO₄ da Sigma-Aldrich. Os valores de *gap* foram calculados usando a função de Kubelka-Munk. Para a realização da análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* - FTIR) as amostras foram preparadas na forma de pastilhas com KBr e examinadas em um espectrômetro FTIR/FIR modelo frontier da Perkin-Elmer (Waltham, Massachusetts, EUA). Os espectros foram medidos na faixa de 4000 cm⁻¹ a 350 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 128 varreduras. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (*Field Emission Gun* - FEG) com sistema de nanofabricação (*Focused Ion Beam* - FIB) - Quanta FEG 3D da FEI Company (Hillsboro, Oregon, EUA). As amostras foram recobertas com uma camada de carbono de cerca de 5 nm de espessura antes das análises utilizando um sistema de deposição de película a alto vácuo SCD500 da Leica (Wetzlar, Hessen, Alemanha).

3.2.4. Testes fotocatalíticos

As atividades fotocatalíticas dos nanocompósitos TiO₂/SiO₂-B₂O₃ foram estimadas medindo a remoção do corante índigo carmim em uma suspensão aquosa. Os testes de degradação foram precedidos por testes de adsorção na ausência de luz por 120 min. O equilíbrio de adsorção-dessorção foi estabelecido após 30 minutos de agitação na ausência de iluminação. Testes de fotólise, hidrólise e utilizando B₂O₃ como fotocatalisador também foram realizados como controle. Estes testes foram realizados da mesma forma que os testes fotocatalíticos descritos abaixo, sendo que a fotólise foi realizada na ausência de fotocatalisador, a hidrólise na ausência de luz e fotocatalisador e no teste com o B₂O₃ o fotocatalisador foi substituído por este óxido. Todos os testes fotocatalíticos foram realizados em triplicata para avaliar sua reprodutibilidade. O reator utilizado para os testes fotocatalíticos consistiu em uma caixa de madeira revestida internamente com papel alumínio. As dimensões do reator foram de 55 cm de altura, 85 cm de comprimento e 30 cm de profundidade (Figura 3.1). No interior do reator foram colocados três agitadores magnéticos modelo RH Basic 1 da IKA (Wilmington,

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

Delaware, EUA). A velocidade de agitação utilizada foi mantida constante em torno de 500 rpm.

Em uma reação típica, foram adicionados 30,00 mg do nanocompósito ternário a 250,00 mL de solução de índigo carmim (10,00 mg.L⁻¹). Esta suspensão foi mantida sob agitação magnética constante e submetida à radiação emitida por três lâmpadas fluorescentes comerciais com potência de 32 W cada, modelo TKS 32-1 NJY da Taschibra (Indaial, Santa Catarina, Brasil). As fórmulas estrutural e molecular do corante índigo carmim, o espectro de absorção do corante índigo carmim e o espectro de emissão das lâmpadas utilizadas estão apresentados na Figura 3.2. Os dados apresentados na Figura 3.2c foram fornecidos pelo fabricante. Como observado, a faixa de emissão da lâmpada vai de 300 a 720 nm, aproximadamente, apresentando dois máximos de emissão entre 550 e 650 nm. Todos os testes foram realizados na temperatura interna do reator, as lâmpadas foram ligadas com antecedência de 12h para que se atingisse o equilíbrio térmico na faixa de 40 - 45 °C.

Alíquotas de 5,00 mL foram recolhidas nos seguintes tempos: 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min. As alíquotas foram centrifugadas a 4000 rpm durante 10 min em uma centrífuga modelo Centribio 80-2B da Equipar (Curitiba, Paraná, Brasil). O sobrenadante foi recolhido e filtrado através de uma unidade de filtro descartável para seringas da Millipore Corporation. O filtro era composto por PVDF (*Polyvinylidene Fluoride*) e apresentava diâmetro de poros de 0,45 µm. A concentração de índigo carmim em cada alíquota foi estimada usando um espectrofotômetro Ultravioleta-Visível (UV-Vis) modelo Cary 50 Conc da Agilent Technologies (Santa Clara, Califórnia, EUA) trabalhando a 610 nm ($\lambda_{\text{máx}}$ para o índigo carmim), Figura 3.2b. Espectros UV-Vis de varredura completa (de 300 nm a 700 nm) também foram registrados para algumas amostras. A constante cinética aparente (k_{ap}) e o respectivo coeficiente de determinação (R^2) para cada material foram calculados durante os primeiros 60 minutos de reação e considerando um modelo de pseudo-primeira ordem. O pH da solução, monitorado por um medidor de pH modelo HI98128 da HANNA (Barueri, São Paulo, Brasil), manteve-se em torno de 4,50 durante todo o experimento.

As estruturas químicas dos subprodutos foram propostas com base nos dados obtidos através de análises de inserção direta via espectrometria de massas de alta

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

resolução com ionização *electrospray* (*Electrospray Ionization High-Resolution Mass Spectrometry* - ESI-HRMS). As análises foram realizadas em um sistema de espectrometria de massas híbrido contendo analisadores do tipo *Ion Trap* (IT) e *Time of Flight* (TOF) em sequência (*Ion Trap/Time of Flight Mass Spectrometry* - MS-IT-TOF) da Shimadzu Corporation (Quioto, Quioto, Japão). Este sistema confere alta sensibilidade e resolução na obtenção de espectros. Para realização das análises, a fonte de ionização *electrospray* (*Electrospray Ionization* - ESI) foi operada no modo positivo e negativo simultaneamente, com fluxo de gás de nebulização (N₂) constante a 1,50 L.min⁻¹. A interface e o CDL (*Curved Dissolvation Line*) foram operadas a uma temperatura constante de 200 °C. Foi registrada uma faixa de razão massa/carga (*m/z*) de 100-500 para cada alíquota. As amostras (10,00 µL) foram introduzidas diretamente na fonte ESI por meio do amostrador automático do HPLC modelo SIL 20AC da Shimadzu Corporation. A aquisição e o processamento de dados obtidos via MS foram feitos usando o pacote de software LabSolutions LCMS da Shimadzu Corporation. A capacidade de mineralização foi estimada de acordo com o método de oxigênio consumido, que faz uso de permanganato de potássio para oxidar o material orgânico em solução. Uma descrição detalhada sobre este procedimento é fornecida na norma NBR 10739/1989 (ABNT, 1989). Os métodos de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT) não puderam ser aplicados aqui devido às baixas concentrações de índigo carmim empregadas.

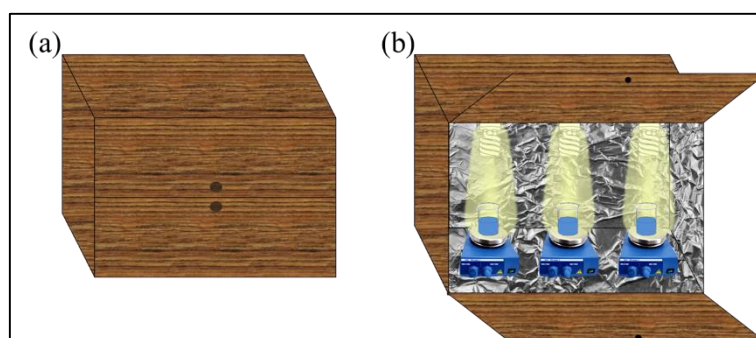


Figura 3.1. Reator utilizado para os testes fotocatalíticos: fechado (a) e aberto (b).

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

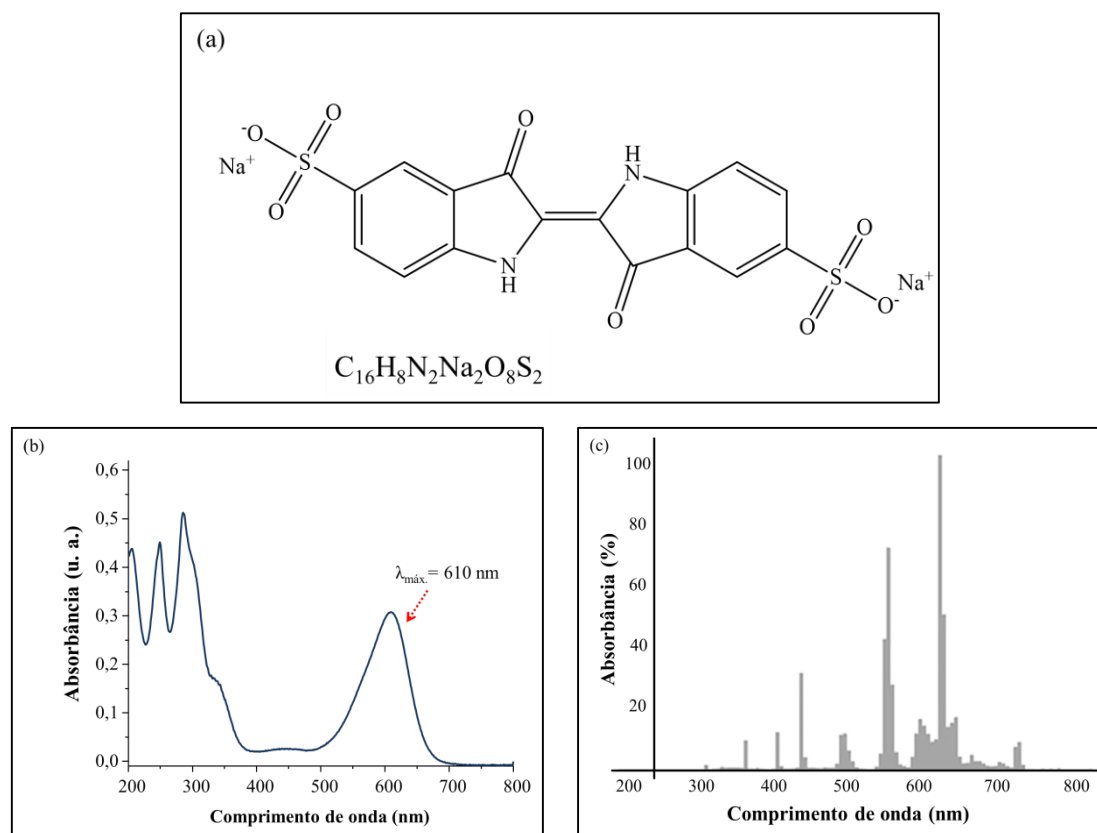


Figura 3.2. Fórmulas estrutural e molecular do corante índigo carmim (a). Espectro de absorção do corante índigo carmim (b) e espectro de emissão típico para a lâmpada fluorescente utilizada nos testes fotocatalíticos (c).

3.3. Resultados e discussões

3.3.1. Planejamento de experimentos

Como já mencionado, inicialmente foi realizado um planejamento de experimentos visando otimizar os parâmetros de síntese e dessa forma obter materiais com propriedades fotocatalíticas melhoradas. Assim, todos os fotocatalisadores obtidos foram testados na degradação do corante índigo carmim. E com base na eficiência de remoção do corante as variáveis que se mostraram significativas foram: razão molar SiO₂/TiO₂ (nível inferior) e temperatura no reator hidrotermal (nível superior). Portanto, manteve-se estes valores otimizados: razão molar SiO₂/TiO₂ igual a 0,10 e temperatura no reator hidrotermal igual a 110 °C. As demais variáveis não apresentaram efeitos significativos dentro do domínio experimental avaliado. Portanto, as variáveis que

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

apresentaram relação com o tempo foram mantidas em seu nível inferior objetivando acelerar o processo de síntese.

É importante destacar que neste método de síntese, o H₃BO₃ foi adicionado ao TIP durante a etapa de hidrólise e, portanto, a síntese se deu por um processo sol-gel seguido de tratamento hidrotermal. Provavelmente esta forma de incorporar B₂O₃ ao nanocompósito TiO₂/SiO₂ não foi eficiente ou as condições utilizadas não foram favoráveis. Por isso, a razão molar H₃BO₃/TiO₂ não se apresentou significativa. Então, o processo de síntese otimizado pelo planejamento de experimentos foi mantido para obtenção do nanocompósito TiO₂/SiO₂ (conforme descrito no subitem 3.2.2). Contudo, o H₃BO₃ passou a ser adicionado ao nanocompósito TiO₂/SiO₂ obtido após o tratamento hidrotermal e secagem. Para tanto utilizou-se síntese no estado sólido e as variáveis concentração de boro e temperatura de calcinação foram estudadas univariadamente.

3.3.2. Razão molar B/Ti (R_B)

A Figura 3.3 mostra os difratogramas de raios x obtidos para os materiais produzidos a 450 °C, isto é, B₀₋₄₅₀, B_{0,125-450}, B_{0,25-450}, B_{0,5-450}, B₁₋₄₅₀, B₂₋₄₅₀, B₄₋₄₅₀. Como observado, todas os fotocatalisadores apresentaram anatásio como fase cristalina do TiO₂, não foram encontrados picos associados com as fases bruquita ou rutilo. Os picos a 14,58 e 27,94 ° (2θ) confirmam a formação da fase cristalina sassolita (B₂O₃) nos materiais contendo boro (Al-Rashdi *et al.*, 2012).

A Tabela 3.2 mostra as propriedades físico-químicas dos materiais sintetizados e comerciais. Em comparação ao B₀₋₄₅₀, os nanocompósitos TiO₂/SiO₂-B₂O₃, isto é, B_{0,125-450}, B_{0,25-450}, B_{0,5-450}, B₁₋₄₅₀, B₂₋₄₅₀, e B₄₋₄₅₀, não exibiram variações significativas no tamanho do cristalito. É provável que a presença de SiO₂ e a formação da fase B₂O₃ tenham obstruído a nucleação das nanopartículas de anatásio, permitindo apenas um aumento sutil no tamanho médio do cristalito.

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

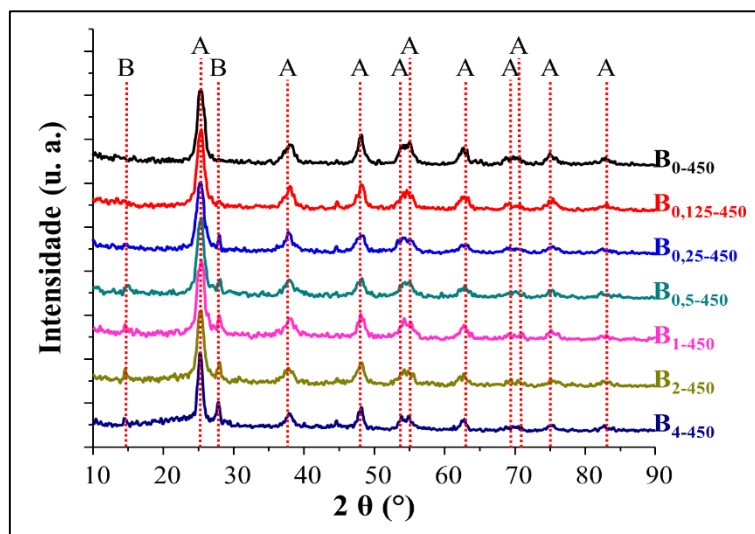


Figura 3.3. Difratomogramas de raios x obtidos para os fotocatalisadores: B₀₋₄₅₀, B_{0,125-450}, B_{0,25-450}, B_{0,5-450}, B₁₋₄₅₀, B₂₋₄₅₀ e B₄₋₄₅₀. As letras ‘A’ e ‘B’ indicam picos atribuídos à fase cristalina anatásio e sassolita (B₂O₃), respectivamente.

Conforme observado na Tabela 3.2, os valores de *gap* oscilaram entre 3,32 e 3,29 eV para os materiais com diferentes R_B (B₀₋₄₅₀ a B₄₋₄₅₀). Isto indica que a incorporação de B₂O₃ também não teve influência significativa sobre este parâmetro. Os dados exibidos na Tabela 3.2 para os materiais com diferentes valores de R_B (B₀₋₄₅₀ a B₄₋₄₅₀) também indicam que um aumento na R_B causou uma diminuição da ASE e no tamanho médio de poros. Isso ocorre porque a fase B₂O₃ depositada na superfície do nanocompósito bloqueia os poros do material levando à redução nos valores de ambos os parâmetros. Estes dados são confirmados pelas isotermas de sorção de nitrogênio (Figura 3.4). Os fotocatalisadores com R_B variando de 0 a 1 apresentaram isotermas típicas de materiais mesoporosos, enquanto os fotocatalisadores com R_B 2 e 4 apresentaram isotermas características de sólidos macro ou não porosos (Sing, 1982).

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

Tabela 3.2. Propriedades físico-químicas dos materiais sintetizados (B₀₋₄₅₀, B_{0,125-450}, B_{0,25-450}, B_{0,5-450}, B₁₋₄₅₀, B₂₋₄₅₀, B₄₋₄₅₀, B₁₋₃₅₀ e B₁₋₅₅₀) e comerciais (TiO₂-anatásio e TiO₂-P25).

Amostra	ASE (m ² .g ⁻¹)	Tamanho médio de poros (nm)	Volume de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Tamanho médio de cristalito (nm) ^b	Gap (eV)	k _{ap} (min ⁻¹)	R ²
B₀₋₄₅₀	159	5,90	0,2065	14	3,32	0,0027	0,9934
B_{0,125-450}	116	5,90	0,1736	14	3,31	0,0059	0,9998
B_{0,25-450}	106	5,30	0,1642	14	3,30	0,0088	0,9859
B_{0,5-450}	57	5,30	0,0984	14	3,32	0,0107	0,9900
B₁₋₄₅₀	9	5,30	0,0182	15	3,31	0,0164	0,9901
B₂₋₄₅₀	1	4,18	0,0020	15	3,31	0,0093	0,9898
B₄₋₄₅₀	1	1,69	0,0012	18	3,29	0,0030	0,9863
B₁₋₃₅₀	8	5,90	0,0105	12	3,30	0,0227	0,9916
B₁₋₅₅₀	7	6,81	0,0158	24	3,29	0,0042	0,9935
Hidrólise	-	-	-	-	-	0,0000008	0,9949
Fotólise	-	-	-	-	-	0,0003	0,9866
B₂O₃	-	-	-	-	-	0,0001	0,9898
TiO₂-anatásio	11 ^a	-	-	68 ^a	3,29	0,0049	0,9975
TiO₂-P25	50 ± 15 ^a	-	-	21 ^a	3,29	0,0113	0,9929

^a Dados fornecidos pelo fabricante. ^b Calculado utilizando a equação de Scherrer e considerando o pico de DRX a 25,3° (20) para o anatásio.

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

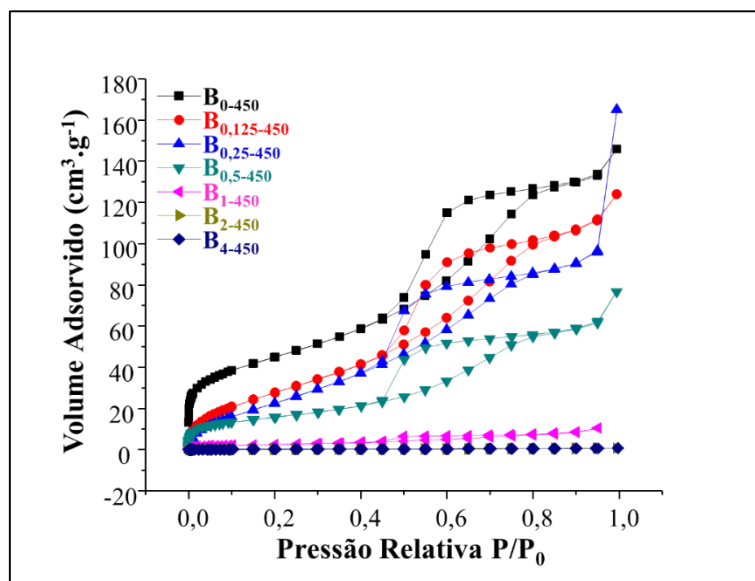


Figura 3.4. Isotermas de sorção de nitrogênio obtidas para os fotocatalisadores: B₀₋₄₅₀, B_{0,125-450}, B_{0,25-450}, B_{0,5-450}, B₁₋₄₅₀, B₂₋₄₅₀ e B₄₋₄₅₀.

A Figura 3.5 mostra os espectros de FTIR para os materiais B₀₋₄₅₀, B_{0,125-450}, B_{0,25-450}, B₁₋₄₅₀ e B₄₋₄₅₀. As bandas em 3400 e 1630 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações da água adsorvida à superfície e aos estiramentos do grupo O-H (Wang *et al.*, 2014). A banda em aproximadamente 3220 cm⁻¹ pode ser atribuída a vibrações da ligação B-O (Wang *et al.*, 2014). A intensidade dessa banda aumenta ao aumentar a R_B. As bandas em 1440 cm⁻¹ e 1200 cm⁻¹ estão associadas à ligação B-O em anéis boroxol (Chen *et al.*, 2006; Jeong *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2014). Em 1125 e 1050 cm⁻¹ ocorrem vibrações Si-O-Si (Jung *et al.*, 2004; Arun Kumar *et al.*, 2012). A banda larga entre 900 e 400 cm⁻¹ está associada aos modos vibracionais Ti-O do TiO₂ (Arun Kumar *et al.*, 2012; Jeong *et al.*, 2014). Finalmente, o aumento de R_B causa o aparecimento de bandas entre 810 e 540 cm⁻¹ (deformação B-O) e 644 cm⁻¹ (estiramento B-B) (Tsou e Kowbel, 1996). O aparecimento dessas bandas diminui a intensidade da banda relacionada as vibrações Ti-O, o que indica a formação de uma camada espessa de B₂O₃ depositada sobre as partículas dos nanocompósitos TiO₂/SiO₂.

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

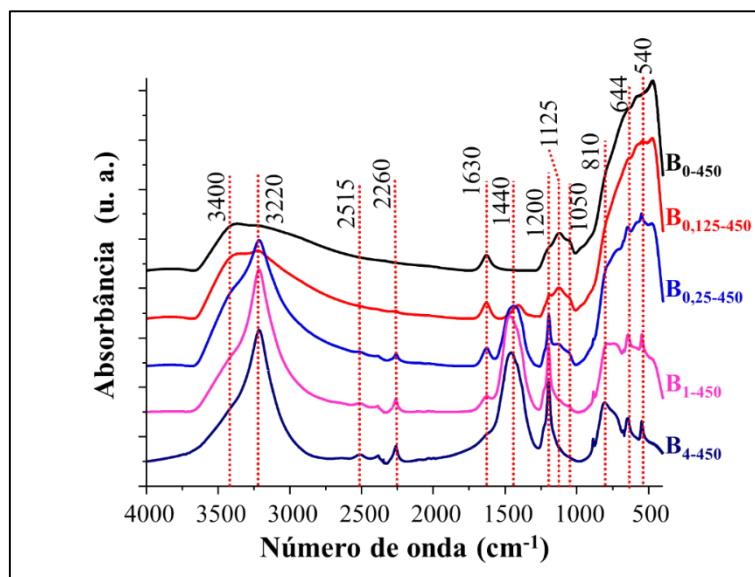


Figura 3.5. Espectros de FTIR para os fotocatalisadores: B₀₋₄₅₀, B_{0,125-450}, B_{0,25-450}, B₁₋₄₅₀ e B₄₋₄₅₀.

A Figura 3.6 apresenta as micrografias típicas para os fotocatalisadores obtidos neste trabalho. Nota-se claramente a mudança na morfologia das partículas com o aumento da R_B. Devido à forma de incorporação do boro (síntese no estado sólido), as partículas apresentaram-se bastante heterogêneas com tamanhos e formas variadas. Ainda, o H₃BO₃ provavelmente se fundiu na superfície das partículas do nanocompósito, levando a aglomeração destas partículas e ao fechamento de poros. Tal fato também contribuiu para a diminuição da ASE.

Síntese de nanocompósitos ternários $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

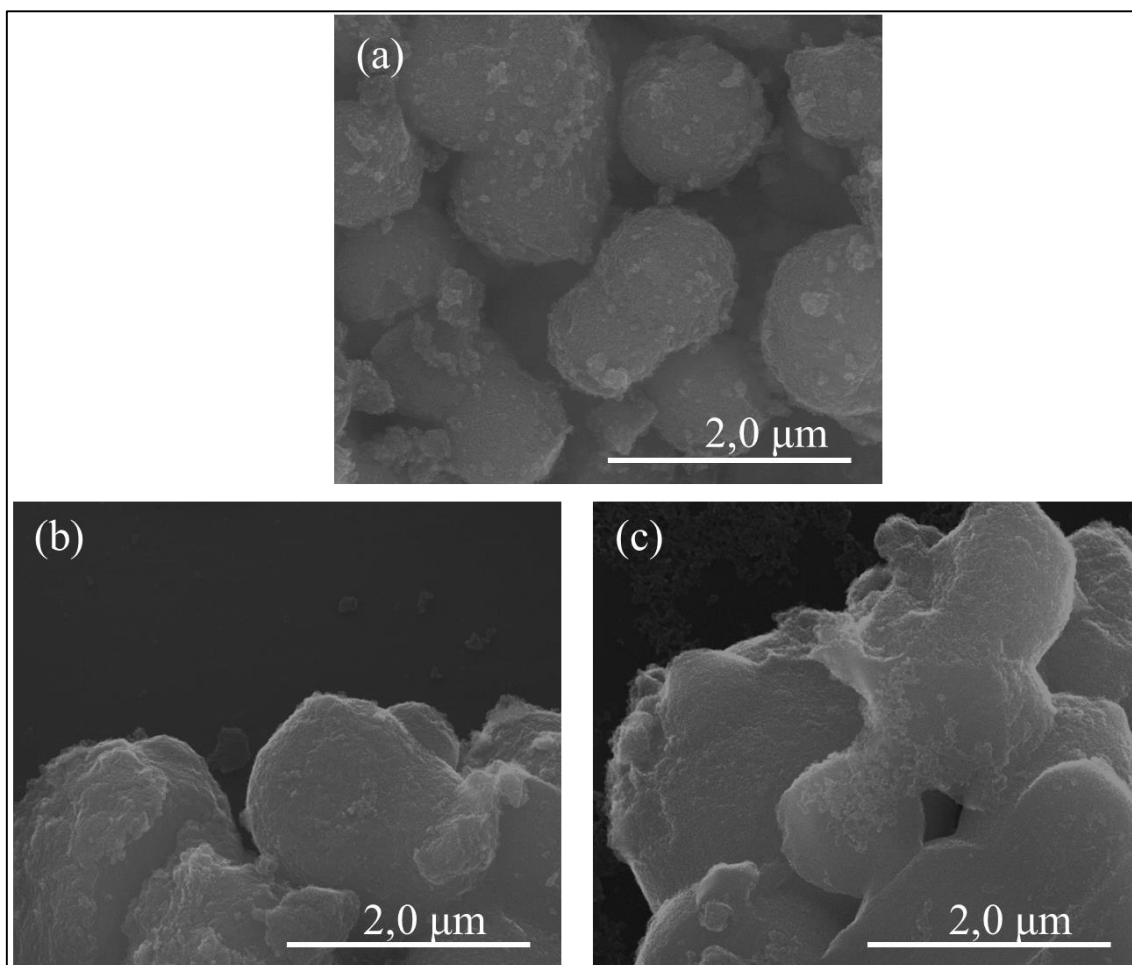


Figura 3.6. Micrografias obtidas por MEV para os fotocatalisadores: B₀₋₄₅₀ (a), B₁₋₄₅₀ (b) e B₄₋₄₅₀ (c).

A Figura 3.7 mostra os resultados dos testes das atividades fotocatalíticas dos materiais $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ calcinados a 450 °C com diferentes valores de R_B . Os valores de k_{ap} e R^2 de cada material são mostrados na Tabela 3.2. É possível notar que o equilíbrio adsorção-dessorção foi alcançado após 30 min. Considerando o tempo de 120 min, é possível observar que os fotocatalisadores B_{0,5-450}, B₁₋₄₅₀ e B₂₋₄₅₀ foram os mais eficientes e apresentaram a mesma capacidade de remoção. No entanto ao avaliar a cinética de degradação (Tabela 3.2) nota-se que houve um aumento com R_B até atingir um máximo em $R_B = 1$ (B₁₋₄₅₀). Levando em consideração que este fotocatalisador não tem a ASE mais alta (Tabela 3.2), esses resultados indicam que a presença de uma fase B_2O_3 interfacial é essencial para produzir materiais com atividades fotocatalíticas aprimoradas. Para o fotocatalisador B₁₋₄₅₀, a camada de B_2O_3 depositada na superfície

Síntese de nanocompósitos ternários $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

das nanopartículas faz parte de uma interface com os outros dois óxidos e ajuda a melhorar a atividade fotocatalítica devido à formação de armadilhas para as cargas fotogeradas (Dozzi e Selli, 2013). No entanto, para os fotocatalisadores com $R_B > 1$ (B_{2-450} e B_{4-450}), ocorre um aumento no número de armadilhas e estas passam a atuar como centros de recombinação de carga fotogeradas, o que desfavorece o processo fotocatalítico (Chen *et al.*, 2006). Além disso, para estes fotocatalisadores (B_{2-450} e B_{4-450}), a camada B_2O_3 mais espessa dificulta a penetração da radiação até a superfície do TiO_2 (Jung *et al.*, 2004). Por apresentar maior atividade fotocatalítica, o material B_{1-450} ($R_B=1$) foi, portanto, escolhida para dar continuidade aos testes.

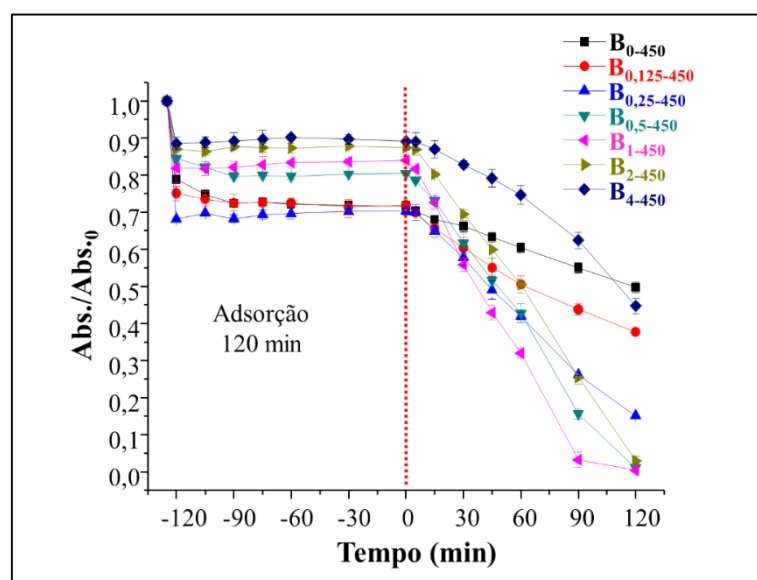


Figura 3.7. Variação da concentração do corante índigo carmim, em solução aquosa, em função do tempo para os sistemas: B_{0-450} , $B_{0,125-450}$, $B_{0,25-450}$, $B_{0,5-450}$, B_{1-450} , B_{2-450} e B_{4-450} . Dados obtidos por espectrofotometria UV-Vis.

3.3.3. Efeito da temperatura de calcinação

A Figura 3.8 mostra os difratogramas de raios x registrados para os fotocatalisadores B_{1-350} , B_{1-450} e B_{1-550} . À medida que a temperatura de calcinação aumenta, os picos se tornam mais intensos e estreitos indicando o aumento da cristalinidade, o que pode ser confirmado pelo aumento do tamanho médio do cristalito (Tabela 3.2). Além disso, a fase rutilo não é detectada, mesmo a $550\text{ }^\circ\text{C}$, corroborando a

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

suposição anterior de que as fases SiO₂ e B₂O₃ podem suprimir a difusão entre as partículas de anatásio, assim, limitando a transformação de anatásio a rutilo.

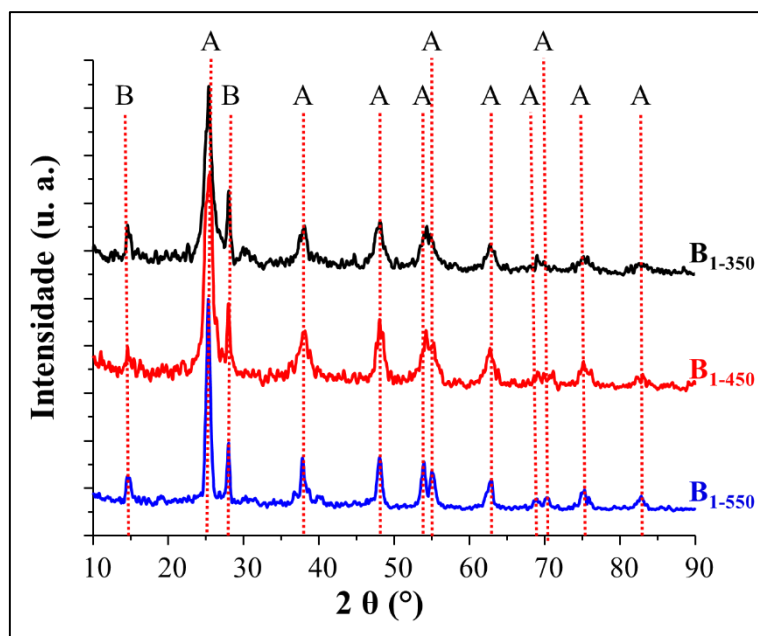


Figura 3. 8. Difratomogramas de raios x obtidos para os fotocatalisadores B₁₋₃₅₀, B₁₋₄₅₀ e B₁₋₅₅₀. As letras ‘A’ e ‘B’ indicam picos atribuídos à fase cristalina anatásio e sassolita (B₂O₃), respectivamente.

Através dos dados fornecidos na Tabela 3.2, verificou-se que a temperatura de calcinação não mostrou efeitos evidentes no valor do *gap*. Os fotocatalisadores B₁₋₃₅₀ e B₁₋₅₅₀ apresentaram maior tamanho médio de poro e uma ASE mais baixa do que o B₁₋₄₅₀. Assim, a calcinação a 350 °C provavelmente não foi suficiente para remover os resíduos orgânicos que podem bloquear os poros menores e, por isso, produziu um material com um tamanho médio de poro mais alto e uma ASE menor. Em temperaturas mais altas (550 °C), no entanto, a formação de partículas maiores resulta no fechamento dos poros menores, levando assim a um aumento do tamanho médio de poros e a uma redução da ASE. Para as três temperaturas de calcinação o perfil de isotermas foi característico de sólidos mesoporosos (Sing, 1982).

Na Figura 3.9 são mostrados os espectros de FTIR dos fotocatalisadores B₁₋₃₅₀, B₁₋₄₅₀ e B₁₋₅₅₀. Como pode ser observado, tais fotocatalisadores apresentaram o mesmo

Síntese de nanocompósitos ternários $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

perfil. A única alteração perceptível foi a perda de água, com a respectiva diminuição das bandas em torno de 3400 e 1630 cm^{-1} (Wang *et al.*, 2014), a medida que se aumenta a temperatura. Isto mostra que a variação de temperatura não causou alterações químicas nestes fotocatalisadores.

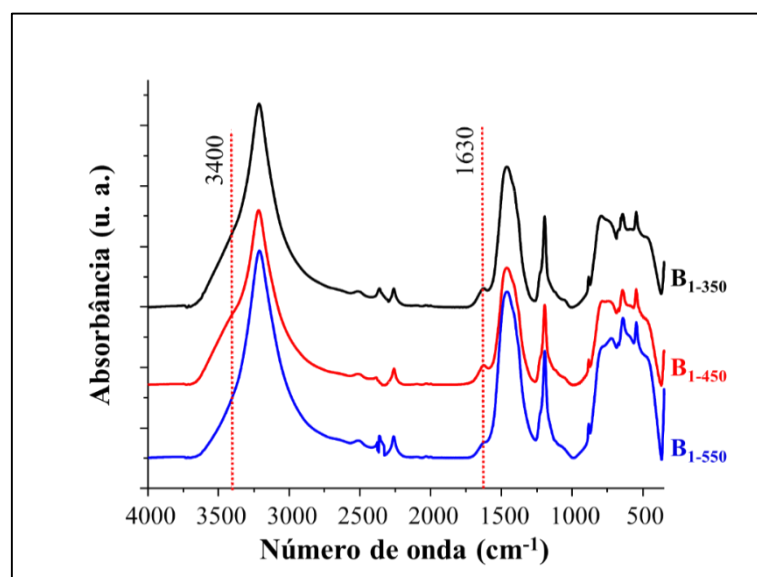


Figura 3.9. Espectros de FTIR para os fotocatalisadores: B₁₋₃₅₀, B₁₋₄₅₀ e B₁₋₅₅₀.

Os resultados obtidos para as atividades fotocatalíticas dos materiais B₁₋₃₅₀, B₁₋₄₅₀ e B₁₋₅₅₀ são exibidos na Tabela 3.2 (k_{ap} e R^2) e na Figura 3.10. Estes dados indicam que temperaturas de calcinação maiores causam uma diminuição na capacidade de remoção do corante índigo carmim. Após 90 min, os fotocatalisador B₁₋₃₅₀ e B₁₋₄₅₀ apresentaram eficiência de degradação de quase 100 %, enquanto o fotocatalisador B₁₋₅₅₀ apresentou degradação de aproximadamente 40 %. Temperaturas mais altas aumentam o tamanho médio do cristalito, o que aumenta não apenas a distância que as cargas fotogeradas devem percorrer para atingir a superfície, mas também a probabilidade de recombinação dessas cargas (Ang *et al.*, 2009). Além disso, é possível que o aumento da temperatura tenha alterado as características superficiais do fotocatalisador e desfavorecido o processo de adsorção.

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

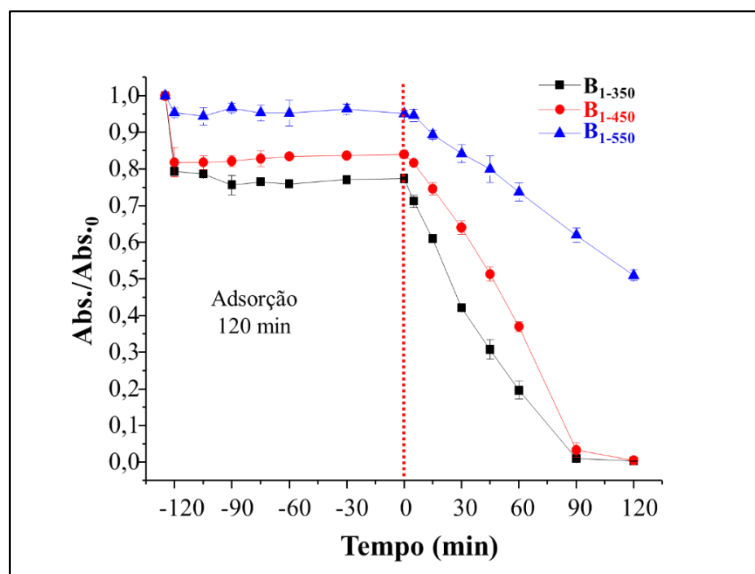


Figura 3.10. Variação da concentração do corante índigo carmim, em solução aquosa, em função do tempo para os sistemas: B₁₋₃₅₀, B₁₋₄₅₀ e B₁₋₅₅₀. Dados obtidos por espectrofotometria UV-Vis.

A Figura 3.11 apresenta os espectros de absorção de varredura completa (de 200 a 800 nm) para as alíquotas coletadas do sistema contendo o fotocatalisador B₁₋₃₅₀. Como observado, os espectros não indicam formação de subprodutos que absorvam na região do visível. Portanto, a absorbância a 610 nm (o $\lambda_{\text{máx.}}$ do índigo carmim) foi uma medida confiável para determinar a concentração restante do corante em solução, mas não para a formação dos subprodutos de degradação.

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

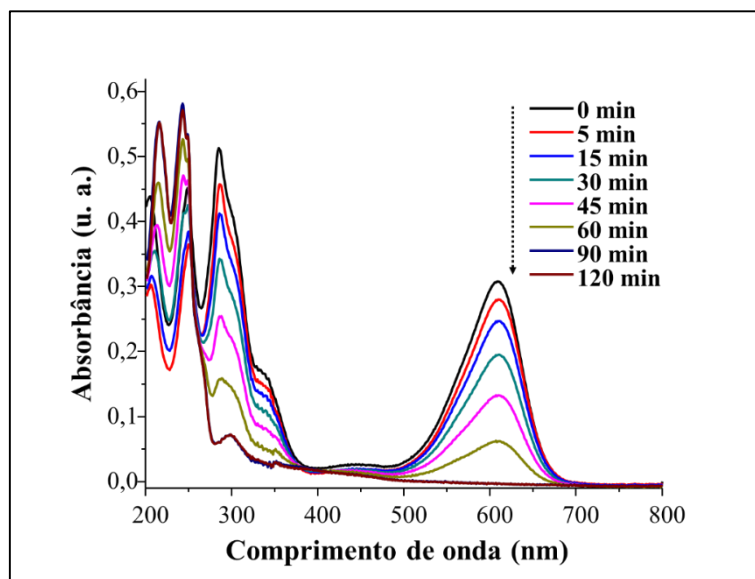


Figura 3.11. Espectros de absorção típicos para cada tempo de coleta de alíquotas do sistema contendo B₁₋₃₅₀ em solução aquosa de índigo carmim.

A Figura 3.12 mostra os espectros de massas (obtidos no modo negativo) típicos para as alíquotas coletadas nos tempos 0 e 120 min para os três sistemas fotocatalíticos (B₁₋₃₅₀, B₁₋₄₅₀ e B₁₋₅₅₀). Nota-se que os espectros de massas para esses sistemas fotocatalíticos mostraram o mesmo perfil, sendo a única diferença a intensidade relativa de cada íon. No espectro de massas das alíquotas iniciais, os seguintes íons, que se referem ao índigo carmim são claramente observados (Tabela 3.3 e Figura 3.12): m/z 209,9863 (índigo carmim duplamente desprotonado: $[\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2]^{2-}$ ou $[\text{IC}]^{2-}$) e m/z 442,9626 (índigo carmim mono-desprotonado: $[\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{NaO}_8\text{S}_2]^-$ ou $[\text{IC} + \text{H}]^-$).

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

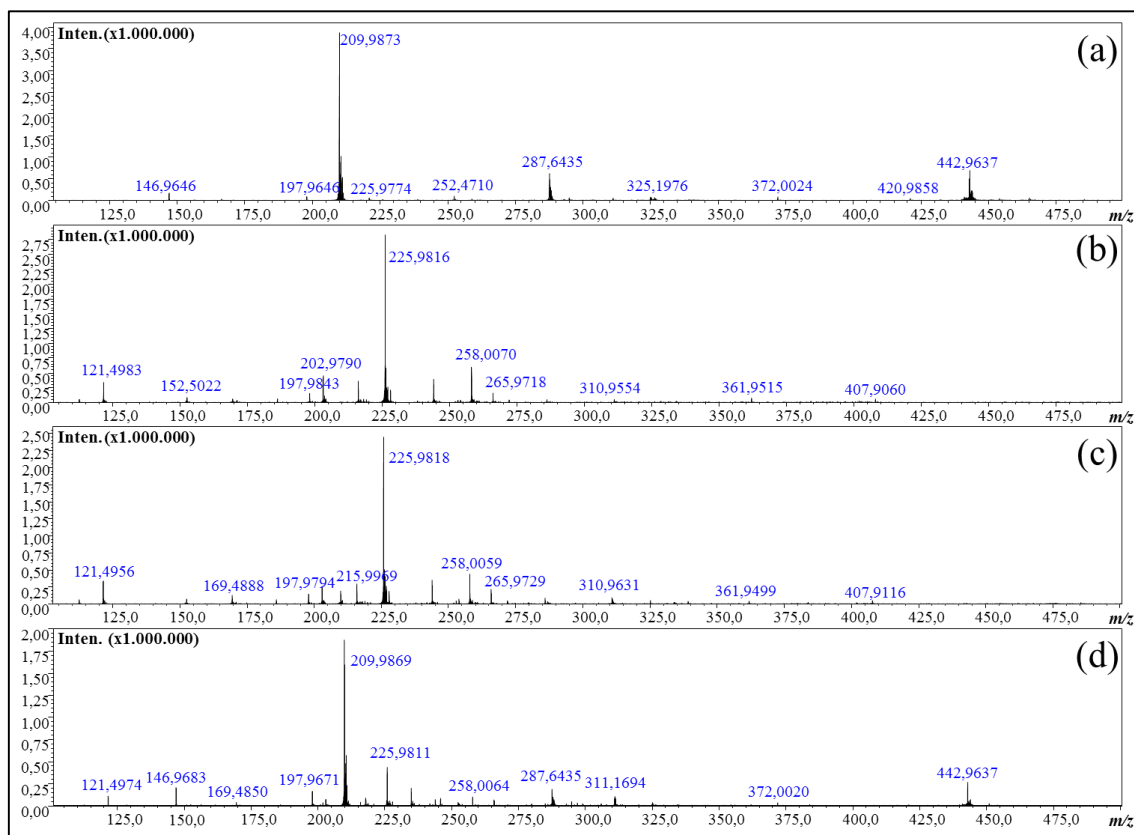


Figura 3.12. Espectros de massas de alta resolução obtidos para alíquotas coletadas após 0 (a) e 120 min (b, c e d) de exposição aos sistemas fotocatalíticos: B₁₋₃₅₀, B₁₋₄₅₀ e B₁₋₅₅₀, respectivamente. As fórmulas moleculares atribuídas aos subprodutos estão apresentadas na Tabela 3.3.

Espécies não covalentes derivadas diretamente do índigo carmim também são detectáveis nestes espectros de massas (Tabela 3.3 e Figura 3.12): [(IC)₂ + H]³⁻ de m/z 287,6452 e [(IC)₃ + 2H]⁴⁻ de m/z 326,4745. Após 120 min de exposição aos sistemas fotocatalíticos, esses ânions não são mais detectados apenas no espectro de massas da alíquota coletada do sistema B₁₋₃₅₀. Estes resultados confirmam, portanto, que o fotocatalisador B₁₋₃₅₀ possui, de fato, uma eficiência superior para degradar o índigo carmim em comparação com os outros sistemas (B₁₋₄₅₀ e B₁₋₅₅₀).

O surgimento de ânions extras (não detectáveis nas soluções originais) nos espectros de massas das alíquotas coletadas após um tempo de exposição de 120 min é atribuído à formação de subprodutos (Figura 3.12). A Tabela 3.3 exibe uma lista desses ânions e suas respectivas fórmulas moleculares. Os erros entre os valores de m/z

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

teóricos e experimentais foram menores que 11,24 ppm (erro aceitável igual a 20 ppm) e, portanto, confirmam a fórmula molecular proposta. Todos estes subprodutos são originários de uma oxidação inicial da molécula de índigo carmim seguida de sucessivas hidroxilações e/ou oxidações do anel. Como esperado, o espectro de massas da alíquota B₁₋₃₅₀ exibe esses subprodutos em intensidades mais altas do que nos espectros de massas dos outros sistemas.

Tabela 3.3. Dados obtidos via espectrometria de massas de alta resolução e fórmula molecular deduzida para os subprodutos gerados durante a fotodegradação do índigo carmim em solução aquosa para os sistemas fotocatalíticos: B₁₋₃₅₀, B₁₋₄₅₀ e B₁₋₅₅₀.

Ânion	Formula molecular	<i>m/z</i> (teórica)	<i>m/z</i> (experimental)	Erro (ppm)	DBE ^a
Ânions derivados do índigo carmim					
[IC] ²⁻	C ₁₆ H ₈ N ₂ O ₈ S ₂	209,9867	209,9863	-1,90	13,0
[IC + H] ⁻	C ₁₆ H ₈ N ₂ NaO ₈ S ₂	442,9625	442,9626	0,23	13,0
[(IC) ₂ + H] ⁻³	C ₃₂ H ₁₆ N ₄ NaO ₁₆ S ₄	287,6453	287,6452	-0,35	25,0
[(IC) ₃ + 2H] ⁻⁴	C ₄₈ H ₂₄ N ₆ Na ₂ O ₂₄ S ₆	326,4746	326,4745	-0,31	37,0
Subprodutos (forma ânionica)					
[1 - H] ⁻	C ₈ H ₄ NO ₅ S	225,9816	225,9810	-2,66	7,0
[2 - H] ⁻	C ₈ H ₄ NO ₆ S	241,9765	241,9773	3,31	7,0
[3 - H] ⁻	C ₇ H ₆ NO ₅ S	215,9972	215,9979	3,24	5,0
[4 - H] ⁻	C ₈ H ₄ NO ₇ S	257,9714	257,9743	11,24	7,0
[5 - H] ⁻	C ₆ H ₃ O ₆ S	202,9656	202,9651	-2,46	5,0

^a Equivalente de ligação dupla

Finalmente, com base nesses dados experimentais, bem como em estudos anteriores relatados na literatura, uma rota para a degradação do índigo carmim em meio aquoso pelos três sistemas fotocatalíticos foi proposta, conforme mostrado na Figura 3.13 (Coelho *et al.*, 2010; De Andrade *et al.*, 2012). Devido à sua superior eficiência fotocatalítica o fotocatalisador B₁₋₃₅₀ foi selecionado para realização de testes comparativos ao TiO₂ comercial.

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

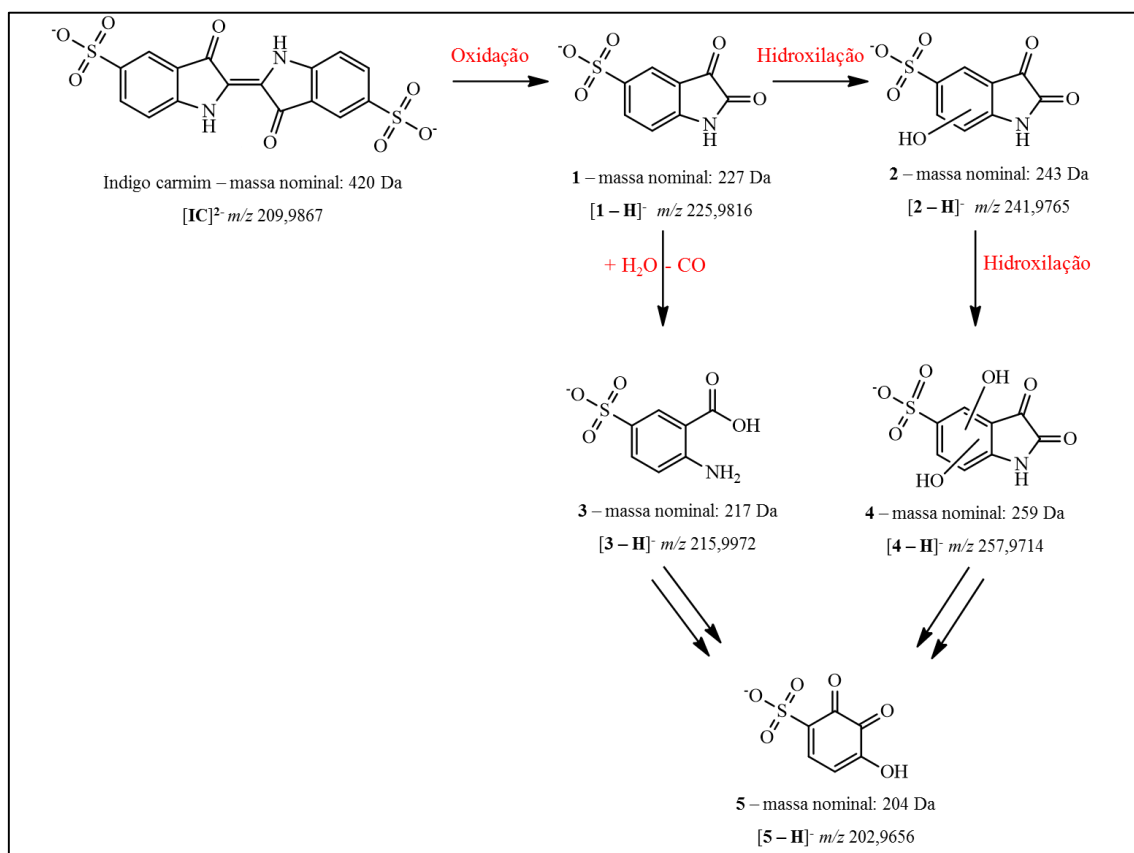


Figura 3.13. Rota proposta para a fotodegradação do corante índigo carmim em solução aquosa, induzida pelos fotocatalisadores: B₁₋₃₅₀, B₁₋₄₅₀ e B₁₋₅₅₀.

3.3.4. Eficiência fotocatalítica: testes comparativos

A Tabela 3.2 e a Figura 3.14 resumem os resultados das atividades fotocatalíticas para os fotocatalisadores comerciais (Anatásio e P25), B₀₋₄₅₀, B₁₋₃₅₀ e os testes de controle. Nota-se que os experimentos de controle não produziram nenhuma degradação significativa do corante índigo carmim. Considerando o tempo de 120 min, o material B₁₋₃₅₀ mostrou-se mais eficaz do que o Anatásio e tão eficaz quanto o P25. Contudo, ao observar a Tabela 3.2 nota-se que o k_{ap} do B₁₋₃₅₀ é o dobro do P25. O fotocatalisador B₁₋₃₅₀ tem uma ASE mais baixa do que os outros materiais, provando que as interfaces B₂O₃-TiO₂-SiO₂ (por razões anteriormente mencionadas) provavelmente explicam essa atividade fotocatalítica superior.

Síntese de nanocompósitos ternários $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

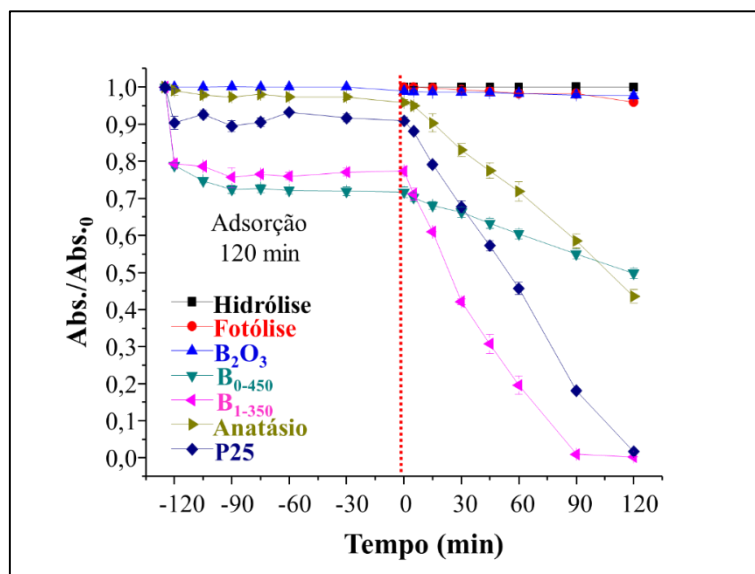


Figura 3.14. Variação da concentração do corante índigo carmim, em solução aquosa, em função do tempo para os sistemas: hidrólise, fotólise, B₂O₃, B₀₋₄₅₀, B₁₋₃₅₀ e TiO₂ comerciais (Anatásio e P25). Dados obtidos por espectrofotometria UV-Vis.

Finalmente, os resultados para o oxigênio consumido indicaram que apenas os sistemas B_{0,5-450}, B₁₋₄₅₀, B₂₋₄₅₀, B₁₋₃₅₀, anatásio e P25 foram capazes de causar mineralização do índigo carmim. Sendo que, os sistemas contendo P25 (o fotocatalisador mais amplamente utilizado) e B₁₋₃₅₀ produziram os melhores resultados apresentando mineralização de aproximadamente 11,5 %.

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

3.4. Conclusões

O planejamento de experimentos permitiu a otimização da síntese dos nanocompósitos TiO₂/SiO₂. A inclusão do B₂O₃ na estrutura do nanocompósito foi realizada por síntese no estado sólido. A influência das variáveis concentração de boro e temperatura de calcinação foram estudadas de forma univariada. A inclusão de B₂O₃ permitiu a obtenção de materiais com atividades fotocatalíticas melhoradas, conforme verificado em testes de degradação com um poluente orgânico protótipo (índigo carmim). As fases SiO₂ e B₂O₃ contribuíram para estabilizar a fase anatásio, mesmo quando os fotocatalisadores foram calcinados a 550 °C.

O material otimizado foi obtido com uma razão molar B/Ti (R_B) igual a 1 e empregando uma temperatura de calcinação de 350 °C. Este material, nas condições estudadas neste trabalho, mostrou uma performance superior à dos fotocatalisadores comerciais (TiO₂ anatásio e P25). Embora a área de superfície específica seja fundamental para os processos fotocatalíticos, este trabalho demonstrou que as interações que ocorrem nas interfaces dos fotocatalisadores também apresentam um papel crítico. Assim, as interfaces B₂O₃-TiO₂-SiO₂ provavelmente atuam como sítios de separação de carga até uma concentração máxima de B₂O₃. Após esse máximo, a camada B₂O₃ causa o efeito oposto.

As reações foram monitoradas por inserção direta através da espectrometria de massas de alta resolução com ionização *electrospray*, e mostraram que o índigo carmim é eficientemente degradado e que os principais subprodutos são formados continuamente por hidroxilações e/ou oxidações sucessivas.

Vale ressaltar que em todos os experimentos de degradação utilizou-se lâmpadas fluorescentes comuns como fonte de radiação. As lâmpadas fluorescentes são facilmente acessíveis, de baixo custo e consomem menos energia que as lâmpadas comumente usadas em experimentos fotocatalíticos semelhantes. Por fim, estes resultados revelam que os nanocompósitos TiO₂/SiO₂-B₂O₃ podem ser utilizados sem a necessidade de fontes de radiação de alta energia e tem um claro potencial para o tratamento de efluentes reais contaminados com matéria orgânica.

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

3.5. Referências

- ABNT. **NBR 10739: Water quality - Determination of oxygen consumed - Potassium permanganate method**. Rio de Janeiro, p. 1. 1989.
- AL-RASHDI, B.; TIZAOU, C.; HILAL, N. Copper removal from aqueous solutions using nano-scale diboron trioxide/titanium dioxide (B₂O₃/TiO₂) adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 294-302, 2012. ISSN 1385-8947.
- ANDERSON, C.; BARD, A. J. An improved photocatalyst of TiO₂/SiO₂ prepared by a sol-gel synthesis. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 24, p. 9882-9885, 1995. ISSN 0022-3654.
- ANG, T. P.; TOH, C. S.; HAN, Y.-F. Synthesis, Characterization, and Activity of Visible-Light-Driven Nitrogen-Doped TiO₂-SiO₂ Mixed Oxide Photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 24, p. 10560-10567, 2009. ISSN 1932-7447.
- ARUN KUMAR, D.; MERLINE SHYLA, J.; XAVIER, F. Synthesis and characterization of TiO₂/SiO₂ nano composites for solar cell applications. **Applied Nanoscience**, v. 2, n. 4, p. 429-436, 2012. ISSN 2190-5509.
- BAI, S. et al. Improvement of TiO₂ photocatalytic properties under visible light by WO₃/TiO₂ and MoO₃/TiO₂ composites. **Applied Surface Science**, v. 338, p. 61-68, 2015. ISSN 0169-4332.
- CALLEJA, G. et al. Mesostructured SiO₂-doped TiO₂ with enhanced thermal stability prepared by a soft-templating sol-gel route. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, n. 1-3, p. 429-440, 2008. ISSN 1387-1811.
- CHEN, D. et al. Effects of Boron Doping on Photocatalytic Activity and Microstructure of Titanium Dioxide Nanoparticles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 12, p. 4110-4116, 2006. ISSN 0888-5885.
- COELHO, M. G. et al. New materials for photocatalytic degradation of Indigo Carmine—Synthesis, characterization and catalytic experiments of nanometric tin dioxide-based composites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, n. 1-2, p. 67-71, 2010. ISSN 0926-3373.
- DE ANDRADE, F. V. et al. A versatile approach to treat aqueous residues of textile industry: The photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye employing the

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

- autoclaved cellular concrete/Fe₂O₃ system. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 25-31, 2012. ISSN 1385-8947.
- DOZZI, M. V.; SELLI, E. Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 14, p. 13-28, 2013. ISSN 1389-5567.
- FU, X. et al. Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂. **Environmental science & technology**, v. 30, n. 2, p. 647-653, 1996. ISSN 0013-936X.
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008. ISSN 01675729.
- GAO, X.; WACHS, I. E. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. **Catalysis Today**, v. 51, n. 2, p. 233-254, 1999. ISSN 0920-5861.
- GUAN, K.; LU, B.; YIN, Y. Enhanced effect and mechanism of SiO₂ addition in superhydrophilic property of TiO₂ films. **Surface and Coatings Technology**, v. 173, n. 2-3, p. 219-223, 2003. ISSN 0257-8972.
- GUO, N. et al. Uniform TiO₂-SiO₂ hollow nanospheres: Synthesis, characterization and enhanced adsorption-photodegradation of azo dyes and phenol. **Applied Surface Science**, v. 305, p. 562-574, 2014. ISSN 0169-4332.
- HE, C.; TIAN, B.; ZHANG, J. Thermally stable SiO₂-doped mesoporous anatase TiO₂ with large surface area and excellent photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 344, n. 2, p. 382-389, 2010. ISSN 0021-9797.
- HENDERSON, M. A. A surface science perspective on photocatalysis. **Surface Science Reports**, v. 66, n. 6-7, p. 185-297, 2011. ISSN 0167-5729.
- HUANG, C. et al. Synthesis of Neutral SiO₂/TiO₂ Hydrosol and Its Application as Antireflective Self-Cleaning Thin Film. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, 2012. ISSN 1110-662X.
- IDE, Y.; KOIKE, Y.; OGAWA, M. Molecular selective photocatalysis by TiO₂/nanoporous silica core/shell particulates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, n. 1, p. 245-251, 2011. ISSN 0021-9797.

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

- JEONG, J.-H. et al. Boron-doped TiO₂ anode materials for high-rate lithium ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 604, p. 226-232, 2014. ISSN 0925-8388.
- JUNG, K. Y.; PARK, S. B.; IHM, S.-K. Local structure and photocatalytic activity of B₂O₃-SiO₂/TiO₂ ternary mixed oxides prepared by sol-gel method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 51, n. 4, p. 239-245, 2004. ISSN 0926-3373. KIM, J. KIM, J. et al. Dopants for synthesis of stable bimodally porous titania. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 16, p. 2863-2872, 2001. ISSN 0955-2219.
- KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211-13241, 2011. ISSN 1089-5639.
- LEE, H. et al. Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂-SiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 11, p. 3683-3688, 2004. ISSN 0022-2461.
- LEE, K. M. et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, n. Supplement C, p. 428-448, 2016. ISSN 0043-1354.
- MACHIDA, M. et al. The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst. **Journal of Materials science**, v. 34, n. 11, p. 2569-2574, 1999. ISSN 0022-2461.
- MOON, S. C. et al. Characterization of titanium-boron binary oxides and their photocatalytic activity for stoichiometric decomposition of water. **Catalysis Today**, v. 45, n. 1, p. 79-84, 1998. ISSN 0920-5861.
- OLSEN, R. E. et al. Optimizing the synthesis and properties of Al-modified anatase catalyst supports by statistical experimental design. **Journal of Porous Materials**, v. 21, n. 5, p. 827-837, 2014. ISSN 1380-2224.
- RESENDE, S. F. et al. Simple sol-gel process to obtain silica-coated anatase particles with enhanced TiO₂-SiO₂ interfacial area. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 433, p. 211-217, 2014. ISSN 0021-9797.

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

SHEN, S.-J.; YANG, T.-S.; WONG, M.-S. Co-sputtered boron-doped titanium dioxide films as photocatalysts. **Surface and Coatings Technology**, v. 303, n. Part A, p. 184-190, 2016. ISSN 0257-8972.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). **Pure and Applied Chemistry**. v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982. ISSN 1365-3075.

SUN, L. et al. Effect of synthesis conditions on photocatalytic activities of nanoparticulate TiO₂ thin films. **Separation and Purification Technology**, v. 68, n. 1, p. 83-89, 2009. ISSN 1383-5866.

TSOU, H. T.; KOWBEL, W. Design of multilayer plasma-assisted CVD coatings for the oxidation protection of composite materials. **Surface and Coatings Technology**, v. 79, n. 1-3, p. 139-150, 1996. ISSN 0257-8972.

VOHRA, M. S.; LEE, J.; CHOI, W. Enhanced photocatalytic degradation of tetramethylammonium on silica-loaded titania. **Journal of applied electrochemistry**, v. 35, n. 7-8, p. 757-763, 2005. ISSN 0021-891X.

WANG, Y.; XUE, X.; YANG, H. Preparation and characterization of carbon or/and boron-doped titania nano-materials with antibacterial activity. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, Part A, p. 12533-12537, 2014. ISSN 0272-8842.

YIN, A. et al. The influence of B-doping on the catalytic performance of Cu/HMS catalyst for the hydrogenation of dimethyloxalate. **Applied Catalysis A: General**, v. 400, n. 1, p. 39-47, 2011. ISSN 0926-860X.

YU, J. C. et al. Light-induced super-hydrophilicity and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ thin films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, n. 1-3, p. 331-339, 2002. ISSN 1010-6030.

YUAN, J. et al. Doping mode, band structure and photocatalytic mechanism of B-N-codoped TiO₂. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 16, p. 7335-7342, 2011. ISSN 0169-4332.

ZHAO, N. et al. Enhanced Photocatalytic Activity of Co Surface Doped Nanocrystalline TiO₂-SiO₂ Composite Films. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 9, p. 5855-5864, 2012. ISSN 0049-6979.

Síntese de nanocompósitos ternários TiO₂/SiO₂-B₂O₃: verificação da influência das propriedades interfaciais na atividade fotocatalítica e monitoramento dos processos de degradação via espectrometria de massas de alta resolução

ZHU, L. Y. et al. Structural characterization and photocatalytic activity of B₂O₃/ZrO₂-TiO₂ mesoporous fibers. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, n. 3-4, p. 428-435, 2011. ISSN 0926-3373.

CAPÍTULO 4
ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS ATIVIDADES
FOTOCATALÍTICAS DO NANOCOMPÓSITO
TERNÁRIO $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ E P25 FRENTE À
DEGRADAÇÃO DE SILDENAFILA E DROGAS
CITOSTÁTICAS

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

Resumo

O Capítulo 4 descreve os testes comparativos da atividade fotocatalítica do nanocompósito TiO₂/SiO₂-B₂O₃ em relação ao TiO₂ P25 na degradação de fármacos. Para tanto, foi selecionado o nanocompósito que apresentou maior atividade fotocatalítica conforme descrito no Capítulo 3. Ou seja, o nanocompósito com razão molar de boro/titânio igual a 1 e calcinado a 350 °C (B₁₋₃₅₀). Estes fotocatalisadores foram aplicados na degradação de drogas citostáticas (tamoxifeno, dacarbazina e citarabina) e inibidores da fosfodiesterase tipo 5 (sildenafila), em solução aquosa. Estes fármacos foram escolhidos por, ainda, serem pouco estudados e apresentarem potencial dano ao ambiente. Uma rota de degradação foi proposta para cada um destes fármacos possibilitando, assim, avaliar os subprodutos gerados no processo. Com exceção da citarabina, os demais fármacos foram completamente convertidos em seus subprodutos e apresentaram maior cinética de degradação na presença do fotocatalisador B₁₋₃₅₀.

4.1. Introdução

Nas últimas décadas, o mundo vem sofrendo as consequências adversas do desenvolvimento descontrolado (Gavrilescu *et al.*, 2015). É bem conhecida a relação entre o aumento da densidade demográfica e as mudanças ambientais causadas pelas múltiplas atividades humanas (indústria, transportes, agricultura, urbanização, etc) (Jiang *et al.*, 2014). O crescimento populacional aliado ao estilo de vida da sociedade moderna e ao desenvolvimento de novas tecnologias têm contribuído para o surgimento de uma nova classe de poluentes, os chamados “poluentes emergentes” (Bolong *et al.*, 2009).

Poluentes emergentes são definidos como compostos sintéticos ou naturais que não são comumente monitorados no ambiente, mas que têm o potencial para causar efeitos adversos conhecidos ou não sobre a saúde humana e o ambiente (Geissen *et al.*, 2015). Os poluentes emergentes abrangem uma vasta gama de produtos químicos sintéticos tais como pesticidas, cosméticos, produtos farmacêuticos, de cuidado pessoal e doméstico, entre outros; tais produtos estão em uso em todo o mundo e são indispensáveis para a sociedade moderna (Gavrilescu *et al.*, 2015). Estes poluentes são introduzidos no ambiente principalmente via esgoto doméstico (Leite *et al.*, 2010). A transferência dos poluentes emergentes para os corpos d’água depende fortemente de propriedades como volatilidade, polaridade, capacidade de adsorção, persistência, entre outras (Geissen *et al.*, 2015).

A União Europeia e os Estados Unidos têm realizado grandes esforços a fim de incluir estes poluentes em listas de substâncias prioritárias, estabelecendo limites de concentração através de regulamentos e diretivas (Pintado-Herrera *et al.*). No Brasil, a resolução do Conama 430/2011 (Brasil, 2011), que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, inclui algumas dessas substâncias que devem ser monitoradas nos corpos hídricos incluindo limites máximos aceitáveis. Contudo, uma ampla gama destes poluentes ainda não foi incluída nestas legislações e programas de regulamentação, tornando difícil sua avaliação toxicológica e impossibilitando o estabelecimento de limites aceitáveis de concentração para água potável e descarga de águas residuais (Pintado-Herrera *et al.*; Pal *et al.*, 2014).

Entretanto, sabe-se que mesmo em níveis relativamente baixos (ppb ou ppt) tais poluentes, quando presentes na água potável podem ter impactos adversos à saúde após

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

a exposição crônica (Nam *et al.*, 2014). Ao longo dos últimos 15 anos, alguns efeitos tais como perturbações do sistema endócrino e resistência aos antibióticos têm sido observado em alguns organismos (Peysson e Vulliet, 2013). É importante salientar que os poluentes emergentes não necessitam ser persistentes para afetar negativamente os organismos expostos, desde que sua introdução no ambiente seja contínua, como é o caso do grupo dos fármacos (Hurtado-Sánchez *et al.*, 2015).

Os fármacos podem atingir o ambiente principalmente através da excreção humana, eliminação inadequada dos produtos não utilizados e vencidos e atividade agropecuária (resíduos de medicamentos veterinários) (Meffe e De Bustamante, 2014). A liberação de produtos farmacêuticos nos cursos de água é uma preocupação crescente, os quais são normalmente encontrados no ambiente como compostos precursores, conjugados ou metabólitos (Pal *et al.*, 2014). Mesmo após a eliminação do organismo, os fármacos possuem atividade intrínseca capaz de modificar outro organismo (Meffe e De Bustamante, 2014).

Na Alemanha, estima-se que até 16.000 toneladas de produtos farmacêuticos são eliminadas pela população a cada ano, sendo que cerca de 60 a 80 % dessas drogas são provenientes de esgoto doméstico ou descarte inadequado com o lixo comum (Feng *et al.*, 2013). Na Ásia, as concentrações de antibiótico, tais como trimetoprima e sulfametoxazol, são altas em estações de tratamento de esgoto e de água potável (Li, 2014). Estudos realizados na Catalunha (Espanha) durante cinco anos comprovaram que a sulfadimetoxina, a sulfametazina e o sulfametoxazol foram encontrados repetidamente em águas subterrâneas (Jurado *et al.*, 2012). Um estudo realizado em 28 estações de amostragem nos Estados Unidos demonstrou a presença de vestígios farmacêuticos na água potável de 24 grandes cidades, incluindo Filadélfia, Washington, Nova York e São Francisco (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013).

No Brasil, Kuster *et al.* (2009) confirmaram a presença de estrogênios, progestênios, fitoestrogênios e suas formas conjugadas em amostras de água dos rios Guandu, Paraíba do Sul e Macaé no Rio de Janeiro. Estes fármacos foram encontrados em concentrações médias na faixa de 0,72 – 170 ng.L⁻¹. Sodr e *et al.* (2007) realizaram análises de amostras coletadas em seis pontos localizados na bacia do rio Atibaia em Campinas, São Paulo. Dentre os cinco compostos mais frequentes, o di-n-butilftalato foi encontrado em 78 % das amostras, seguido da cafeína (61 %), do bisfenol A (33 %), do

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

17 β -estradiol (28 %) e do 17 α -etinilestradiol (23 %). É claramente notado os grandes esforços feitos para estudar a ocorrência, o destino e os potenciais riscos dos produtos farmacêuticos no ambiente (Zhang *et al.*, 2013). Várias classes de produtos farmacêuticos, como antibióticos e hormônios, foram estudadas intensamente (Hirsch *et al.*, 1999; Ying e Kookana, 2003; Homem e Santos, 2011; Kaur *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2016). No entanto, outros compostos potencialmente mais tóxicos, como os agentes citostáticos, têm recebido pouca atenção tanto em relação a sua concentração e efeitos no ambiente quanto a sua remoção (Negreira *et al.*, 2013).

Os medicamentos citostáticos (também chamados de drogas anticancerígenas ou antineoplásicas) são utilizados para bloquear o crescimento das células cancerígenas através da inibição da divisão e da reprodução celular (Eitel *et al.*, 1999; Haddad *et al.*, 2015). Os medicamentos citostáticos, geralmente, são genotóxicos, carcinogênicos, mutagênicos e/ou teratogênicos e podem exercer efeitos adversos em todas as formas de vida (Perren, 1991; Haddad *et al.*, 2015). Tais medicamentos são classificados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) de acordo com o órgão ou sistema em que atuam, podendo ser divididos em quatro subgrupos: agentes antineoplásicos, agentes de terapia endócrina, imunostimulantes e imunossupressores (WHO, 2016).

Os agentes antineoplásicos englobam os agentes alquilantes, antimetabólitos, alcaloides vegetais e outros produtos naturais, antibióticos citotóxicos e substâncias relacionadas, entre outros (WHO, 2016). A terapia endócrina ou hormonioterapia consiste no uso de substâncias semelhantes ou supressoras de hormônios para inibir o crescimento do tumor (Brito *et al.*, 2014). Fazem parte da terapia endócrina os hormônios, os antagonistas hormonais e agentes relacionados (WHO, 2016). Os imunostimulantes são substâncias que aumentam a capacidade do sistema imunológico em combater infecções e doenças (Petrunov *et al.*, 2007). Os imunossupressores são medicamentos utilizados para supressão artificial da resposta imunológica, ou seja, são usados para inibir os sintomas de uma doença, ou o seu surgimento (Ghirelli e Hagemann, 2013). Tais medicamentos evitam a rejeição em transplantes de órgãos, ajudam no tratamento de doenças autoimunes, inibem respostas alérgicas, etc. (Ghirelli e Hagemann, 2013).

Um dos agentes antineoplásicos, os agentes alquilantes são doadores de grupos alquila, ou seja, são fármacos que após a ativação formam ligações covalentes cruzadas

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

com a dupla hélice do DNA e inibem a síntese proteica (Almeida *et al.*, 2005). Em outras palavras, são compostos químicos que inibem a divisão e o crescimento celular (Conti *et al.*, 2014). Dentro desta classe pode-se destacar a dacarbazina (DCB), que é usada para o tratamento da doença de Hodgkin, melanoma maligno metastático, tumores sólidos na infância e sarcoma de partes moles (Bahrpeyma *et al.*, 2016).

O desaparecimento da DCB do plasma, após administração intravenosa, é bifásico com uma meia-vida inicial de 19 minutos e uma meia-vida terminal de 5 horas (Liu *et al.*, 2008). A excreção da DCB inalterada na urina é de 40 % da dose injetada em até 6 horas após a administração intravenosa (Cavalli *et al.*, 2009). Além da aparente mutagenicidade presente na concentração terapêutica, informações preocupantes sobre sua ecotoxicologia estão disponíveis na literatura (Xie, 2012). Contudo, trabalhos que descrevam sua remediação no ambiente são escassos. Li *et al.* (2016) mostraram a eficiência de remoção da DCB de estações de tratamento de água a partir da ozonização. Bahrpeyma *et al.* (2016) estudaram a fotodegradação da DCB em uma ampla faixa de pH (2-12). Eles constataram que em pH básico a DCB se degrada mais facilmente.

Outra subclasse de agentes antineoplásicos, os agentes antimetabólicos exercem seus efeitos principalmente por bloquearem bioquimicamente a síntese do DNA, afetando a divisão celular e o crescimento tumoral (Almeida *et al.*, 2005). A citarabina (CTB) faz parte desta subclasse e é utilizada como agente de quimioterapia no tratamento de câncer de ovário e leucemia (Shahabadi *et al.*, 2016; Koltsakidou *et al.*, 2017). Após administração intravenosa, os níveis sanguíneos caem para níveis imensuráveis em 15 minutos na maioria dos pacientes (Wilkes e Barton-Burke, 2010). Sendo que apenas 4-10 % da dose administrada é excretada inalterada na urina após 12-24 horas (Wilkes e Barton-Burke, 2010).

A CTB é parcialmente biodegradada e pode apresentar riscos ao ambiente (Kummerer e Al-Ahmad, 1997). Tal droga tem sido encontrada em águas superficiais em concentrações que variam de 9,2 a 14 ng.L⁻¹ (Martín *et al.*, 2011; Koltsakidou *et al.*, 2017). Testes de biodegradabilidade apresentaram cerca de 50 % de remoção em 20 dias e 80 % em 40 dias (Kummerer e Al-Ahmad, 1997). Estes resultados mostram que tal fármaco não é rapidamente biodegradado em tratamentos convencionais. Ocampo-Pérez *et al.* (2010) estudaram a degradação da CTB usando radiação UV (UV, UV/H₂O₂ e UV/K₂S₂O₈) e descobriram que a adição de H₂O₂ ou K₂S₂O₈ aumentou

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

consideravelmente a eficácia de remoção. Em um trabalho recente, Koltsakidou *et al.* (2017) demonstraram a degradação da CTB por fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ na presença de radiação solar. Os resultados indicaram que a CTB foi rapidamente degradada e a cinética de degradação foi dependente de todas as variáveis estudadas (concentração inicial de CTB, pH e concentração do fotocatalisador). Em outro estudo, Ocampo-Pérez *et al.* (2011) demonstraram que a CTB foi rapidamente degradada na presença de TiO₂ e carvão ativado sob luz UV.

O tamoxifeno (TMX) é um antiestrogênio não esteroide que se enquadra na classe da terapia endócrina. O TMX é frequentemente usado para tratar câncer de mama, bem como agente profilático em mulheres com risco significativo de desenvolver a doença (Dellagrecia *et al.*, 2007; Ferrando-Climent *et al.*, 2017). Após administração oral, o TMX é absorvido rapidamente, atingindo concentrações séricas máximas em 4 a 7 horas. A excreção ocorre principalmente através das fezes (90 %) e a meia-vida de eliminação é de aproximadamente sete dias (Jordan, 1994). Cerca de 65 % da dose administrada é excretada principalmente como conjugados polares e somente 30 % do TMX é excretado na forma inalterada e/ou como metabólitos não conjugados (Barh, 2014).

A presença desta droga no meio aquático é preocupante devido à sua toxicidade, efeitos de interferência endócrina e potencial para bioacumulação (Jean *et al.*, 2012; Ferrando-Climent *et al.*, 2017). Ferrando-Climent *et al.* (2015) apresentaram um estudo sobre a remoção de 10 drogas anticancerígenas utilizando um tratamento biológico baseado no fungo *Trametes Versicolor* em águas residuais reais. Quase todos os medicamentos testados foram completamente removidos ao final dos 8 dias de experimento, exceto a ifosfamida e o TMX. Dellagrecia *et al.* (2007) investigaram a toxicidade do TMX e seu subprodutos gerados na presença de radiação solar nos seguintes microorganismos: *Brachionus calyciflorus*, *Thamnocephalus platyurus*, *Daphnia magna* e *Ceriodaphnia dubia*. Os resultados demonstraram potenciais riscos para a fauna aquática, principalmente considerando a exposição crônica. Em outro estudo, Ferrando-Climent *et al.* (2017) avaliaram a remoção do TMX por diversos POA (O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂, UV e UV/H₂O₂). A remoção completa do TMX foi obtida em todos os sistemas utilizando O₃ e 90 % de remoção foi obtida nos demais sistemas; entretanto, foi observado um aumento na toxicidade para todos os processos. Yurdakal

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafil e drogas citostáticas

et al. (2007) demonstraram que a fotocatalise heterogênea foi hábil em mineralizar o TMX. Molinari *et al.* (2008) também alcançaram significativas capacidades de mineralização (90 %) utilizando fotocatalise heterogênea.

Outra classe farmacêutica que está em crescente consumo nos últimos anos é a chamada “droga de estilo de vida”. Medicamentos que foram aprovados para indicações específicas e também podem ser usados para satisfazer "escolhas de estilo de vida" ou para tratar "doenças de estilo de vida" (Flower, 2004). Fazem parte desta classe de medicamentos os suplementos alimentícios, as pílulas do dia seguinte, o minoxidil, a toxina botulínica, entre outras (Rahman *et al.*, 2010). O sildenafil (SDF), comercialmente denominado Viagra®, também faz parte desta classe de drogas e atua como inibidor da fosfodiesterase tipo 5 (Herbert, *et al.*, 2015). A fosfodiesterase é responsável por regular a concentração de guanosina monofosfato cíclico, que relaxa os músculos e aumenta o fluxo sanguíneo (Wilson, 1998; De Felice *et al.*, 2008). Portanto, o SDF é usado para tratamento da hipertensão arterial pulmonar e da disfunção erétil (Temussi *et al.*, 2013).

O pico de concentração plasmática do SDF ocorre entre 30 e 120 min e o tempo de meia-vida é de cerca de 4h, após ingestão oral. O SDF é excretado, sob a forma de metabólitos, predominantemente nas fezes (80 % da dose) e em menor quantidade na urina (Vallerand *et al.*, 2016). Rocco *et al.* (2012) demonstraram que o SDF possui um potencial genotóxico semelhante ao bezafibrato e ao ibuprofeno. Herbert *et al.* (2015) estudaram a fototransformação do vardenafila (Levitra®) e sildenafil (Viagra®) sob luz solar e observaram a formação de subprodutos persistentes, indicando seu potencial impacto no meio aquático. Através da simulação de processos de cloração que ocorrem nas estações de tratamento de águas residuais, Temussi *et al.* (2013) mostraram que a exposição crônica aos derivados da cloração do SDF causou inibição do crescimento da população de rotíferos e crustáceos. Trabalhos que descrevem a remediação do SDF em sistemas aquáticos não foram encontrados.

Levando em conta os potenciais riscos causados pela exposição a essas substâncias (DCB, CTB, TMX e SDF) é necessário o desenvolvimento de métodos de tratamento eficientes para remoção desses fármacos do meio aquático. As tecnologias baseadas em POA são comprovadamente efetivas na degradação de compostos farmacêuticos em soluções aquosas (Koltsakidou *et al.*, 2017). Entre os vários POA, a

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

fotocatálise heterogênea tem vantagens (como esclarecido no Capítulo 2) que justificam sua aplicação. Apesar de haver alguns estudos que elucidam os possíveis subprodutos formados por outros métodos POA, com exceção da CTB, não há um estudo que descreva a aplicação da fotocatalise heterogênea como forma de remoção destes fármacos acompanhada de monitoramento dos subprodutos formados.

No Capítulo 3 foi descrito a síntese, caracterização e desempenho fotocatalítico dos nanocompósitos ternários $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Foi realizada uma investigação sobre as propriedades de interface do fotocatalisador e a influência do conteúdo de B_2O_3 e da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica. Entre os diversos fotocatalisadores obtidos o B_{1-350} apresentou-se como o mais eficiente na degradação do corante índigo carmim. No presente Capítulo avaliou-se o desempenho deste nanocompósito para a fotodegradação em solução aquosa dos fármacos: SDF, TMX, DCB e CTB. O objetivo foi comparar a eficiência fotocatalítica do material sintetizado com o P25 (fotocatalisador utilizado comercialmente) e monitorar os subprodutos formados nessas condições. A Figura 4.1 apresenta as fórmulas estrutural e molecular dos quatro fármacos estudados.

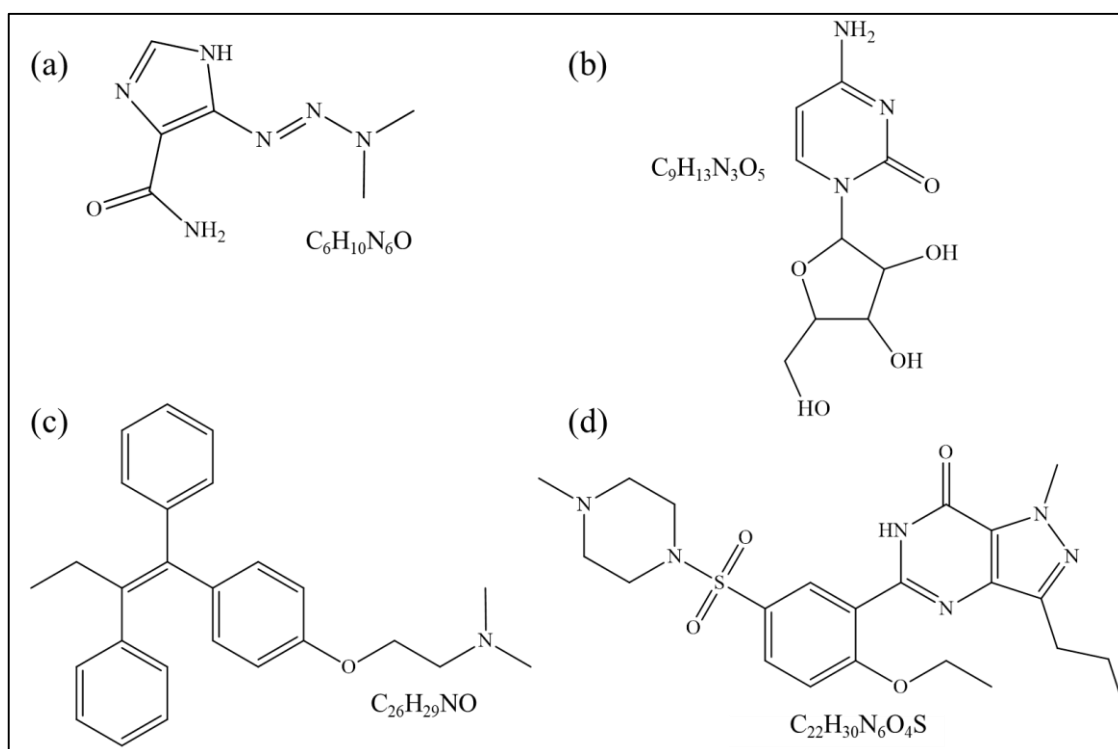


Figura 4.1. Fórmula estrutural e molecular para os fármacos: DCB (a), CTB (b), TMX (c) e SDF (d).

4.2. Materiais e métodos

4.2.1. Reagentes

O SDF, o TMX, a DCB e a CTB foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Saint Louis, Missouri, EUA). O ácido fórmico (HCOOH) grau HPLC foi adquirido da Merck (Darmestádio, Hesse, Alemanha). Todos os solventes orgânicos utilizados para as análises cromatográficas foram grau HPLC da J. T. Baker (Center Valley, Pensilvânia, EUA). O TiO₂ P25 (80 % anatásio e 20 % rutilo) foi obtido da Evonik (Essen, Rênia do Norte-Vestfália, Alemanha). Todos os produtos químicos foram utilizados sem purificação adicional. Para preparar as soluções foi utilizada água ultrapura da Millipore Corporation (Billerica, Massachusetts, EUA).

As informações sobre a síntese e caracterização do fotocatalisador B₁₋₃₅₀ foram fornecidas no Capítulo 3.

4.2.2. Testes fotocatalíticos

As atividades fotocatalíticas para o P25 e o B₁₋₃₅₀ foram estimadas medindo a degradação do SDF, TMX, DCB e CTB em função do tempo. Todos os testes foram realizados em meio aquoso. A Figura 4.2a apresenta os espectros de absorção dos fármacos analisados. Tais dados foram obtidos via cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a um detector ultravioleta-visível modelo TUV UPLC Acquity da Waters (Milford, Massachusetts, EUA). Os testes de degradação foram precedidos por testes de adsorção na ausência de luz. O equilíbrio de adsorção-dessorção foi estabelecido após 15 minutos de agitação na ausência de iluminação. Os testes fotocatalíticos foram realizados em triplicata para avaliar sua reprodutibilidade. As características do reator e dos agitadores magnéticos utilizados para os testes fotocatalíticos foram descritas no Capítulo 3.

Todos os fármacos foram previamente preparados, separadamente, numa solução concentrada de metanol e depois diluídos em água. Em uma reação típica, foram adicionados 36,00 mg do fotocatalisador a 300,00 mL de solução do fármaco (5,00 mg.L⁻¹). Esta suspensão foi mantida sob agitação magnética constante (500 rpm) e submetida à radiação emitida por duas lâmpadas UV-C com potência de 15 W cada, modelo TUV T8 da Philips (Amsterdã, Holanda do Norte, Países Baixos). A Figura 4.2b apresenta a faixa de emissão espectral para as lâmpadas utilizadas, estes dados foram fornecidos pelo fabricante. Como observado, a faixa de emissão vai de 240 a 550

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

nm, aproximadamente, apresentando um máximo de emissão em 254 nm. Todos os testes foram realizados na temperatura interna do reator e as lâmpadas foram ligadas com antecedência de 12h para que se atingisse o equilíbrio térmico em torno de 30 °C. Alíquotas de 5,00 mL foram recolhidas nos seguintes tempos: 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min. As alíquotas foram centrifugadas a 4000 rpm durante 10 min numa centrífuga Centribio 80-2B da Equipar (Curitiba, Paraná, Brasil). O sobrenadante foi recolhido e filtrado através de uma unidade de filtro descartável para seringas da Millipore Corporation. O filtro era composto por PVDF (Polyvinylidene Fluoride) e apresentava diâmetro de poros de 0,45 μm .

A constante cinética aparente (k_{ap}) e o respectivo coeficiente de determinação (R^2) para cada material foram calculados durante os primeiros 60 minutos de reação e considerando um modelo de pseudo-primeira ordem. O valor de pH da solução, monitorado por um medidor de pH modelo HI98128 da HANNA (Barueri, São Paulo, Brasil), manteve-se em torno de 5 durante todo o experimento. A capacidade de mineralização foi estimada por análise do Carbono Orgânico Total (COT). As análises de COT foram realizadas em um analisador modelo TOC-VCPH da Shimadzu Corporation (Quioto, Quioto, Japão). O teor de carbono orgânico total de cada alíquota coletada foi obtido pelo método indireto que corresponde à diferença entre os valores de Carbono Total (CT) e Carbono Inorgânico (CI). A concentração de fármaco foi estimada usando cromatografia líquida de ultra eficiência modelo Acquity acoplada a um espectrômetro de massas com analisador triplo quadrupolo modelo Xevo TQD da Waters.

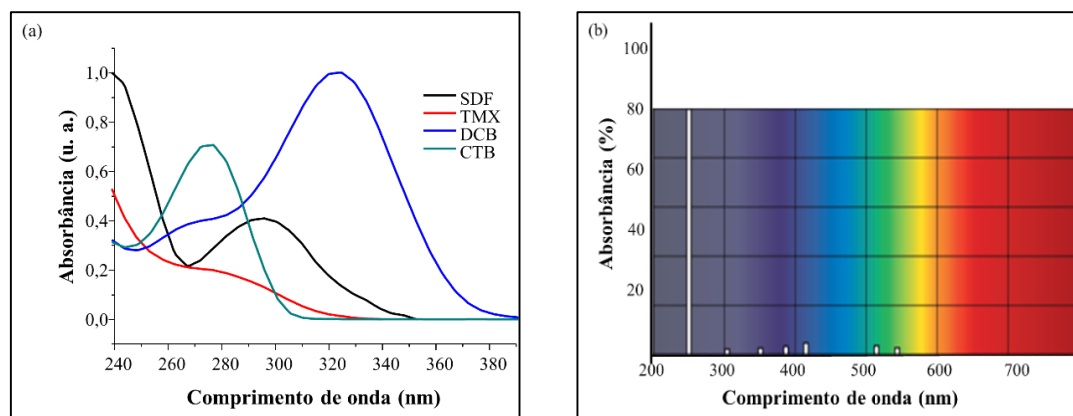


Figura 4.2. Espectros de absorção dos fármacos: SDF, TMX, DCB e CTB (a) e espectro de emissão típico para a lâmpada UV utilizada nos testes fotocatalíticos (b).

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

4.2.3. Análises via cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a espectrometria de massas (*Ultra-Performance Liquid Chromatography - Mass Spectrometry - UPLC-MS*)

A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna Acquity BEH C18 (50 × 2,1 mm, 1,7 μm de tamanho de partícula) da Waters. O volume de injeção foi de 10,00 μl. As análises de espectrometria de massas (*Mass Spectrometry - MS*) foram realizadas no modo de varredura completa. Todos os experimentos de MS foram realizados no modo de ionização positivo e negativo usando uma fonte de ionização *electrospray* (*Electrospray Ionization - ESI*). Foi registrada uma razão massa/carga (*m/z*) na região de 100-600 para cada análise. A aquisição e o processamento de dados obtidos via MS foram feitos usando o pacote de software MassLynx™ da Waters.

4.2.3.1. Condições para o SDF e o TMX

A temperatura da coluna e da amostra foram 50 e 20 °C, respectivamente. As fases móveis foram (A) água com 0,1 % de HCOOH e (B) acetonitrila. Após 1,0 min de eluição isocrática a 95 % de A, a proporção de A foi linearmente reduzida para 10 % dentro de 3,0 min. A percentagem de A foi então mantida a 10 % durante 0,3 min. Então, a composição da fase móvel inicial foi restabelecida dentro de 0,7 min seguida por uma etapa de equilíbrio de 1,0 min a 95 % de A. A taxa de fluxo foi de 300 μl.min⁻¹. O tempo total de corrida foi de 6 min e o tempo de retenção foi de 3,88 e 4,47 minutos para o SDF e o TMX, respectivamente. Os parâmetros da fonte ESI foram os seguintes: voltagem do capilar: +3,5 kV; gás de dessolvatação: 600 L.h⁻¹; temperatura de dessolvatação: 350 °C; gás do cone: 50 L.h⁻¹; voltagem do cone: 60 V.

4.2.3.2. Condições para a DCB e a CTB

A temperatura da coluna e da amostra foram 40 e 25 °C, respectivamente. As fases móveis foram (A) H₂O:CH₃OH (98:2) e (B) CH₃OH com 0,1% de HCOOH. Gradiente para a DCB: a porcentagem de A começou a 100 % em 0 min e a proporção de A foi linearmente reduzida para 70 % dentro de 0,75 min. A percentagem de A foi, então, mantida a 70 % durante 0,75 min. A composição inicial da fase móvel foi restabelecida dentro de 0,01 min seguido por uma etapa de equilíbrio de 1,49 min a 100 % A. Gradiente para a CTB: após 0,75 minutos de eluição isocrática a 100 % de A, a proporção de A foi linearmente reduzida para 70 % dentro de 0,75 min. A composição da fase móvel inicial foi reestabelecida dentro de 0,01 min seguida por uma etapa de

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

equilíbrio de 1,49 min a 100 % de A. A taxa de fluxo foi de $400 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ e o tempo total de corrida foi de 3 min para ambos os analitos (DCB e CTB). O tempo de retenção foi de 1,56 e 0,55 min para a DCB e a CTB, respectivamente. Os parâmetros da fonte ESI foram os seguintes: voltagem do capilar: +2,5 kV; gás de dessolvatação: $500 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$; temperatura de dessolvatação: $380 \text{ }^\circ\text{C}$; gás do cone: $50 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$; voltagem do cone: 25 V.

4.3. Resultados e discussões

4.3.1. Testes fotocatalíticos e mineralização

A Figura 4.3 mostra os resultados dos testes fotocatalíticos para os sistemas contendo os fármacos DCB, CTB, TMX e SDF na presença dos fotocatalisadores B_{1-350} e P25. Os valores de k_{ap} e R^2 de cada sistema são mostrados na Tabela 4.1. Estes dados foram construídos usando as áreas dos picos cromatográficos obtidas a partir dos cromatogramas de íons extraídos para o SDF, TMX, DCB e CTB protonados (m/z 475, 372, 183 e 244, respectivamente). A quantidade de fármaco adsorvida pelos fotocatalisadores na ausência de radiação UV-C durante 120 min foi insignificante. Conforme discutido no Capítulo 3, a Área Superficial Específica (ASE) dos dois fotocatalisadores é pequena.

Considerando o gráfico apresentado na Figura 4.3a observa-se que o fotocatalisador B_{1-350} apresentou maior capacidade de remoção do SDF após 120 min de exposição. No entanto, a capacidade de remoção dos dois fotocatalisadores testados foi a mesma para os sistemas contendo o TMX e a DCB, considerando o tempo de 120 min (Figura 4.3b e c, respectivamente). Entretanto, nota-se que a cinética de degradação é maior para o sistema contendo o B_{1-350} como fotocatalisador, Figura 4.3b e c e Tabela 4.1. Assim, os valores de k_{ap} comprovaram a maior eficiência do fotocatalisador B_{1-350} em comparação ao P25 para os fármacos SDF, TMX e DCB. Contudo, o fotocatalisador P25 foi mais eficiente que o B_{1-350} para a degradação da CTB, Figura 4.3d e Tabela 4.1. Porém, nenhum dos fotocatalisadores estudados foi capaz de degradar completamente a CTB nas condições utilizadas neste trabalho.

**Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário
TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas**

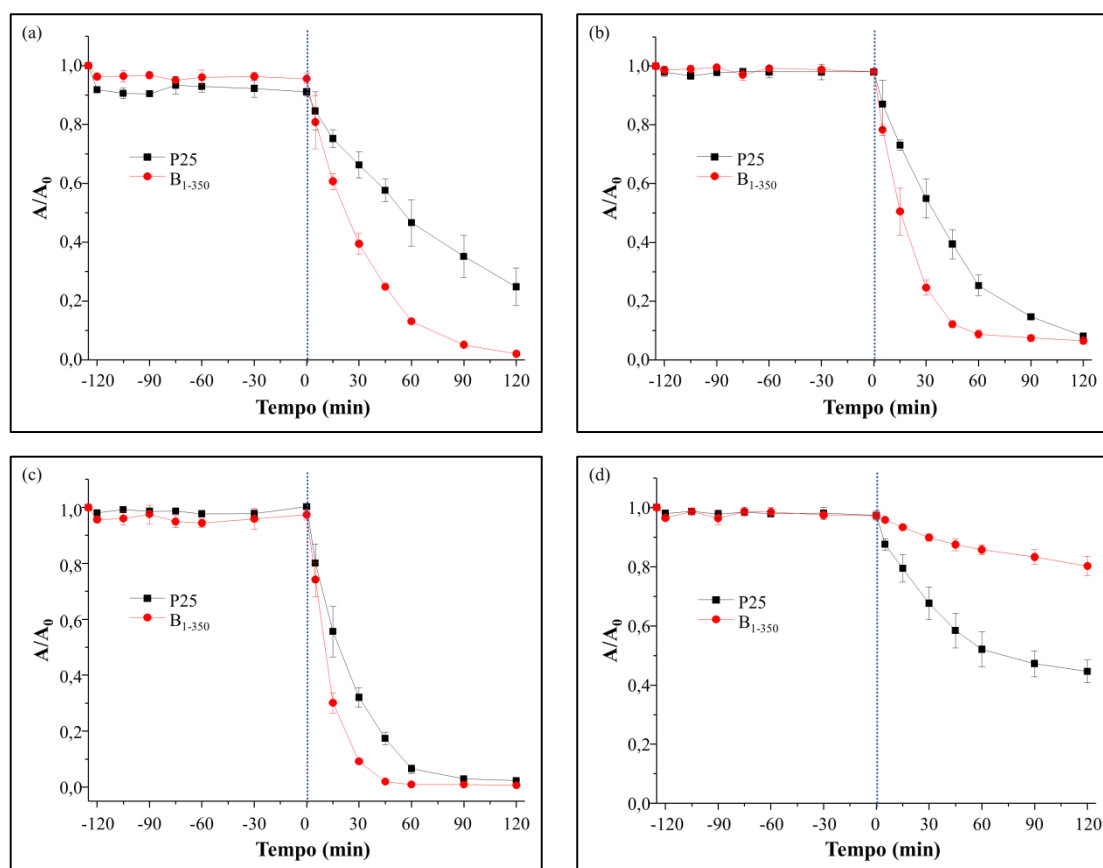


Figura 4.3. Variação das concentrações dos fármacos SDF (a), TMX (b), DCB (c) e CTB (d) em função do tempo para sistemas fotocatalíticos P25 e B₁₋₃₅₀. Dados obtidos por UPLC-MS.

Tabela 4.1. Valores de k_{ap} e R^2 para os sistemas fotocatalíticos estudados.

Fármaco	Fotocatalisador	k_{ap} (min ⁻¹)	R^2
SDF	P25	0,0099	0,9928
	B ₁₋₃₅₀	0,0296	0,9997
TMX	P25	0,0199	0,9983
	B ₁₋₃₅₀	0,0465	0,9998
DCB	P25	0,0384	0,9993
	B ₁₋₃₅₀	0,0868	0,9958
CTB	P25	0,0109	0,9900
	B ₁₋₃₅₀	0,0024	0,9929

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

Os testes de mineralização não apresentaram resultados confiáveis devido à baixa concentração dos fármacos utilizada neste trabalho. Portanto, esses resultados não serão apresentados e discutidos aqui.

4.3.2. Identificação dos subprodutos: proposta da rota de degradação

4.3.2.1. Sildenafil (SDF)

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram alguns exemplos dos espectros de massas para a degradação do SDF usando os fotocatalisadores B_{1-350} e P25, respectivamente. Observou-se que a diminuição da abundância relativa dos íons atribuídos às formas protonada (m/z 475) e sodiada (m/z 497) do SDF é mais proeminente no sistema contendo o fotocatalisador B_{1-350} .

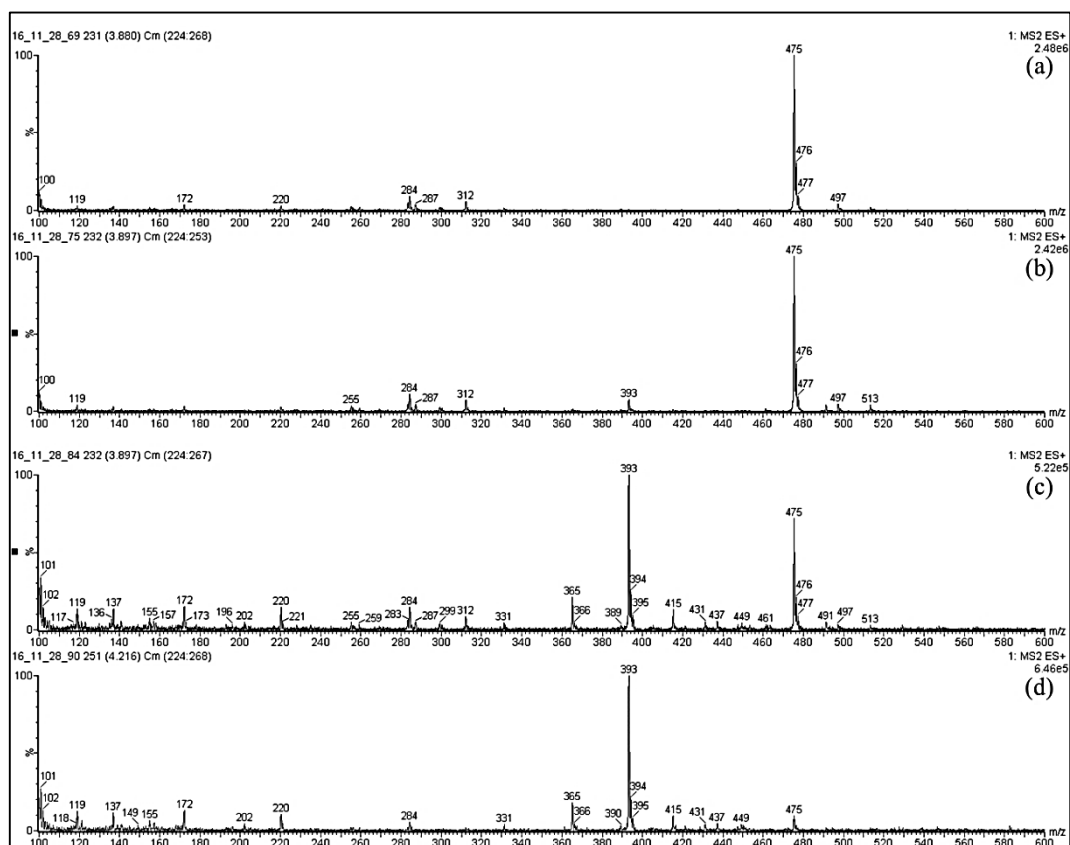


Figura 4.4. Espectros de massas registrados para as alíquotas recolhidas do sistema contendo o fármaco SDF na presença do fotocatalisador B_{1-350} para os tempos de reação: 0 (a), 15 (b), 60 (c) e 120 min (d).

Uma análise cuidadosa destes espectros de massas (Figuras 4.4 e 4.5) revela a presença de 6 íons claramente distinguíveis do “background”. Esses íons se referem aos

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

subprodutos e foram observados em ambos os sistemas fotocatalíticos. A intensidade relativa de tais subprodutos foi maior no sistema contendo o fotocatalisador B_{1-350} . O sistema contendo o fotocatalisador P25 apresentou menor degradação em função do tempo e, conseqüentemente, uma menor velocidade de formação de subprodutos.

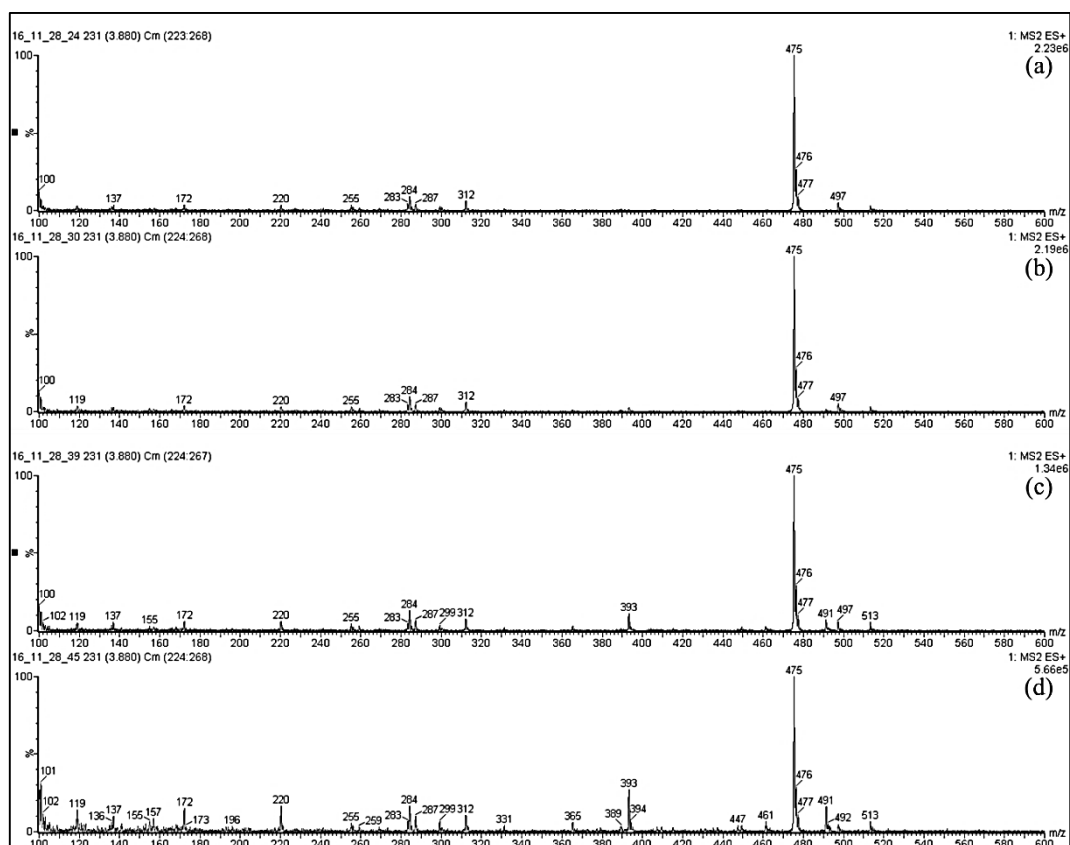


Figura 4.5. Espectros de massas registrados para as alíquotas recolhidas do sistema contendo o fármaco SDF na presença do fotocatalisador P25 para os tempos de reação: 0 (a), 15 (b), 60 (c) e 120 min (d).

A Figura 4.6 mostra os cromatogramas de íons extraídos obtidos para cada um dos 7 íons ($[\text{SDF} + \text{H}]^+ m/z$ 475, $[\mathbf{1} + \text{H}]^+ m/z$ 491, $[\mathbf{2} + \text{H}]^+ m/z$ 449, $[\mathbf{3} + \text{H}]^+ m/z$ 431, $[\mathbf{4} + \text{H}]^+ m/z$ 461, $[\mathbf{5} + \text{H}]^+ m/z$ 393 e $[\mathbf{6} + \text{H}]^+ m/z$ 365) confirmando a formação dos 6 subprodutos em solução para o sistema fotocatalítico B_{1-350} . Observou-se que alguns subprodutos apresentaram coeluição devido às estruturas bastante semelhantes. No entanto, com o auxílio da MS foi possível identificar tais subprodutos. Com base nestes resultados, uma rota para a fotodegradação do SDF foi proposta, conforme apresentado na Figura 4.7.

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafil e drogas citostáticas

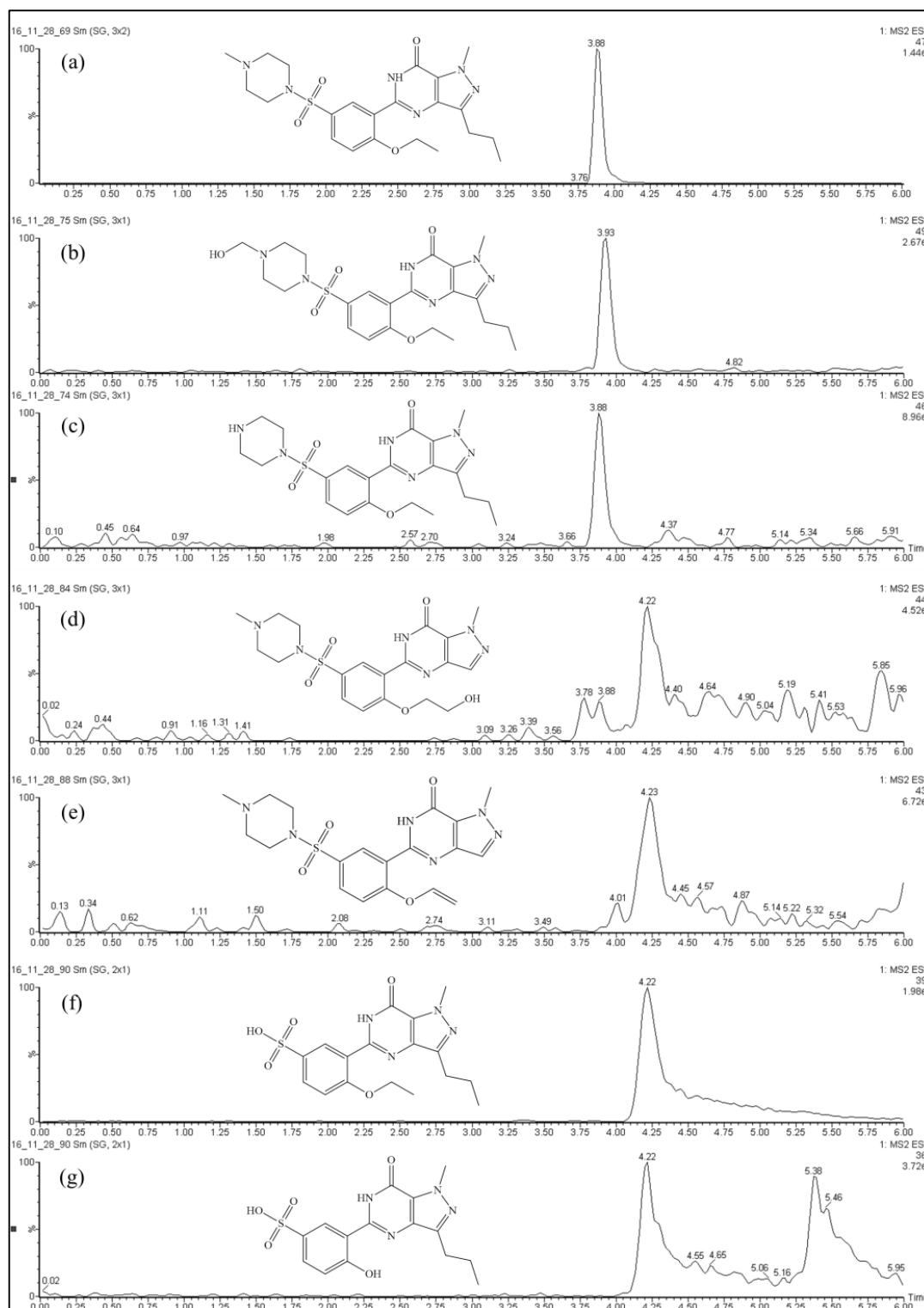


Figura 4.6. Cromatogramas do íon extraído para: $[SDF + H]^+$ m/z 475 (a), $[1 + H]^+$ m/z 491 (b), $[4 + H]^+$ m/z 461 (c), $[2 + H]^+$ m/z 449 (d), $[3 + H]^+$ m/z 431 (e), $[5 + H]^+$ m/z 393 (f) e $[6 + H]^+$ m/z 365 (g). Os resultados se referem às alíquotas coletadas após a submissão de uma solução aquosa de SDF ao sistema contendo o fotocatalisador B₁₋₃₅₀ por 0 (m/z 475), 15 (m/z 491 e 461), 60 (m/z 449) e 120 min (para os outros íons).

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e P25 frente à degradação de sildenafil e drogas citostáticas

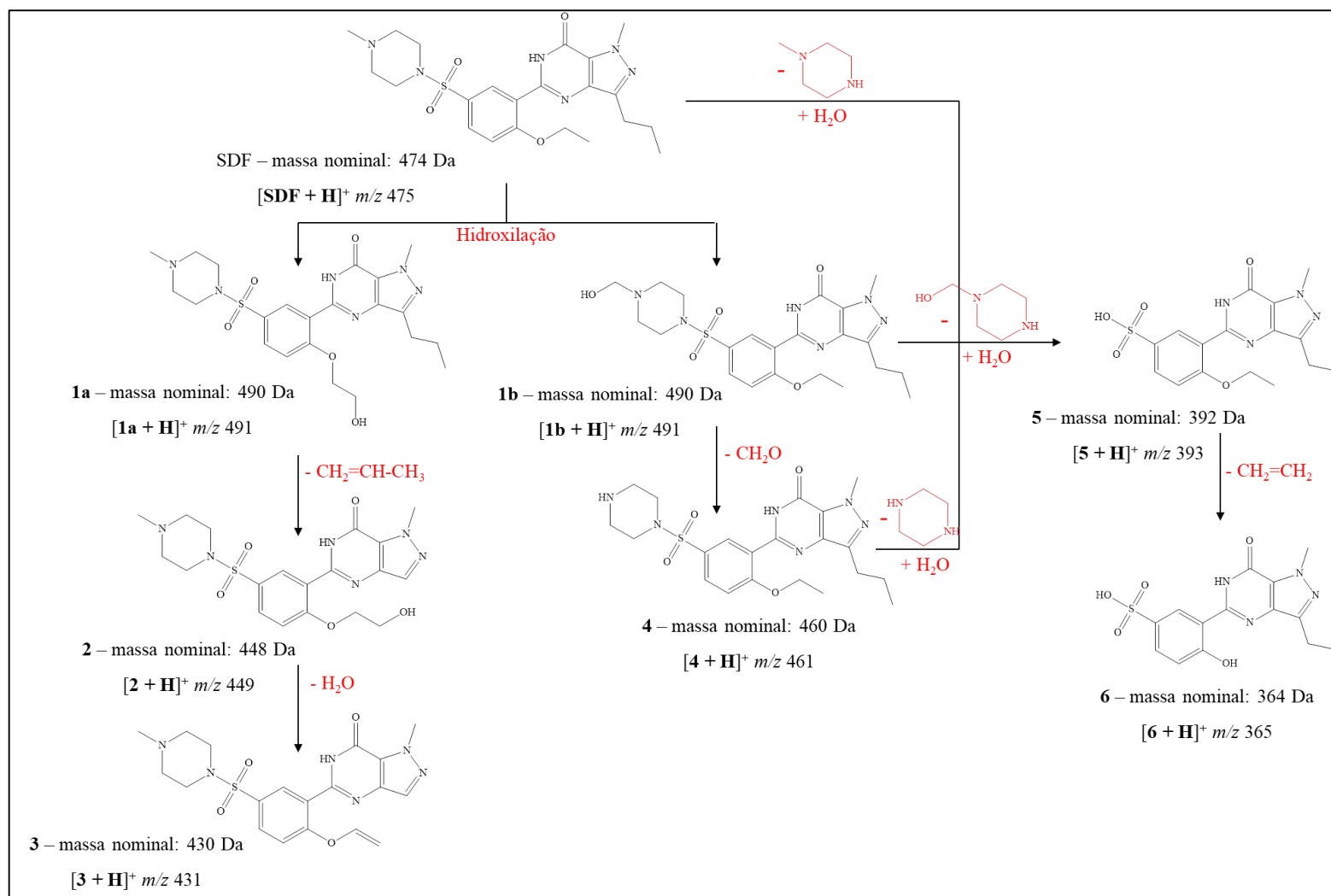


Figura 4.7. Rota proposta para a fotodegradação do SDF induzida pelos sistemas fotocatalíticos B_{1-350} e P25.

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

Como pode ser observado na Figura 4.7, todos os subprodutos foram originários de uma oxidação inicial da molécula de SDF seguida de sucessivas hidroxilações e perdas de ramificação. É importante mencionar que todos esses subprodutos, com exceção apenas do **3**, foram relatados anteriormente por vários grupos de pesquisa (Medana *et al.*, 2011; Eichhorn *et al.*, 2012; Acena *et al.*, 2014; Herbert *et al.*, 2015). Sendo que alguns grupos de pesquisas propuseram estruturas distintas. Contudo, neste trabalho, as estruturas de alguns subprodutos foram apresentadas de forma diferente a descrita na literatura. Nesse caso foram levadas em consideração as reações orgânicas envolvidas para se propor as estruturas mais prováveis de tais subprodutos.

A Figura 4.8 mostra a concentração relativa de cada subproduto (um valor de 100 foi atribuído à maior concentração) em relação ao tempo de reação para os dois sistemas avaliados. A concentração de cada subproduto foi obtida pela área do cromatograma de íons extraídos. Para tanto foi realizada uma relação entre a área no tempo zero e os demais tempos de reação.

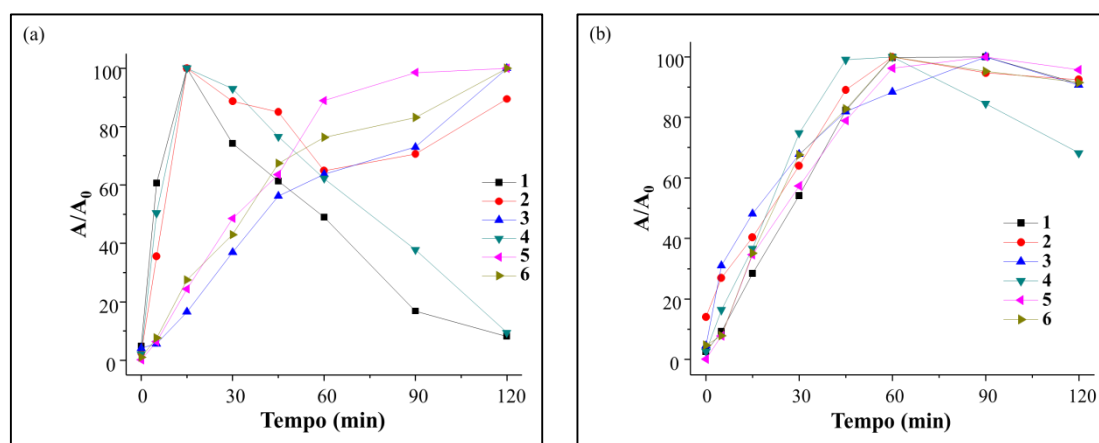


Figura 4.8. Variação das concentrações dos subprodutos do SDF em função do tempo de reação para os sistemas contendo os fotocatalisadores: B_{1-350} (a) e P25 (b). Um valor de 100 foi atribuído à concentração máxima de cada subproduto. Dados obtidos por UPLC-MS.

Para o sistema contendo o fotocatalisador B_{1-350} , os subprodutos **1** e **4** foram praticamente removidos da solução após 120 min de exposição, Figura 4.8a. No entanto, os demais subprodutos com menores massas (**2**, **3**, **5** e **6**) ainda estavam em formação no tempo de 120 min. Isto indica que os subprodutos **2**, **3**, **5** e **6** são derivados

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

não apenas do íon de m/z 475, mas também da subsequente degradação dos subprodutos **1** e **4**, comprovando a rota de degradação proposta. Observou-se que para o sistema contendo o fotocatalisador P25, todos os subprodutos foram persistentes em solução após o mesmo tempo de exposição, Figura 4.8b. Esses resultados confirmam que o sistema fotocatalítico B₁₋₃₅₀ foi mais eficiente na degradação do SDF, conforme discutido.

4.3.2.2. Tamoxifeno (TMX)

As Figuras 4.9 e 4.10 mostram alguns exemplos dos espectros de massas para a degradação do TMX usando os fotocatalisadores B₁₋₃₅₀ e P25, respectivamente. Observou-se que a diminuição da abundância relativa do íon atribuído à forma protonada (m/z 372) do TMX é mais proeminente no sistema contendo o fotocatalisador B₁₋₃₅₀. Este íon (m/z 372) foi completamente removido deste sistema após 60 min como mostrado na Figuras 4.3b e 4.9c. O mesmo foi observado para o sistema contendo o fotocatalisador P25 somente após 120 min de reação (Figuras 4.3b e 4.10d).

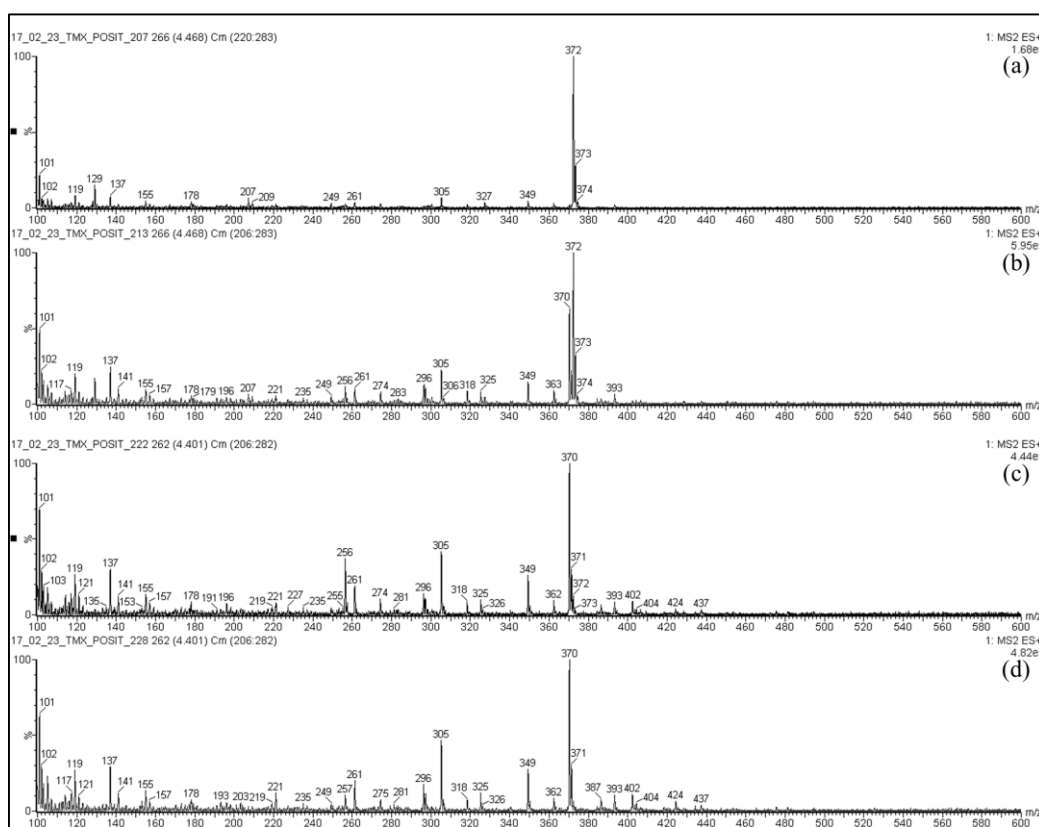


Figura 4.9. Espectros de massas registrados para as alíquotas recolhidas do sistema contendo o fármaco TMX na presença do fotocatalisador B₁₋₃₅₀ para os tempos de reação: 0 (a), 15 (b), 60 (c) e 120 min (d).

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

Através de uma análise dos espectros de massas observou-se a presença de 6 íons relativos aos subprodutos, Figuras 4.9 e 4.10. Todos os subprodutos foram observados em ambos os sistemas fotocatalíticos, exceto o subproduto **10** que foi observado apenas no sistema contendo o fotocatalisador B_{1-350} . A intensidade relativa dos íons referentes aos subprodutos foi maior no sistema contendo o B_{1-350} como fotocatalisador. O sistema contendo o fotocatalisador P25 exibiu uma menor cinética de degradação em função do tempo, por isso os subprodutos produzidos por este sistema apresentaram menor concentração. Ou, ainda, o sistema contendo o fotocatalisador P25 pode ter provocado uma maior mineralização do TMX diminuindo a concentração de seus subprodutos.

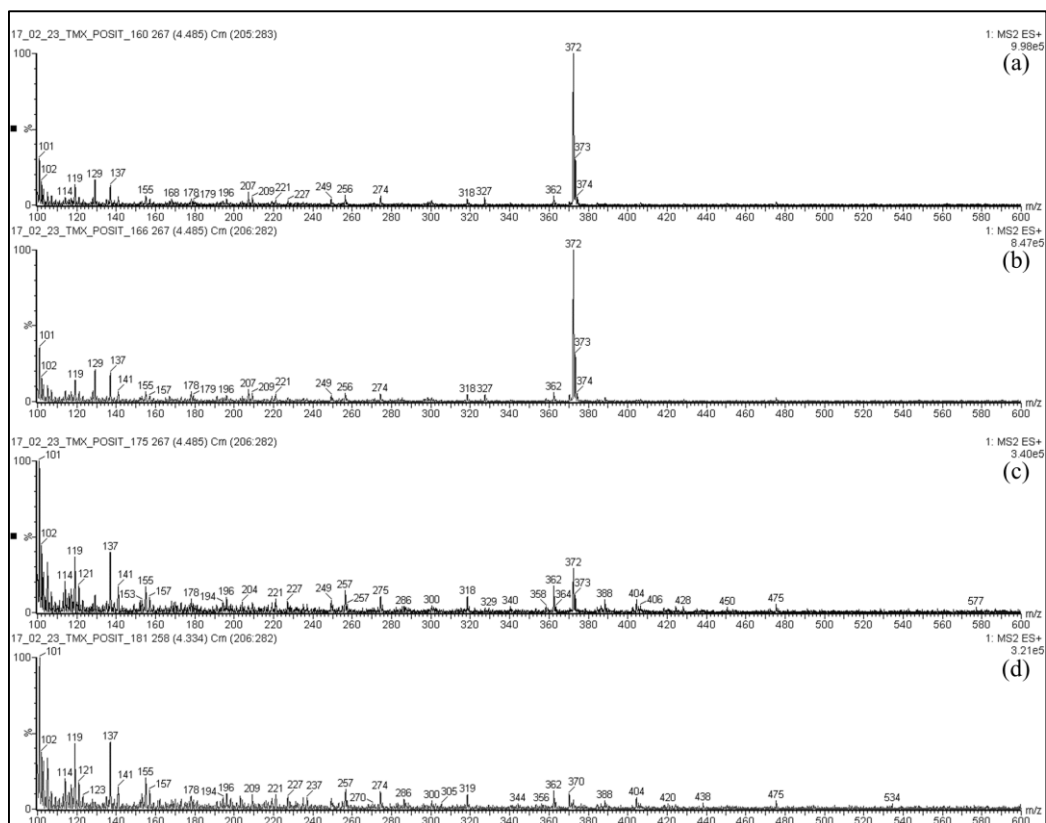


Figura 4.10. Espectros de massas registrados para as alíquotas recolhidas do sistema contendo o fármaco TMX na presença do fotocatalisador P25 para os tempos de reação: 0 (a), 15 (b), 60 (c) e 120 min (d).

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafil e drogas citostáticas

A Figura 4.11 mostra os cromatogramas de íons extraídos obtidos para cada um dos 7 íons ([**TMX** + **H**]⁺ *m/z* 372, [**7** + **H**]⁺ *m/z* 370, [**8** + **H**]⁺ *m/z* 404, [**9** + **H**]⁺ *m/z* 386, [**10** + **H**]⁺ *m/z* 287, [**11** + **H**]⁺ *m/z* 402 e [**12** + **H**]⁺ *m/z* 418) confirmando a formação dos 6 subprodutos para o sistema contendo o fotocatalisador B₁₋₃₅₀. Vale ressaltar que o íon de *m/z* 424 é na verdade o subproduto **11** na sua forma sodiada. Os subprodutos **8** e **11** apresentaram isomeria (Figura 4.11c e 4.11d), o que é bastante plausível dada a estrutura da molécula. A eliminação de H₂ também é uma proposta razoável, pois permite a extensão da conjugação pela formação de mais um anel aromático.

A rota para a fotodegradação do TMX considerando a estrutura molecular do isômero mais provável é apresentada na Figura 4.12. Conforme observado, a formação dos subprodutos ocorre por sucessivas hidroxilações, fechamento do anel (eliminação de H₂) e perda de ramificações. É importante mencionar que alguns desses subprodutos (**7**, **8**, **9** e **11**) já foram relatados anteriormente na literatura (Dellagrecia *et al.*, 2007; Ferrando-Climent *et al.*, 2017). A posição das hidroxilas inseridas na estrutura do TMX foi definida com base em conhecimentos de química orgânica, no entanto, é possível que essas hidroxilas assumam outras posições. Os conhecimentos de química orgânica também foram úteis para propor as estruturas dos subprodutos ainda não descritos na literatura.

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

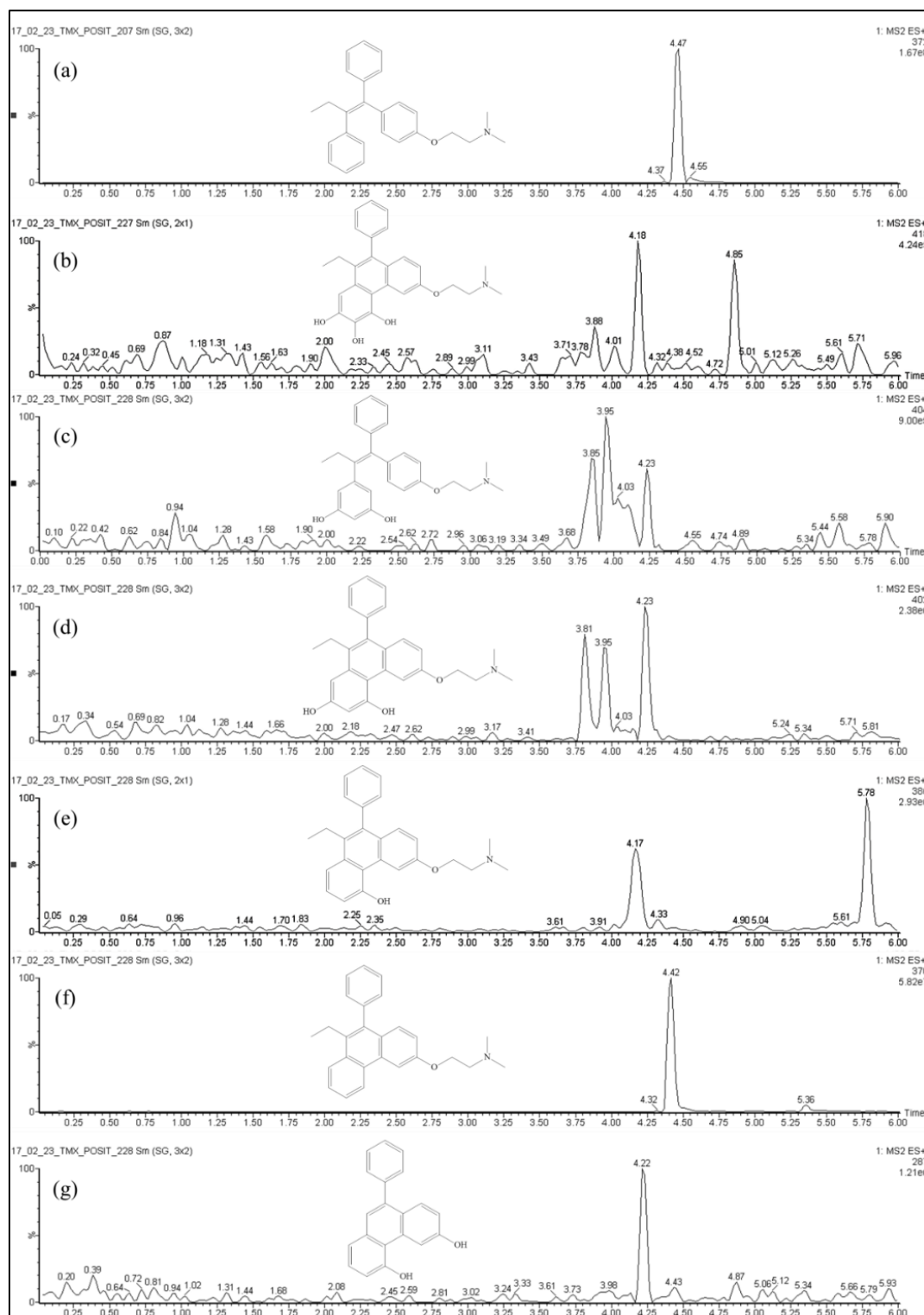


Figura 4.11. Cromatograma do íon extraído para: $[TMX + H]^+$ m/z 372 (a), $[12 + H]^+$ m/z 418 (b), $[8 + H]^+$ m/z 404 (c), $[11 + H]^+$ m/z 402 (d), $[9 + H]^+$ m/z 386 (e), $[7 + H]^+$ m/z 370 (f) e $[10 + H]^+$ m/z 287 (g). Os resultados se referem às alíquotas coletadas após a submissão de uma solução aquosa de TMX ao sistema contendo o fotocatalisador B_{1-350} por 0 (m/z 372) e 120 min (para os demais íons).

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e P25 frente à degradação de sildenafil e drogas citostáticas

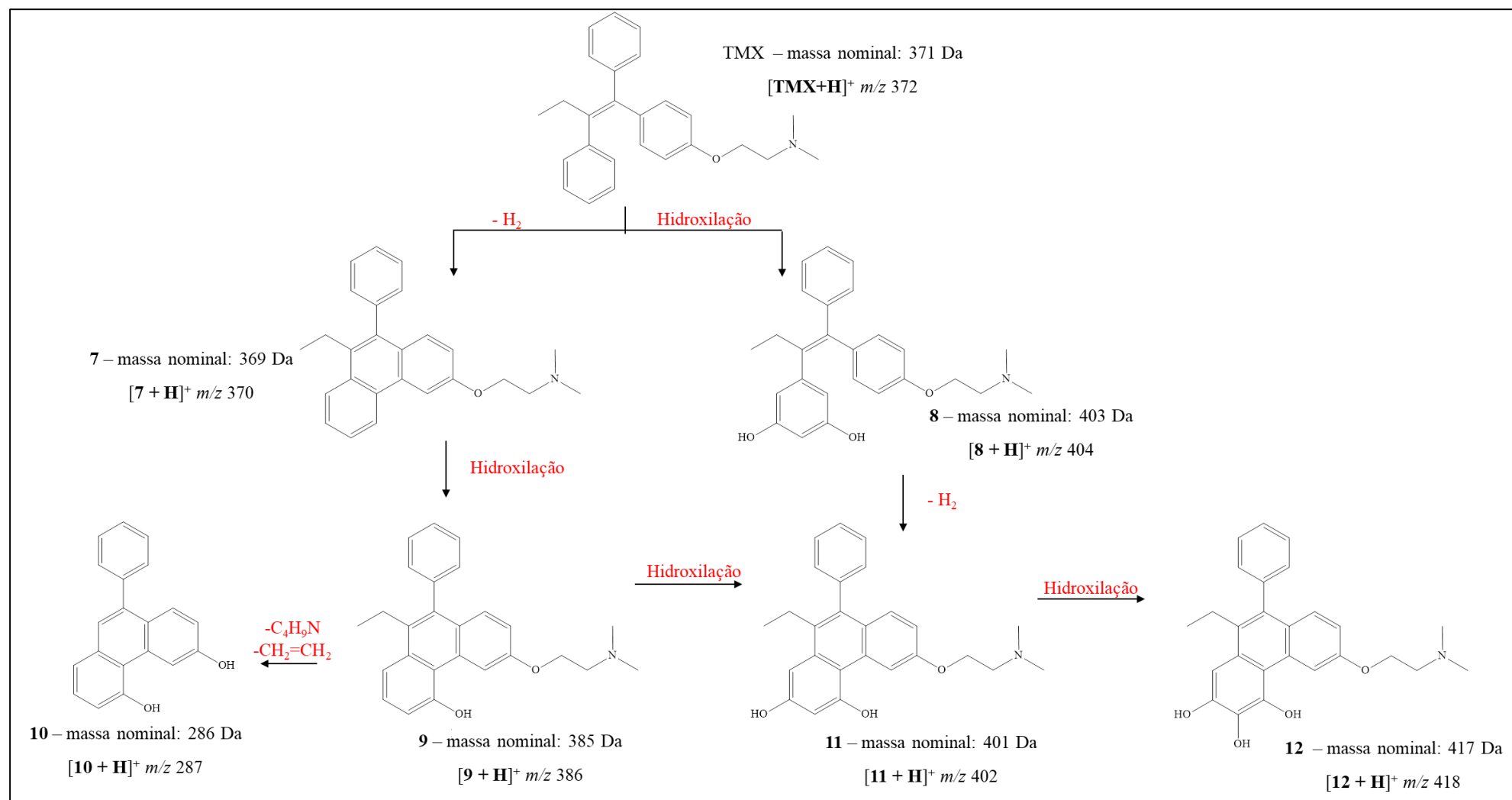


Figura 4. 12. Rota proposta para a fotodegradação do TMX induzida pelos sistemas fotocatalíticos B₁₋₃₅₀ e P25.

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

A Figura 4.13 mostra a concentração relativa de cada subproduto do TMX em função do tempo de reação para os dois sistemas avaliados. A concentração de cada subproduto foi obtida pela área dos cromatogramas de íons extraídos. Para tanto foi realizada uma relação entre a área no tempo zero e os demais tempos de reação. O subproduto **10** foi observado apenas no sistema contendo o fotocatalisador B_{1-350} . Para os dois sistemas, todos os subprodutos foram persistentes em solução após 120 min de reação. Esses resultados indicam que ambos os sistemas tiveram eficiência de remoção muito similar para os subprodutos do TMX em solução aquosa.

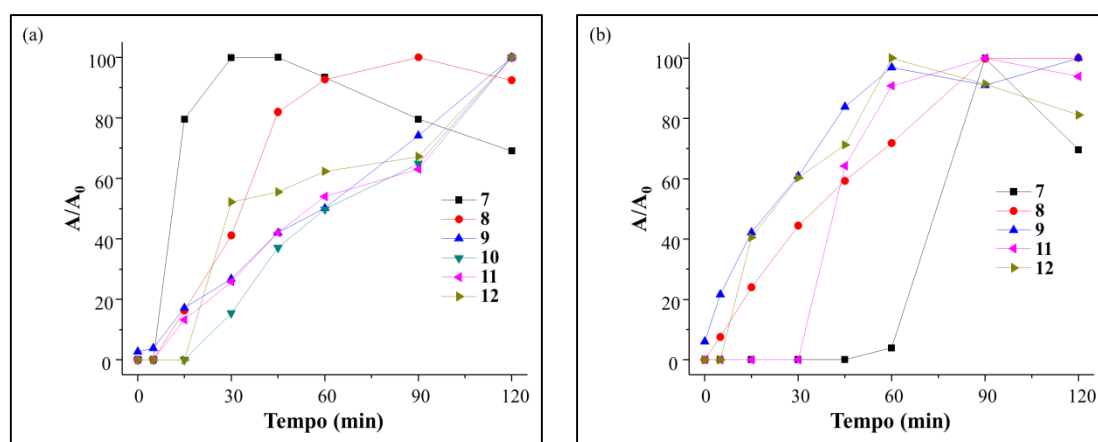


Figura 4.13. Variação das concentrações dos subprodutos do TMX em função do tempo de reação para os sistemas contendo os fotocatalisadores: B_{1-350} (a) e P25 (b). Um valor de 100 foi atribuído à concentração máxima de cada subproduto. Dados obtidos por UPLC-MS.

4.3.2.3. Dacarbazina (DCB)

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram alguns exemplos dos espectros de massas para a degradação da DCB usando os fotocatalisadores B_{1-350} e P25, respectivamente. A DCB (m/z 183) se fragmentou originando os íons de m/z 166, 138 e 123. Vale ressaltar que o íon de m/z 205 é o aduto de sódio do íon de m/z 183. A Figura 4.16 mostra os cromatogramas de íons extraídos obtidos para cada um desses íons confirmando a formação dos fragmentos. Observou-se que essa fragmentação ocorre na fonte e todos os fragmentos aparecem desde o tempo zero. A intensidade de todos os fragmentos diminui proporcionalmente a do íon de m/z 183 em função do tempo de reação. Além

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

disso, todos os fragmentos apresentaram o mesmo tempo de retenção confirmando a fragmentação na fonte, Figura 4.16.

As estruturas dos fragmentos da DCB foram propostas de acordo com os trabalhos de Fabrizi *et al.* (2012). Conforme mostrado nas Figuras 4.3c e 4.14c, a DCB protonada (m/z 183) foi completamente removida do sistema contendo o fotocatalisador B_{1-350} após 60 min. O mesmo só foi observado para o sistema contendo o fotocatalisador P25 após 120 min de reação (Figuras 4.3c 4.15d). Tal resultado, mais uma vez, comprova a eficiência do fotocatalisador B_{1-350} . É importante mencionar que a formação de subprodutos para ambos os sistemas não foi observada. Devido à fragilidade da molécula, é provável que ela tenha sido completamente mineralizada.

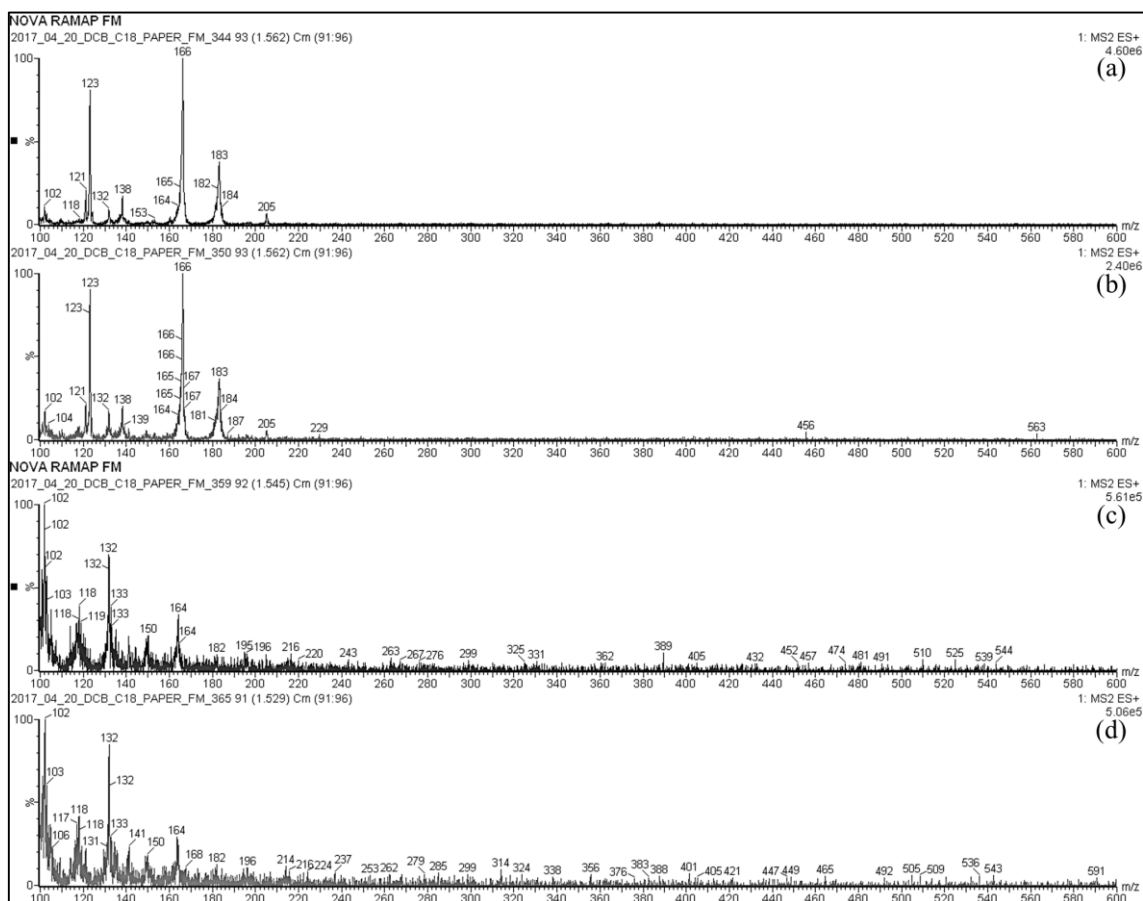


Figura 4.14. Espectros de massas registrados para as alíquotas recolhidas do sistema contendo o fármaco DCB na presença do fotocatalisador B_{1-350} para os tempos de reação: 0 (a), 15 (b), 60 (c) e 120 min (d). Observe que a abundância relativa do íon de m/z 183 e 205 (DCB protonada e sodiada, respectivamente) e seus fragmentos de m/z 166, 138 e 123 diminuem em função do tempo de reação.

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

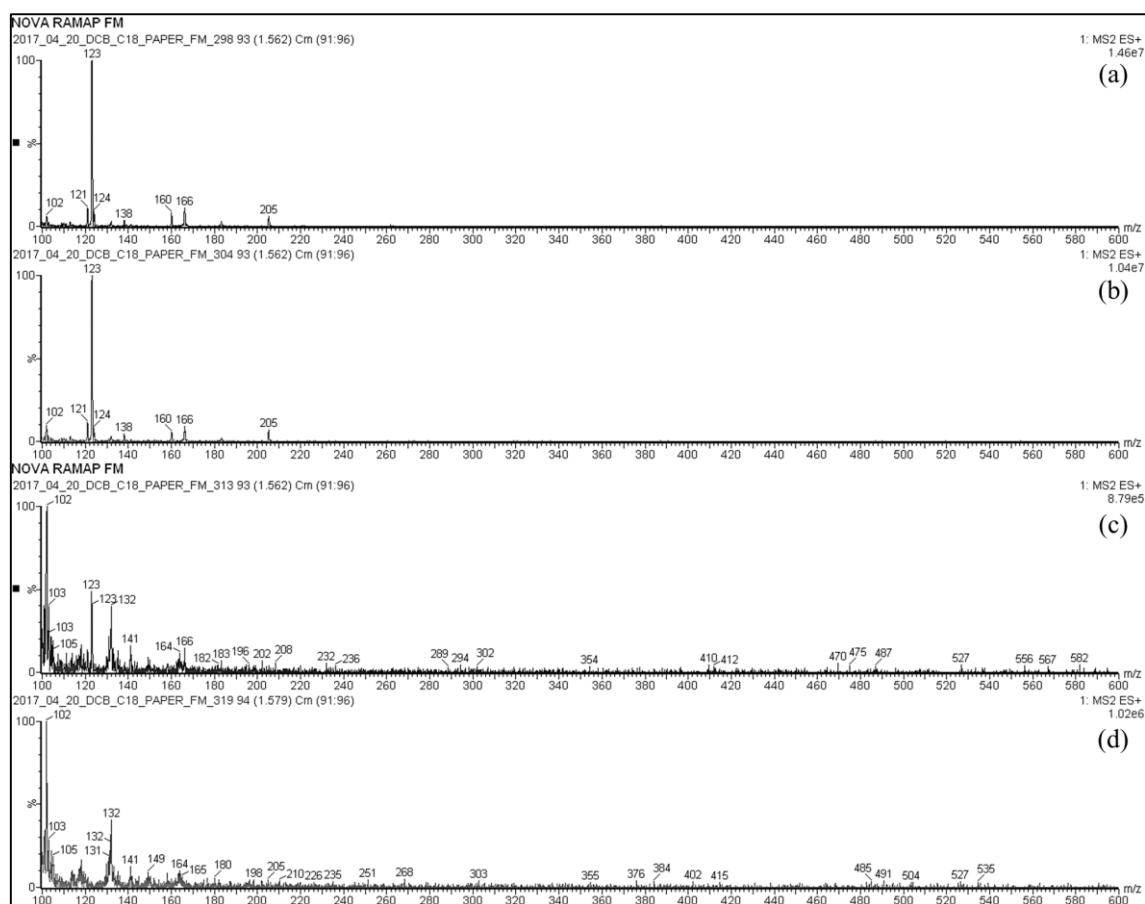


Figura 4.15. Espectros de massas registrados para as alíquotas recolhidas do sistema contendo o fármaco DCB na presença do fotocatalisador P25 para os tempos de reação: 0 (a), 15 (b), 60 (c) e 120 min (d). Observe que a abundância relativa do íon de m/z 183 e 205 (DCB protonada e sodiada, respectivamente) e seus fragmentos de m/z 166, 138 e 123 diminuem em função do tempo de reação.

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

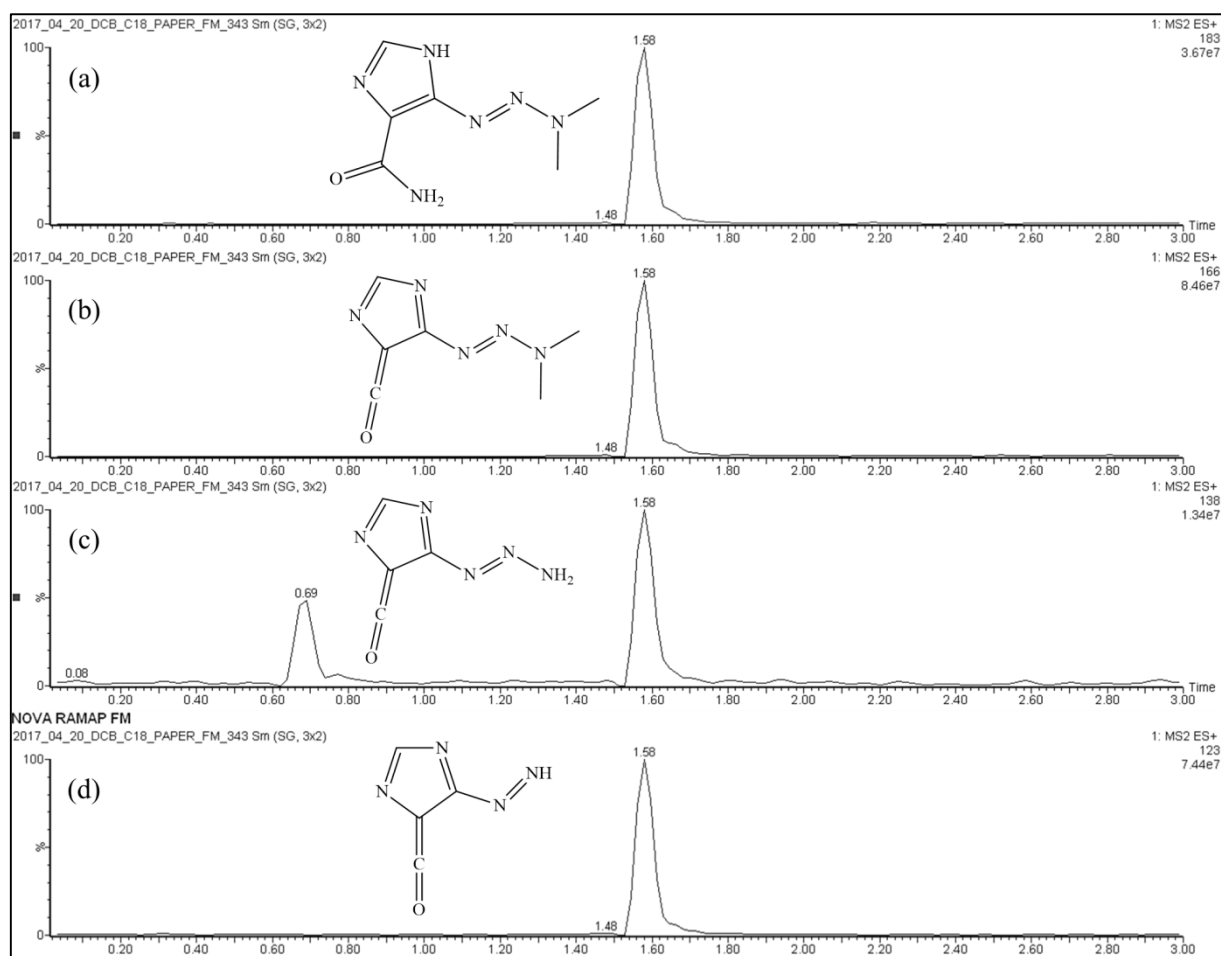


Figura 4.16. Cromatogramas de íons extraídos para a DCB protonada m/z 183 (a) e seus fragmentos: m/z 166 (b), m/z 138 (c) e m/z 123 (d). Os resultados se referem às alíquotas coletadas após a submissão de uma solução aquosa de DCB ao sistema contendo o fotocatalisador B₁₋₃₅₀ por 0 min.

4.3.2.4. Citarabina (CTB)

As Figuras 4.17 e 4.18 mostram alguns exemplos dos espectros de massas obtidos para a degradação da CTB usando os fotocatalisadores B₁₋₃₅₀ e P25, respectivamente. É possível observar que ocorreu a fragmentação da CTB (m/z 244) originando o íon de m/z 112 referente à citosina (Ocampo-Pérez *et al.*, 2016; Koltsakidou *et al.*, 2017). A Figura 4.19 mostra os cromatogramas de íons extraídos obtidos para esses dois íons e comprova a ocorrência de fragmentação na fonte sofrida pela DCB. Através das Figuras 4.17 e 4.18 observou-se que os dois íons aparecem a partir do primeiro tempo de coleta e permanecem até o final. Conforme mostrado na Figura 4.3d, o sistema contendo o fotocatalisador P25 removeu cerca de 60 % da CTB

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

em solução enquanto o sistema contendo o fotocatalisador B_{1-350} removeu apenas 20 %, ambos dentro de 120 min de reação. Portanto, para este substrato, o sistema contendo o fotocatalisador P25 foi mais eficiente. No entanto, é possível notar que a cinética de degradação é lenta para ambos os sistemas fotocatalíticos. É importante mencionar que a formação de subprodutos para ambos os sistemas não foi observada. Portanto, é possível que a porcentagem de CTB que foi degradada seja diretamente mineralizada, dada a estrutura da molécula. Vale ressaltar que a CTB foi persistente mesmo após 120 min de exposição aos sistemas fotocatalíticos.

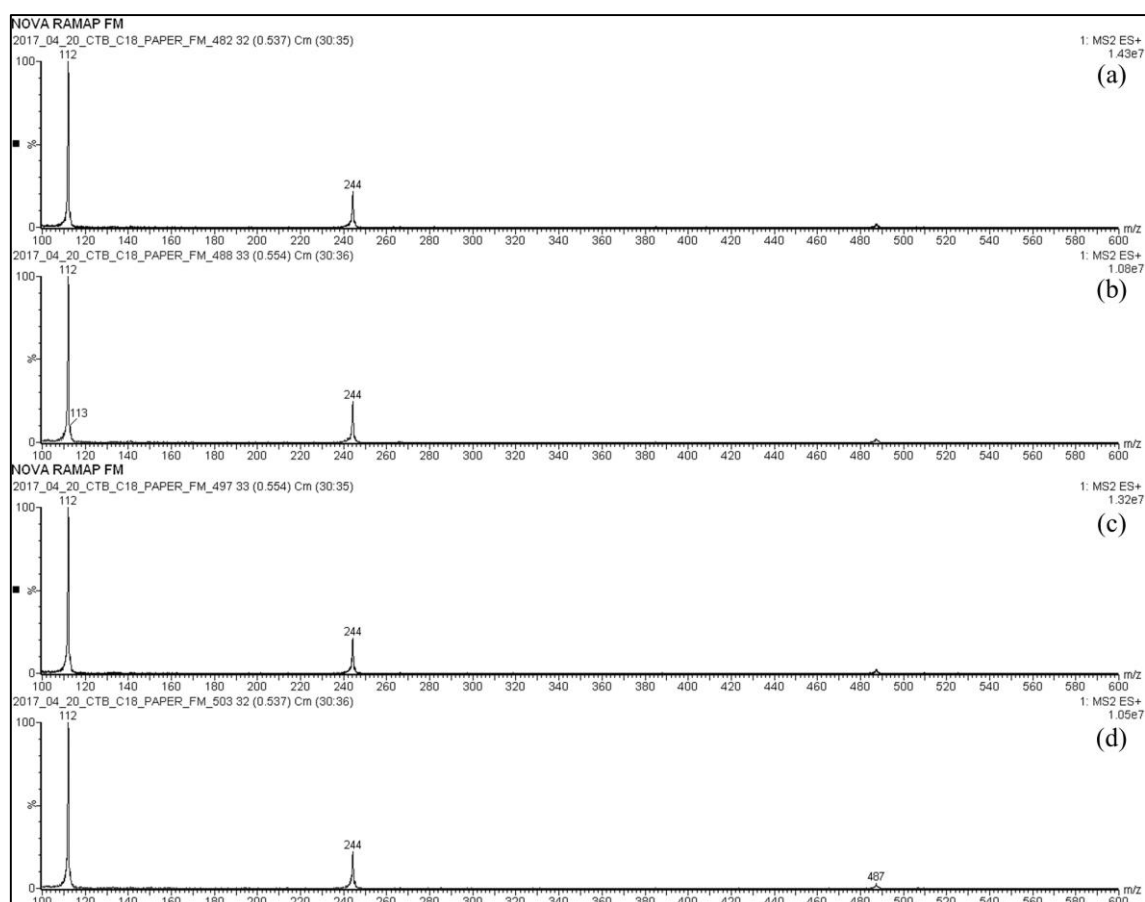


Figura 4.17. Espectros de massas registrados para as alíquotas recolhidas do sistema contendo o fármaco CTB na presença do fotocatalisador B_{1-350} para os tempos de reação: 0 (a), 15 (b), 60 (c) e 120 min (d). Observe que a abundância relativa do íon de m/z 244 (CTB protonada) e seu fragmento de m/z 112 não variou em função do tempo de reação.

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

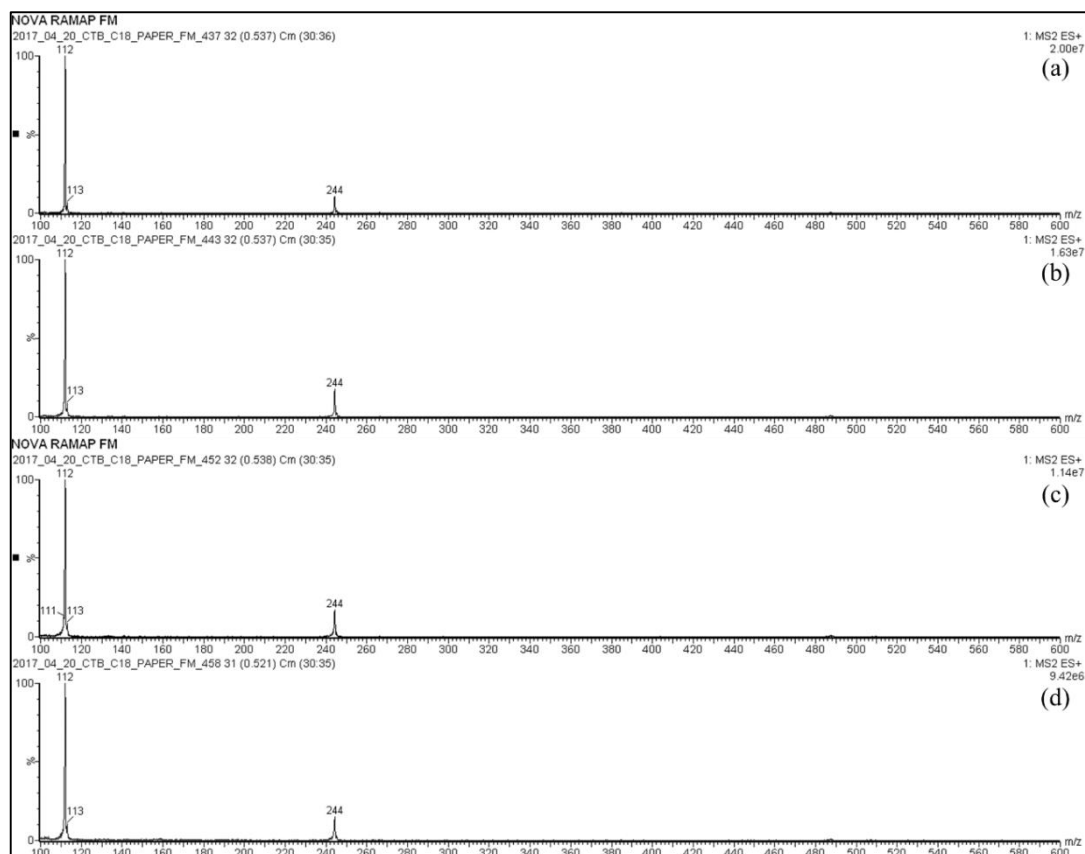


Figura 4.18. Espectros de massas registrados para as alíquotas recolhidas do sistema contendo o fármaco CTB na presença do fotocatalisador P25 para os tempos de reação: 0 (a), 15 (b), 60 (c) e 120 min (d). Observe que a abundância relativa do íon de m/z 244 (CTB protonada) e seu fragmento de m/z 112 não variou em função do tempo de reação.

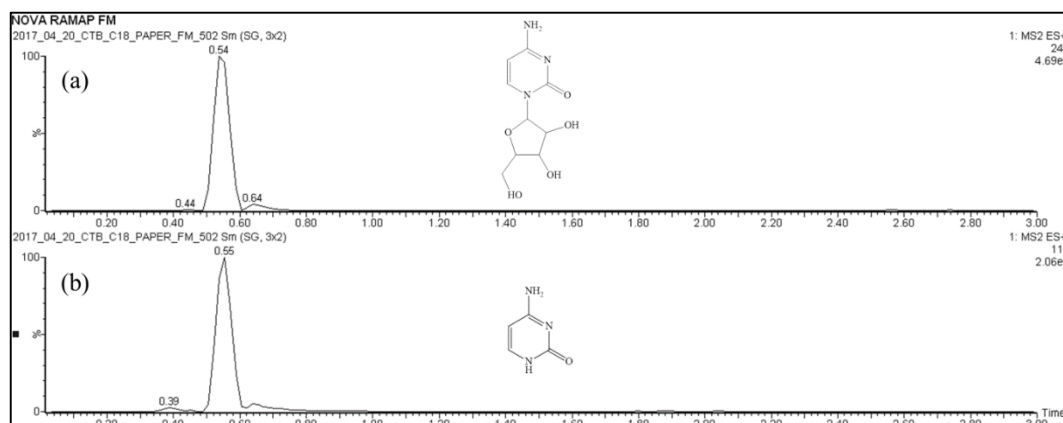


Figura 4.19. Cromatogramas de íons extraídos para a CTB protonada (m/z 244) (a) e seu fragmento de m/z 112 (b). Os resultados se referem às alíquotas coletadas após a submissão de uma solução aquosa de CTB ao sistema contendo o fotocatalisador B_{1-350} por 120 min.

4.4. Conclusões

No presente trabalho foi comparada a atividade fotocatalítica dos sistemas B₁₋₃₅₀ e P25 na degradação dos fármacos: SDF, TMX, DCB e CTB. A CTB se mostrou resistente a degradação para os dois sistemas fotocatalíticos estudados. Nas condições usadas neste trabalho, a degradação máxima da CTB (60 %) em função do tempo foi obtida utilizando o P25 como fotocatalisador. Os outros fármacos (SDF, TMX e DCB) foram completamente convertidos em seus subprodutos e apresentaram maior degradação na presença do fotocatalisador B₁₋₃₅₀. Isto comprova que o fotocatalisador B₁₋₃₅₀ possui maior eficiência fotocatalítica do que o P25, conforme discutido no Capítulo 3. As interfaces B₂O₃-TiO₂-SiO₂ foram as possíveis responsáveis por tal eficiência.

As reações fotocatalíticas foram monitoradas por UPLC-MS e observou-se que os fármacos foram degradados de forma eficiente e que os subprodutos foram formados continuamente para os sistemas contendo SDF e TMX. Os sistemas contendo os fármacos DCB e CTB não apresentaram subprodutos de degradação. Estes sistemas apresentaram fragmentação na fonte de ionização do espectrômetro de massas. Tal fato está relacionado a fragilidade das duas moléculas (DCB e CTB). Devido a esta fragilidade é possível que ao se degradarem, tais moléculas tenham se mineralizado ou formados subprodutos de massa muito pequena, dificultando sua detecção pelo espectrômetro de massas.

Embora existam alguns estudos que avaliem os possíveis produtos de fototransformação desses fármacos em água; com exceção da CTB, não é conhecido um estudo que detalhe o processo de fotocatalise desses fármacos avaliando os subprodutos e propondo uma provável rota de degradação. Além disso, alguns subprodutos propostos neste trabalho ainda não foram descritos na literatura e precisam ser estudados em relação aos seus efeitos tóxicos e sua biodegradabilidade.

4.5. Referências

- ACENA, J. et al. Structure elucidation of phototransformation products of unapproved analogs of the erectile dysfunction drug sildenafil in artificial freshwater with UPLC-Q Exactive-MS. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 49, n. 12, p. 1279-1289, 2014. ISSN 1076-5174.
- ALMEIDA, V. L. D. et al. Câncer e agentes antineoplásicos ciclo-celular específicos e ciclo-celular não específicos que interagem com o DNA: uma introdução. **Química Nova**, v. 28, p. 118-129, 2005. ISSN 0100-4042.
- BAHRPEYMA, S.; HEMMATEENEJAD, B.; JAVIDNIA, K. Photo-degradation study of dacarbazine by spectrophotometric–chemometrics and HPLC methods. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 13, n. 2, p. 221-229, 2016. ISSN 1735-2428.
- BARH, D. Omics Approaches in Breast Cancer: Towards Next-Generation Diagnosis, Prognosis and Therapy. India: Springer, 2014. ISBN 9788132208433.
- BOLONG, N. et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, n. 1–3, p. 229-246, 2009. ISSN 0011-9164.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n 430, de 13 de maio de 2011: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília: 2011.
- BRITO, C.; PORTELA, M. C.; VASCONCELLOS, M. T. L. D. Factors associated to persistence with hormonal therapy in women with breast cancer. **Revista de saúde pública**, v. 48, n. 2, p. 284-295, 2014. ISSN 0034-8910.
- CAVALLI, F. et al. Textbook of Medical Oncology, 4 ed. Florida: CRC Press, 2009. ISBN 9780203092897.
- CONTI, R. M.; FEIN, A. J.; BHATTA, S. S. National Trends In Spending On And Use Of Oral Oncologics, First Quarter 2006 Through Third Quarter 2011. **Health affairs (Project Hope)**, v. 33, n. 10, p. 1721-1727, 2014. ISSN 0278-2715/1544-5208.
- DE FELICE, B. et al. Molecular Characterization of Microbial Population Dynamics during Sildenafil Citrate Degradation. **Molecular Biotechnology**, v. 41, n. 2, p. 123, 2008. ISSN 1559-0305.

**Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário
TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas**

- DELLAGRECA, M. et al. Phototransformation products of tamoxifen by sunlight in water. Toxicity of the drug and its derivatives on aquatic organisms. **Chemosphere**, v. 67, n. 10, p. 1933-1939, 2007. ISSN 0045-6535.
- EICHHORN, P. et al. Identification of phototransformation products of sildenafil (Viagra) and its N-demethylated human metabolite under simulated sunlight. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 47, n. 6, p. 701-711, 2012. ISSN 1076-5174.
- EITEL, A.; SCHERRER, M.; KÜMMERER, K. Handling Cytostatic Drugs: A Practical Guide. Nova York: Bristol-Myers-Squibb, 1999. ISBN 9783000040320.
- FABRIZI, G. et al. DESI-MS2: a rapid and innovative method for trace analysis of six cytostatic drugs in health care setting. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 403, n. 4, p. 973-983, 2012. ISSN 1618-2642.
- FENG, L. et al. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 944-964, 2013. ISSN 1385-8947.
- FERRANDO-CLIMENT, L. et al. Non conventional biological treatment based on *Trametes versicolor* for the elimination of recalcitrant anticancer drugs in hospital wastewater. **Chemosphere**, v. 136, n. Supplement C, p. 9-19, 2015. ISSN 0045-6535.
- FERRANDO-CLIMENT, L. et al. Elimination study of the chemotherapy drug tamoxifen by different advanced oxidation processes: Transformation products and toxicity assessment. **Chemosphere**, v. 168, p. 284-292, 2017. ISSN 0045-6535.
- FLOWER, R. Lifestyle drugs: pharmacology and the social agenda. **Trends in Pharmacological Sciences**, v. 25, n. 4, p. 182-185, 2004. ISSN 0165-6147.
- GAVRILESCU, M. et al. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147-156, 2015. ISSN 1871-6784.
- GEISSEN, V. et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57-65, 2015. ISSN 2095-6339.
- GHIRELLI, C.; HAGEMANN, T. Targeting immunosuppression for cancer therapy. **The Journal of clinical investigation**, v. 123, n. 6, p. 2355, 2013. ISSN 1558-8238.
- HADDAD, T.; BAGINSKA, E.; KÜMMERER, K. Transformation products of antibiotic and cytostatic drugs in the aquatic cycle that result from effluent treatment

**Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário
TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas**

and abiotic/biotic reactions in the environment: An increasing challenge calling for higher emphasis on measures at the beginning of the pipe. **Water Research**, v. 72, p. 75-126, 2015. ISSN 0043-1354.

HERBERT, L. P.; BECKER-KRAIL, D. B.; CORY, W. C. Persistent phototransformation products of vardenafil (Levitra (R)) and sildenafil (Viagra (R)). **Chemosphere**, v. 134, p. 557-562, 2015. ISSN 0045-6535.

HIRSCH, R. et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1, p. 109-118, 1999. ISSN 0048-9697.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 10, p. 2304-2347, 2011. ISSN 0301-4797.

HURTADO-SÁNCHEZ, M. D. C. et al. Green analytical determination of emerging pollutants in environmental waters using excitation–emission photoinduced fluorescence data and multivariate calibration. **Talanta**, v. 134, p. 215-223, 2015. ISSN 0039-9140.

JEAN, J. et al. Identification and prioritization of bioaccumulable pharmaceutical substances discharged in hospital effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 103, p. 113-121, 2012. ISSN 0301-4797.

JIANG, J.-J.; LEE, C.-L.; FANG, M.-D. Emerging organic contaminants in coastal waters: Anthropogenic impact, environmental release and ecological risk. **Marine Pollution Bulletin**, v. 85, n. 2, p. 391-399, 2014. ISSN 0025-326X.

JORDAN, V. C. Long-term Tamoxifen Treatment for Breast Cancer. Wisconsin: University of Wisconsin Press, 1994. ISBN 9780299140700.

JURADO, A. et al. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. **Science of The Total Environment**, v. 440, p. 82-94, 2012. ISSN 0048-9697.

KAUR, A.; UMAR, A.; KANSAL, S. K. Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Applied Catalysis A: General**, v. 510, p. 134-155, 2016. ISSN 0926-860X.

KOLTSAKIDOU, A. et al. Cytarabine degradation by simulated solar assisted photocatalysis using TiO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 823-831, 2017. ISSN 1385-8947.

**Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário
TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafil e drogas citostáticas**

KUMMERER, K.; AL-AHMAD, A. Biodegradability of the anti-tumour agents 5-fluorouracil, cytarabine, and gemcitabine: Impact of the chemical structure and synergistic toxicity with hospital effluent. **Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica**, v. 25, n. 4, p. 166-172, 1997. ISSN 0323-4320.

KUSTER, M. et al. Analysis of phytoestrogens, progestogens and estrogens in environmental waters from Rio de Janeiro (Brazil). **Environment International**, v. 35, n. 7, p. 997-1003, 2009. ISSN 0160-4120.

LEITE, G. D. S.; AFONSO, R. J. D. C. F.; AQUINO, S. F. D. Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas tandem em alta resolução. **Química Nova**, v. 33, p. 734-738, 2010. ISSN 0100-4042.

LI, W. et al. Removal of polycyclic synthetic musks and antineoplastic drugs in ozonated wastewater: Quantitation based on the data of differential spectroscopy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, n. Supplement C, p. 242-250, 2016. ISSN 0304-3894.

LI, W. C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. **Environmental Pollution**, v. 187, p. 193-201, 2014. ISSN 0269-7491.

LIU, Y.; ZHANG, W.; YANG, Y. Validated hydrophilic interaction LC-MS/MS method for simultaneous quantification of dacarbazine and 5-amino-4-imidazole-carboxamide in human plasma. **Talanta**, v. 77, n. 1, p. 412-421, 2008. ISSN 0039-9140.

MARTÍN, J. et al. Simultaneous determination of a selected group of cytostatic drugs in water using high-performance liquid chromatography-triple-quadrupole mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 34, n. 22, p. 3166-3177, 2011. ISSN 1615-9314.

MEDANA, C. et al. Horse metabolism and the photocatalytic process as a tool to identify metabolic products formed from dopant substances: the case of sildenafil. **Drug Testing and Analysis**, v. 3, n. 10, p. 724-734, 2011. ISSN 1942-7603.

MEFFE, R.; DE BUSTAMANTE, I. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. **Science of The Total Environment**, v. 481, p. 280-295, 2014. ISSN 0048-9697.

MOLINARI, R. et al. Degradation of the drugs Gemfibrozil and Tamoxifen in pressurized and de-pressurized membrane photoreactors using suspended

Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas

polycrystalline TiO₂ as catalyst. **Journal of Membrane Science**, v. 319, n. 1, p. 54-63, 2008. ISSN 0376-7388.

NAM, S.-W. et al. Occurrence and removal of selected micropollutants in a water treatment plant. **Chemosphere**, v. 95, p. 156-165, 2014. ISSN 0045-6535.

NEGREIRA, N. et al. Multianalyte determination of 24 cytostatics and metabolites by liquid chromatography–electrospray–tandem mass spectrometry and study of their stability and optimum storage conditions in aqueous solution. **Talanta**, v. 116, p. 290-299, 2013. ISSN 0039-9140.

OCAMPO-PÉREZ, R. et al. Degradation of antineoplastic cytarabine in aqueous phase by advanced oxidation processes based on ultraviolet radiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 2, p. 581-588, 2010. ISSN 1385-8947.

OCAMPO-PÉREZ, R. et al. Enhancement of the catalytic activity of TiO₂ by using activated carbon in the photocatalytic degradation of cytarabine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 1, p. 177-184, 2011. ISSN 0926-3373.

OCAMPO-PÉREZ, R. et al. Effect of radical peroxide promoters on the photodegradation of cytarabine antineoplastic in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 995-1002, 2016. ISSN 1385-8947.

PAL, A. et al. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. **Environment International**, v. 71, p. 46-62, 2014. ISSN 0160-4120.

PERREN, T. J. The Cytotoxics Handbook. **British Journal of Cancer**, v. 64, n. 3, p. 611-612, 1991. ISSN 1532-1827.

PETRUNOV, B.; NENKOV, P.; SHEKERDJIISKY, R. The role of immunostimulants in immunotherapy and immunoprophylaxis. **Biotechnology & Biotechnological Equipment**, v. 21, n. 4, p. 454-462, 2007. ISSN 1310-2818.

PEYSSON, W.; VULLIET, E. Determination of 136 pharmaceuticals and hormones in sewage sludge using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by analysis with liquid chromatography–time-of-flight-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1290, p. 46-61, 2013. ISSN 0021-9673.

PINTADO-HERRERA, M. G.; GONZÁLEZ-MAZO, E.; LARA-MARTÍN, P. A. In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography—tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants

**Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário
TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas**

in coastal sediments. **Journal of Chromatography A**, v. 1429, p. 107-118, 2016 ISSN 0021-9673.

RAHMAN, S. Z. et al. Lifestyle Drugs: Concept and Impact on Society. **Indian J Pharm Sci**, v. 72, n. 4, p. 409-13, 2010. ISSN 0250-474X (Print).

RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013. ISSN 0045-6535.

ROCCO, L. et al. Genotoxic effects in fish induced by pharmacological agents present in the sewage of some Italian water-treatment plants. **Environmental Toxicology**, v. 27, n. 1, p. 18-25, 2012. ISSN 1522-7278.

SHAHABADI, N.; FALSAFI, M.; MANSOURI, K. Improving antiproliferative effect of the anticancer drug cytarabine on human promyelocytic leukemia cells by coating on Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 141, p. 213-222, 2016. ISSN 0927-7765.

SODRÉ, F. et al. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil). **J. Braz. Soc. Ecotoxicol**, v. 2, n. 2, p. 187-196, 2007. ISSN 2236-1693.

TEMUSSI, F. et al. Sildenafil and tadalafil in simulated chlorination conditions: Ecotoxicity of drugs and their derivatives. **Science of the Total Environment**, v. 463, p. 366-373, 2013. ISSN 0048-9697.

VALLERAND, A. H.; SANOSKI, C. A.; DEGLIN, J. H. **Davis's Canadian Drug Guide for Nurses**. 2016. ISBN 9780803657809.

WORLD HEALTH ORGANIZATION COLLABORATING CENTER FOR DRUG STATISTICS METHODOLOGY ATC/DDD Index 2016. Disponível em: <https://www.whocc.no/atc_ddd_index/?code=L01>. Acesso em: setembro/2017.

WILKES, G. M.; BARTON-BURKE, M. **Oncology Nursing Drug Handbook**. Massachusetts: Jones & Bartlett Learning, 2016. ISBN 9781449600136.

WILSON, E. K. Impotence drugs: More than Viagra. **Chemical & Engineering News**, v. 76, n. 26, p. 29-33, 1998. ISSN 0009-2347.

XIE, H. Occurrence, ecotoxicology, and treatment of anticancer agents as water contaminants. **J. Environ. Anal. Toxicol.**, v. 2, p. 1-11, 2012. ISSN: 2161-0525.

**Estudo comparativo entre as atividades fotocatalíticas do nanocompósito ternário
TiO₂/SiO₂-B₂O₃ e P25 frente à degradação de sildenafila e drogas citostáticas**

YING, G.-G.; KOOKANA, R. S. Degradation of five selected endocrine-disrupting chemicals in seawater and marine sediment. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 7, p. 1256-1260, 2003. ISSN 0013-936X.

YURDAKAL, S. et al. Photodegradation of pharmaceutical drugs in aqueous TiO₂ suspensions: Mechanism and kinetics. **Catalysis Today**, v. 129, n. 1, p. 9-15, 2007. ISSN 0920-5861.

ZHANG, C. et al. Occurrence of endocrine disrupting compounds in aqueous environment and their bacterial degradation: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 1-59, 2016. ISSN 1064-3389.

ZHANG, J. et al. Removal of cytostatic drugs from aquatic environment: A review. **Science of The Total Environment**, v. 445, p. 281-298, 2013. ISSN 0048-9697.

CAPÍTULO 5
NOVOS MATERIAIS À BASE DE TITANO-NIOBATOS,
UM PROMISSOR FOTOCATALISADOR PARA
APLICAÇÃO NO VISÍVEL NA PRESENÇA DE
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Novos materiais à base de titano-niobatos, um promissor fotocatalisador para aplicação no visível na presença de peróxido de hidrogênio

Resumo

O Capítulo 5 aborda a avaliação da eficiência fotocatalítica, sob luz visível, de novos materiais obtidos por nosso grupo ($\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$). A influência dos íons Cu^{2+} ou Ni^{2+} na atividade destes fotocatalisadores foi comparada. Além disso, a influência da presença de H_2O_2 nas reações fotocatalíticas também foi avaliada. O índigo carmim foi escolhido como poluente protótipo para os testes fotocatalíticos. Devido a seu menor valor de *gap*, o $\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$ mostrou maior eficiência fotocatalítica apresentando em torno de 95 % de remoção após 150 min. A adição de H_2O_2 contribuiu significativamente para o aumento da degradação do corante índigo carmim.

Novos materiais à base de titano-niobatos, um promissor fotocatalisador para aplicação no visível na presença de peróxido de hidrogênio

5.1. Introdução

Apesar de serem crescentes os estudos a respeito do Nb_2O_5 , seu *gap* relativamente grande (3,0 e 3,4 eV) e sua baixa eficiência quântica dificultam sua aplicação em processos fotocatalíticos. Assim, muitos estudos foram dedicados a melhora da atividade de tal material, dentre eles pode-se destacar o acoplamento de óxidos de nióbio e titânio (Furukawa *et al.*, 2012; Yan *et al.*, 2014; He *et al.*, 2015; Raba, *et al.*, 2015; Zangeneh *et al.*, 2015; da Silva *et al.*, 2016); a formação de niobatos com metais bivalentes tais como Ca, Mg, Sr, Sn, Ba, Zn, Cd, Pb (Domen *et al.*, 2001; Cho *et al.*, 2009; Cho *et al.*, 2011; Noh *et al.*, 2012), entre outros.

Hosogi *et al.* (2008) estudaram a atividade fotocatalítica de titanatos e niobatos dopados com Sn^{2+} exposto a radiação eletromagnética na região do visível. Zhao *et al.* (2014) estudaram a eficiência de algumas soluções sólidas $(\text{AgNbO}_3)_{1-x}(\text{SrTiO}_3)_x$ para a obtenção de H_2 a partir da água utilizando luz visível. A maior atividade fotocatalítica foi obtida para a solução sólida $(\text{AgNbO}_3)_{0,25}(\text{SrTiO}_3)_{0,75}$. Li *et al.* (2007) relataram a atividade fotocatalítica de soluções sólidas de niobatos ($\text{NaNbO}_3\text{-AgNbO}_3$) preparadas por síntese no estado sólido. Estes materiais apresentaram boa atividade fotocatalítica para a degradação de contaminantes orgânicos em meio aquoso quando ativados por radiação na região do visível.

Considerando estes trabalhos, é possível verificar que os óxidos de nióbio modificados com outros metais têm grande potencial de aplicação na região do visível, a qual é a maior amplitude de radiação solar que atinge a superfície terrestre (Zhao *et al.*, 2014). Entretanto, poucos trabalhos demonstram a aplicação de titano-niobatos a fotocatalise (Nakato e Matsumoto, 2004; Zhang *et al.*, 2013; Dong *et al.*, 2016; LV *et al.*, 2017). Em um trabalho recente nosso grupo obteve novos materiais $\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$ que se apresentaram promissores para aplicação em luz visível (de Andrade 2015). Contudo, testes que comprovem tal aplicação ainda não haviam sido realizados.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência fotocatalítica, sob luz visível, destes novos materiais obtidos por nosso grupo ($\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$). E comparar a influência dos íons Cu^{2+} ou Ni^{2+} na atividade destes fotocatalisadores. Além disso, a influência da presença de H_2O_2 nas reações fotocatalíticas também foi avaliada. É bem conhecido que a introdução de um receptor

Novos materiais à base de titano-niobatos, um promissor fotocatalisador para aplicação no visível na presença de peróxido de hidrogênio

de elétrons mais eficaz do que o oxigênio pode melhorar a eficiência fotocatalítica (Wang and Hong 1999). Os materiais sintetizados foram caracterizados e seu desempenho para a fotodegradação de um poluente protótipo (índigo carmim) foi avaliado. O índigo carmim foi escolhido como um poluente protótipo por razões já esclarecidas no Capítulo 3.

5.2. Materiais e métodos

5.2.1. Síntese

Todos os produtos químicos foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Saint Louis, Missouri, EUA), e utilizados sem purificação adicional. Para o preparo das soluções foi utilizada água ultrapura da Millipore Corporation (Billerica, Massachusetts, EUA). Os materiais foram obtidos pelo método de síntese no estado sólido. O nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) foi misturado ao dióxido de titânio (TiO_2) e ao pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) na proporção molar de 1:2:1. Esta mistura foi homogeneizada por maceração e aquecida durante 2 horas a 1100 °C. O material resultante deste processo foi o Cu-Nb. Um procedimento idêntico foi utilizado para obter o Ni-Nb, porém usando o nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$).

5.2.2. Caracterização

Os testes de sorção de nitrogênio foram realizados em um aparelho Autosorb-1C da Quantachrome (Boynton Beach, Flórida, EUA). As amostras utilizadas nessas análises foram previamente desgaseificadas a 130 °C por até 48 h sob vácuo. A área superficial específica (ASE) e a distribuição do tamanho dos poros foram avaliadas pelos métodos BET (Brunauer, Emmett e Teller) e NLDFT (*Non-Local Density Functional Theory*), respectivamente. A Difração de Raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro PW17-10 da Philips-PANalytical (Almelo, Overijssel, Países Baixos), usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ e operando a 40 kV e 40 mA. Os difratogramas foram coletados em uma faixa de 6-90° (2 θ), usando uma velocidade de varredura de 0,017°.min⁻¹. A identificação das fases cristalinas foi realizada utilizando os números de arquivo JCPDS (*The Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) 46-524, 52-1875 e 72-1655 para $\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$ e $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$, respectivamente. Os espectros de reflectância difusa (*Diffuse Reflectance Spectroscopy* - DRS) foram obtidos em um espectrofotômetro Ultravioleta-Visível (UV-Vis) modelo UV-2600 da Shimadzu

Novos materiais à base de titano-niobatos, um promissor fotocatalisador para aplicação no visível na presença de peróxido de hidrogênio

Corporation (Quioto, Quioto, Japão). Este espectrofotômetro possuía o acessório de reflectância difusa equipado com uma esfera integração. Como material de referência foi usado o BaSO₄. Os valores de *gap* foram calculados usando a função de Kubelka-Munk (KM). As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo Vega3 da Tescan (Brno, Morávia do Sul, República Checa). As amostras foram recobertas com uma camada de ouro de cerca de 5 nm de espessura antes das análises utilizando um sistema de deposição de película a alto vácuo QT150 ES da Quorum Technologies (Lewes, Sussex Oriental, Inglaterra). As análises de espectroscopia de raios x por dispersão de energia (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry* - EDS) foram realizadas utilizando um sistema OMEGAMAX EDS disponível em um aparelho da FEI Company (Hillsboro, Oregon, EUA). As amostras utilizadas nas análises de EDS foram depositadas diretamente sobre as fitas de carbono e examinadas sem tratamento adicional. As medidas de ressonância paramagnética eletrônica (*Electron Paramagnetic Resonance* - EPR) foram realizadas em um espectrômetro MS400 da Miniscope (Berlim, Berlim, Alemanha). As configurações típicas do instrumento foram as seguintes: potência de microondas, 10 mW; tempo de varredura, 60 s; campo de modulação, 2G, 100 kHz; no centro do campo 335 mT, 3 varreduras. As medições de EPR foram realizadas a temperatura ambiente com as amostras na forma de pó em tubos de quartzo da Wilmad (Vineland, Nova Jérsei, EUA).

5.2.3. Testes fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica dos titano-niobatos foi estimada medindo a variação da concentração do corante índigo carmim em meio aquoso em função do tempo. Os testes de degradação foram precedidos por testes de adsorção em ausência de luz. O equilíbrio de adsorção-dessorção foi estabelecido após 5 minutos de agitação na ausência de iluminação. Fotólise, hidrólise e testes com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) puro na presença de luz também foram realizados como controles. Estes testes foram realizados da mesma forma que os testes fotocatalíticos descritos abaixo, sendo que a fotólise foi realizada na ausência de fotocatalisador e H₂O₂, a hidrólise na ausência de luz, H₂O₂ e fotocatalisador e no teste com o H₂O₂ puro não foi adicionado fotocatalisador. As características do reator e dos agitadores magnéticos utilizados para os testes

Novos materiais à base de titano-niobatos, um promissor fotocatalisador para aplicação no visível na presença de peróxido de hidrogênio

fotocatalíticos foram descritas no Capítulo 3. Todos os testes fotocatalíticos foram realizados em triplicata para avaliar a reprodutibilidade.

Em uma reação típica, foram adicionados 36,00 mg do fotocatalisador a 300,00 mL de solução de índigo carmim ($10,00 \text{ mg.L}^{-1}$). Após 150 min de adsorção, adicionou-se 150,00 μL de H_2O_2 à suspensão. Esta suspensão foi mantida sob agitação magnética constante (500 rpm) e submetida à radiação emitida por três lâmpadas LED comerciais com potência de 10 W cada modelo star classic A60 da OSRAM (Munique, Baviera, Alemanha). Todos os testes foram realizados na temperatura do interior do reator, as lâmpadas foram ligadas com antecedência de 12h para que se atingisse o equilíbrio térmico, que foi de aproximadamente $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Alíquotas de 5 mL foram recolhidas nos seguintes tempos: 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 150 min. O sobrenadante foi recolhido e filtrado através de uma unidade de filtro descartável para seringas da Millipore Corporation. O filtro era composto por PVDF (*Polyvinylidene Fluoride*) e apresentava diâmetro de poros de $0,45 \mu\text{m}$. A concentração de índigo carmim em cada alíquota foi estimada usando um espectrofotômetro Ultravioleta-Visível (UV-Vis) modelo UV-2600 da Shimadzu Corporation, trabalhando a 610 nm ($\lambda_{\text{máx}}$ do índigo carmim). A constante cinética aparente (k_{ap}) e o respectivo coeficiente de determinação (R^2) para cada material foram calculados durante os primeiros 60 minutos de reação e considerando um modelo de pseudo-primeira ordem. O valor de pH da solução, monitorado por um medidor de pH modelo HI98128 da HANNA (Barueri, São Paulo, Brasil), manteve-se em aproximadamente 4,5 durante todo experimento.

5.2.4. Teste de lixiviação de cobre

Neste teste, adicionaram-se 36,00 mg do catalisador a 298,00 mL de água ultrapura contendo 150,00 μL de H_2O_2 . É importante mencionar que todo o teste foi realizado no escuro. Esta suspensão foi mantida sob agitação magnética por 150 min. Após este tempo a suspensão foi filtrada através de uma unidade de filtro descartável para seringas conforme descrito no subitem 5.2.3. Ao filtrado foram adicionados 2,00 mL de uma solução de índigo carmim ($1500,00 \text{ mg.L}^{-1}$) de forma a obter uma concentração final de índigo carmim igual a $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$. Esta solução foi mantida sob agitação magnética constante por mais 150 min. Alíquotas de 5,00 mL foram recolhidas nos seguintes tempos: 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 150 min após a adição de corante. A concentração de índigo carmim em cada alíquota foi estimada conforme descrito no

Novos materiais à base de titano-niobatos, um promissor fotocatalisador para aplicação no visível na presença de peróxido de hidrogênio

item 5.2.3. O teor de cobre lixiviado foi medido por um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy* - GFAAS) modelo Z8200 da Hitachi (Tóquio, Tóquio, Japão). Alíquotas de 5,00 mL foram recolhidas nos seguintes tempos: 0, 60, 90, 120 e 150 min, antes e depois da adição de corante. Todas as alíquotas foram filtradas conforme descrito anteriormente, subitem 5.2.3. Como controle também foram realizados testes com $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ em solução. A concentração de cobre foi estabelecida de acordo com os valores encontrados nos testes de lixiviação. Foi preparada uma solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ com uma concentração de Cu^{2+} de cerca de $0,06 \text{ mg.L}^{-1}$. A 298,00 mL desta solução foram adicionados 2,00 mL de índigo carmim (1500 mg.L^{-1}) e $150,00 \mu\text{L}$ de H_2O_2 . Esta solução foi deixada sob agitação durante 150 min e foram coletadas alíquotas de 5,00 mL como no teste de lixiviação. Vale ressaltar que, neste caso, não houve necessidade de realização de testes de adsorção.

5.3. Resultados e discussões

5.3.1. Caracterização

A Figura 5.1 mostra os difratogramas de raios x dos fotocatalisadores obtidos neste estudo. Os titano-niobatos obtidos apresentaram duas fases cristalinas distintas. A fase titano-niobato ($\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$) está presente nos dois materiais e as fases titano-niobato de cobre ($\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$) e titano-niobato de níquel ($\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$) estão presentes no Cu-Nb e Ni-Nb, respectivamente. A obtenção desta mistura de fases cristalinas se justifica pelo fato de que a rota utilizada permite pouco controle das condições de reação, gerando fases secundárias no material.

A MEV foi utilizada para investigar a morfologia dos materiais preparados. Pode-se observar na Figura 5.2 que os titano-niobatos têm tamanho de partícula relativamente grande e morfologia indefinida. Mais uma vez, essas características provavelmente se devem à rota de síntese adotada.

Novos materiais à base de titano-niobatos, um promissor fotocatalisador para aplicação no visível na presença de peróxido de hidrogênio

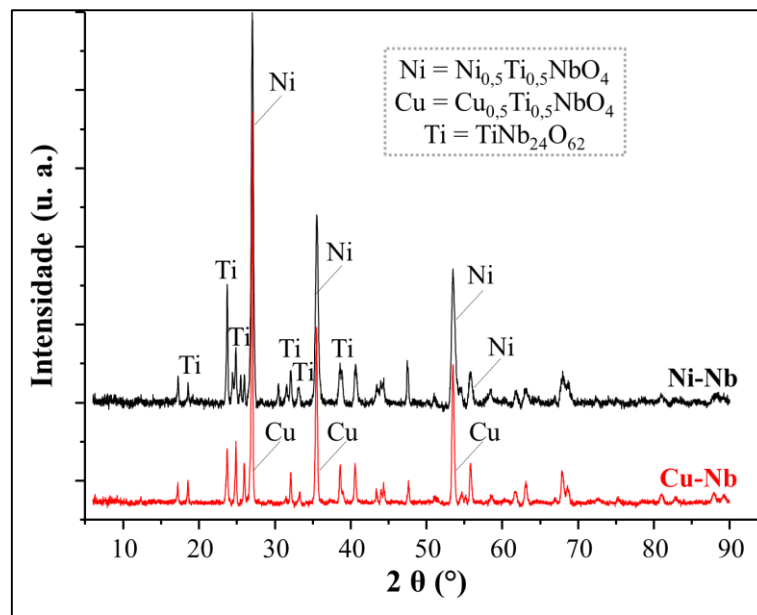


Figura 5.1. Difratoformas de raios x para os fotocatalisadores Cu-Nb e Ni-Nb.

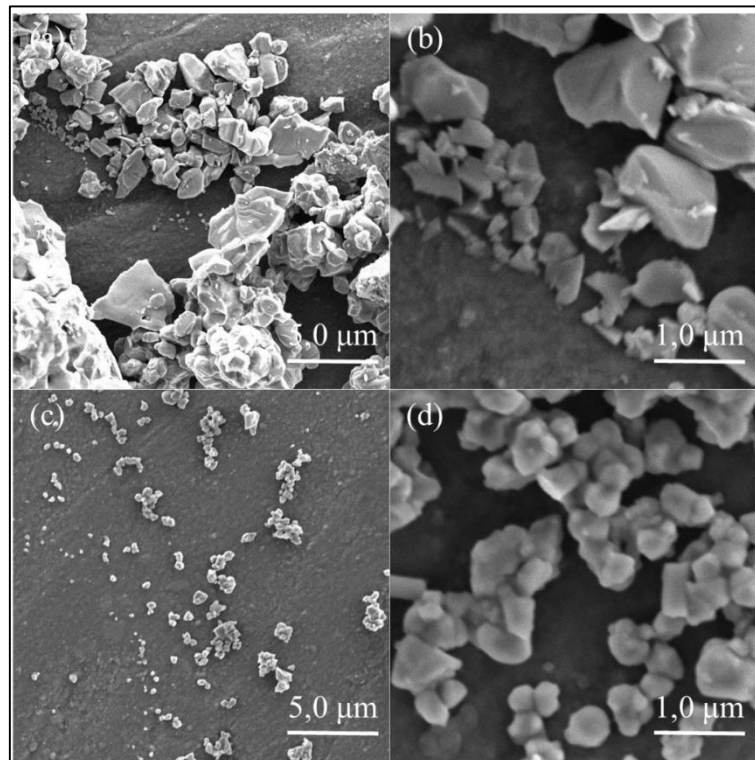


Figura 5.2. Micrografias obtidas por MEV para os fotocatalisadores Cu-Nb (a e b) e Ni-Nb (c e d).

Novos materiais à base de titano-niobatos, um promissor fotocatalisador para aplicação no visível na presença de peróxido de hidrogênio

A Figura 5.3 mostra os espectros EDS dos fotocatalisadores obtidos neste trabalho. Os materiais exibiram picos relacionados ao Nb, Ti, Cu, Ni e O, o que reforça a ideia de formação da estrutura de titano-niobato. Intensos picos atribuídos ao carbono também foram observados. A presença de carbono está relacionada às fitas de carbono em que as amostras foram depositadas para realização dos testes EDS.

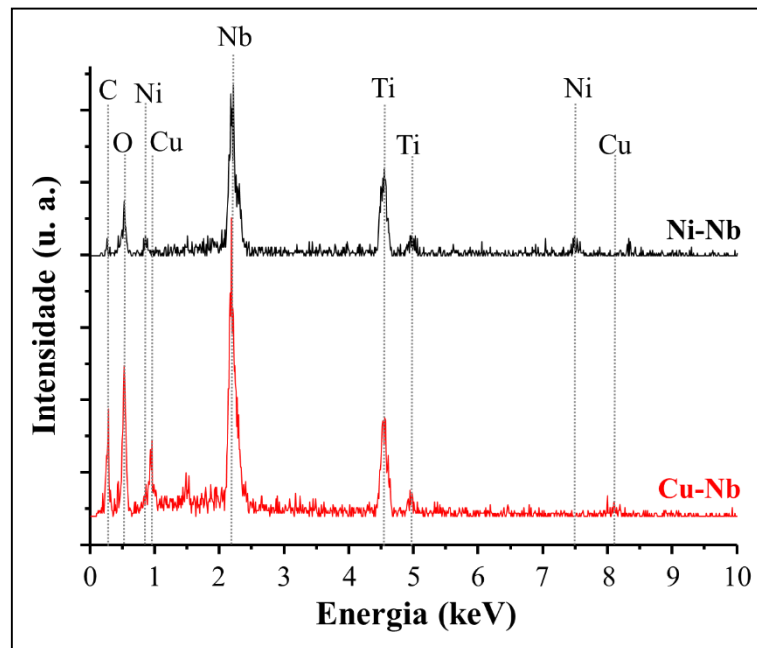


Figura 5.3. Espectros EDS para os fotocatalisadores Cu-Nb e Ni-Nb.

A Figura 5.4 mostra os espectros EPR para os titano-niobatos. Os espectros de EPR são típicos para os metais de transição Cu e Ni, ambos no estado de oxidação 2+. Para o Cu^{2+} ($3d^9$) e o Ni^{2+} ($3d^8$), os espectros são caracterizados por um $spin S = 1/2$ e $S = 1$, respectivamente (Cannistraro e Giugliarelli, 1986; Matsumoto *et al.*, 2010; Karlin e Tyeklar, 2012).

Através da Figura 5.5 observa-se os dados de reflectância difusa obtidos para os fotocatalisadores Cu-Nb e Ni-Nb. Conforme observado no gráfico inserido no canto superior, o valor do *gap* foi de 2,9 eV para o Ni-Nb e 2,5 eV para o Cu-Nb. Assim, os fotocatalisadores Ni-Nb e Cu-Nb absorvem radiação abaixo de aproximadamente 430 e 500 nm, respectivamente. A lâmpada utilizada neste trabalho emite radiação na faixa de 400 a 800 nm, sendo que sua emissão máxima ocorre em torno de 600 nm, como mostrado no gráfico inserido na parte inferior da Figura 5.5. Desta forma, nas condições

Novos materiais à base de titano-niobatos, um promissor fotocatalisador para aplicação no visível na presença de peróxido de hidrogênio

utilizadas neste trabalho, o fotocatalisador Cu-Nb é capaz de absorver radiação em uma faixa maior que o Ni-Nb. Isto sugere que o fotocatalisador Cu-Nb seja mais eficiente quando exposto a luz visível. Contudo, é possível notar que mesmo o Cu-Nb sendo capaz de absorver luz em uma faixa de radiação maior, ainda assim, essa faixa de absorção de luz do Cu-Nb (abaixo de ≈ 500 nm) não coincide com o máximo de emissão da lâmpada utilizada (≈ 600 nm).

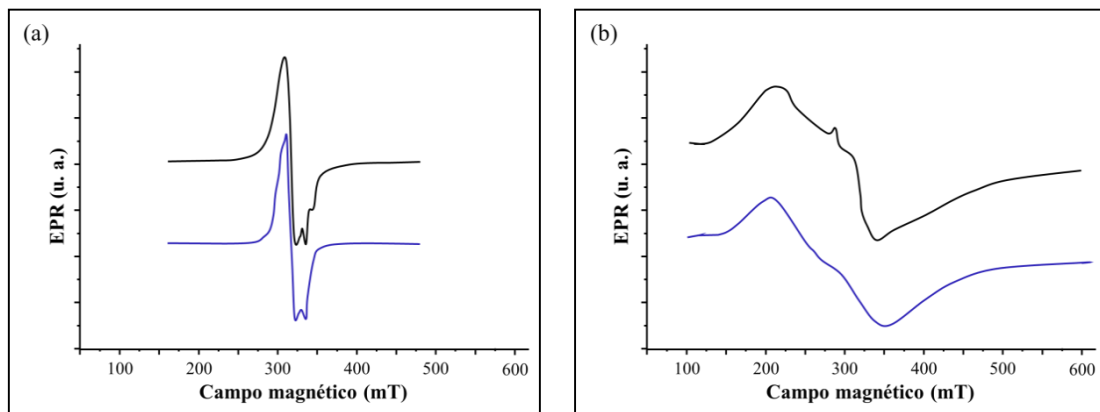


Figura 5.4. Espectros EPR para os fotocatalisadores Cu-Nb (a) e Ni-Nb (b).

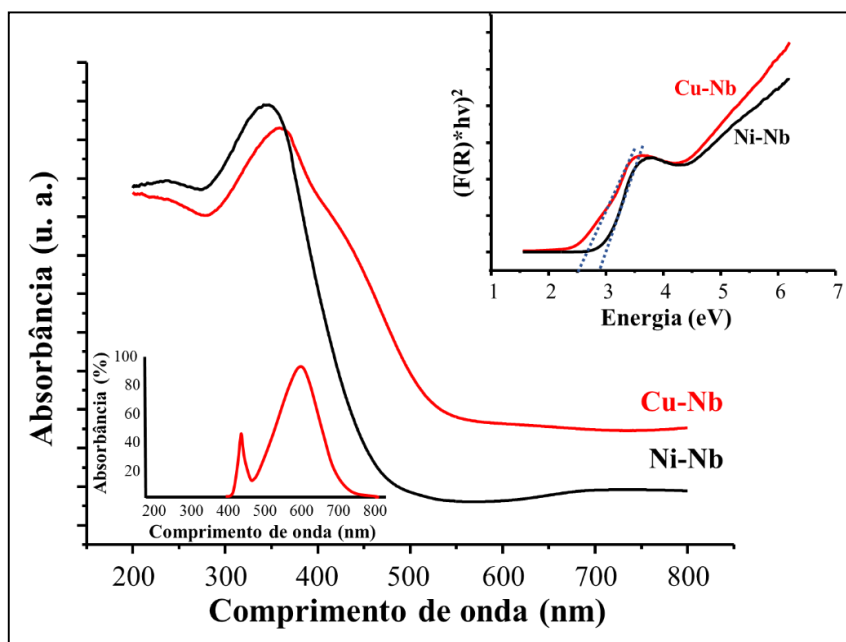


Figura 5.5. Espectros DRS para os fotocatalisadores Cu-Nb e Ni-Nb. Inserção na parte superior: gráfico da função de KM $[F(R) \cdot hv]^2$ versus energia para esses materiais. Inserção na parte inferior: gráfico da faixa de emissão da lâmpada utilizada, dados fornecidos pelo fabricante.

Novos materiais à base de titano-niobatos, um promissor fotocatalisador para aplicação no visível na presença de peróxido de hidrogênio

Os materiais obtidos apresentaram ASE insignificante, sendo $2,40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o Cu-Nb e $1,08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o Ni-Nb. De acordo com a IUPAC (Sing, 1982), as isotermas (Figura 5.6) são classificadas como isotermas do tipo II. Este tipo de isoterma é característico de adsorventes não porosos ou macroporosos. Estas são características indesejáveis, uma vez que a fotocatalise heterogênea é um processo que ocorre na superfície do semiconductor. Como dito anteriormente, o processo de síntese utilizado neste trabalho empregou altas temperaturas e, conseqüentemente, forneceu materiais com baixa ASE.

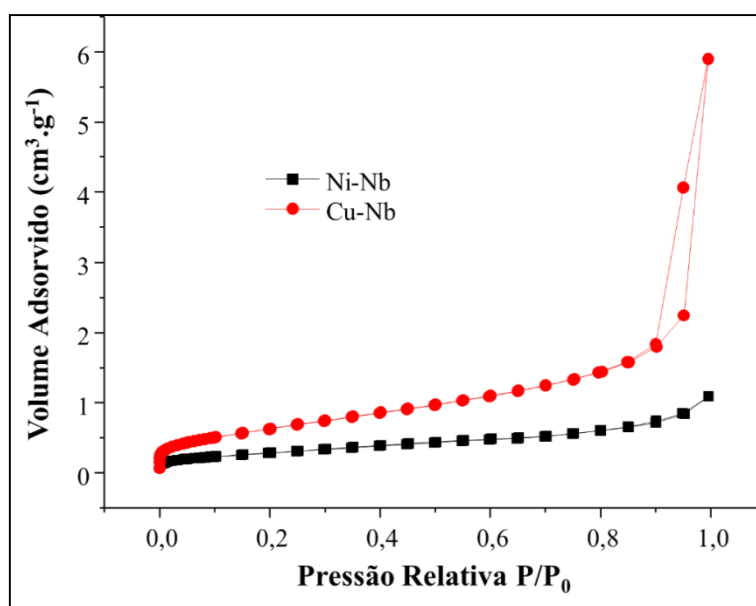


Figura 5.6. Isotermas de sorção de nitrogênio obtidas para os fotocatalisadores Cu-Nb e Ni-Nb.

5.3.2. Testes fotocatalíticos e de lixiviação

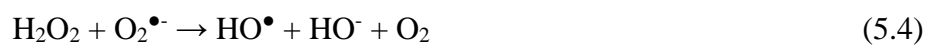
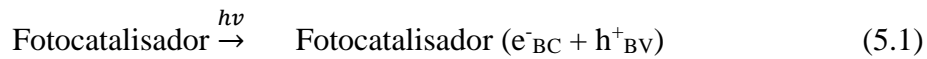
A Figura 5.7 mostra a degradação do corante índigo carmim em função do tempo para os titano-niobatos e os testes de controle. Tanto o Cu-Nb quanto o Ni-Nb mostraram atividade na presença de radiação e H_2O_2 (Cu-Nb + H_2O_2 + radiação e Ni-Nb + H_2O_2 + radiação, respectivamente). Conforme observado, o Cu-Nb possui maior eficiência fotocatalítica do que o Ni-Nb, tal fato está relacionado com sua maior capacidade de absorção de luz na região do visível (menor *gap*). Contudo, os valores de k_{ap} e R^2 foram $0,0017 \text{ min}^{-1}$ e $0,9909$ para o Ni-Nb e $0,0053 \text{ min}^{-1}$ e $0,9837$ para o Cu-Nb, respectivamente. Ou seja, os valores de k_{ap} não foram significativamente

Novos materiais à base de titano-niobatos, um promissor fotocatalisador para aplicação no visível na presença de peróxido de hidrogênio

diferentes, uma vez que foram calculados para os primeiros 60 min de reação. É possível observar que as curvas de degradação (Cu-Nb e Ni-Nb) apresentaram diferença significativa na cinética de degradação somente a partir de 60 minutos de reação.

Observou-se que ambos Cu-Nb e Ni-Nb não apresentaram nenhuma atividade fotocatalítica na presença de radiação apenas (Cu-Nb + radiação e Ni-Nb + radiação, respectivamente). É possível notar que a radiação máxima emitida pela lâmpada (cerca de 600 nm) não coincide com o *gap* dos fotocatalisadores, como discutido anteriormente. Além disso, cada lâmpada possui uma potência de 10 Watts, totalizando 30 Watts apenas de potência. Ainda, a ASE do material foi insignificante. Esses fatores, provavelmente, explicam a baixa eficiência fotocatalítica do material na ausência de H₂O₂.

O processo fotocatalítico foi favorecido na presença de H₂O₂ ($E^\circ \approx +0,80$ V) porque este é um receptor de elétrons mais eficiente que o O₂ ($E^\circ \approx -0,35$ V) (Melián *et al.*, 2013; Armstrong *et al.*, 2015) contribuindo, portanto, para a diminuição da taxa de recombinação das cargas fotogeradas (Equações 5.2 e 5.3). As Equações 5.1-5.5 descrevem um possível mecanismo fotocatalítico.



Vale ressaltar que os testes de controle (hidrólise, fotólise e H₂O₂ + radiação) não apresentaram degradação significativa. Sabe-se que a quebra do H₂O₂ por radiação ocorre apenas abaixo de aproximadamente 300 nm (Abragam e Bleaney, 2012).

Novos materiais à base de titano-niobatos, um promissor fotocatalisador para aplicação no visível na presença de peróxido de hidrogênio

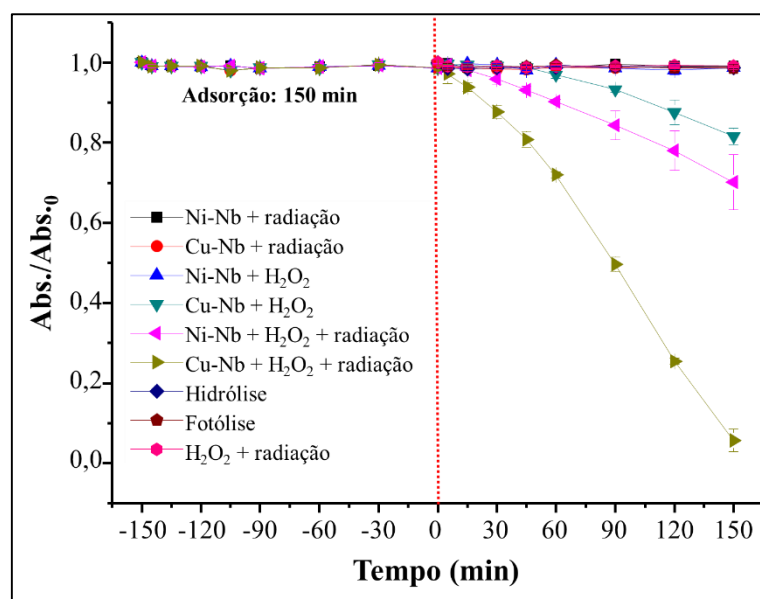


Figura 5.7. Variação da concentração do corante índigo carmim, em solução aquosa, em função do tempo para os fotocatalisadores Cu-Nb, Ni-Nb e controles. Dados obtidos por espectrofotometria UV-Vis.

Na Figura 5.7 também foi possível notar que o fotocatalisador Cu-Nb apresentou uma sutil atividade ($\approx 20\%$ de degradação) na presença de H_2O_2 e ausência de radiação (Cu-Nb + H_2O_2). O mesmo não foi observado para o fotocatalisador Ni-Nb (Ni-Nb + H_2O_2). É possível que uma reação *Fenton-like* ocorra paralelamente ao processo fotocatalítico, mas em uma escala menor. Este mecanismo só é possível para o fotocatalisador contendo cobre, uma vez que, para o níquel apenas a espécie Ni^{2+} é estável e, por esta razão, não pode iniciar a reação de acordo com as Equações 5.6-5.8 (Costa *et al.*, 2003; Pradhan *et al.*, 2013). Para verificar se um processo *Fenton-like* estava mesmo ocorrendo paralelamente a fotocatalise foram realizados os testes descritos a seguir.

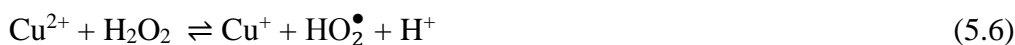
Inicialmente, verificou-se a possibilidade de lixiviação de íons Cu^{2+} do fotocatalisador Cu-Nb, para tanto foram realizadas medidas das concentrações de Cu^{2+} em solução. As concentrações de Cu^{2+} (medidas via absorção atômica) nos sistemas contendo o fotocatalisador Cu-Nb variaram em torno de 0,04 a 0,075 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, indicando que íons Cu^{2+} estavam sendo lixiviados. Vale ressaltar que o limite de quantificação do equipamento é de 0,04 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para confirmar que os íons Cu^{2+} lixiviados foram os responsáveis pela degradação na presença de H_2O_2 e ausência de radiação foi realizado

Novos materiais à base de titano-niobatos, um promissor fotocatalisador para aplicação no visível na presença de peróxido de hidrogênio

um teste controle. Neste teste foi preparada uma solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ com concentração de Cu^{2+} de $0,06 \text{ mg.L}^{-1}$. O Cu^{2+} lixiviado do fotocatalisador Cu-Nb (Cu-Nb-lixiviado) assim como o Cu^{2+} advindo da dissolução do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Cu^{2+} -puro) foram utilizados em uma reação de fotocatalise típica. A Figura 5.8 mostra os resultados deste teste de degradação utilizando íons Cu^{2+} na presença de H_2O_2 . Observou-se uma porcentagem de remoção de aproximadamente 20 % e 10 %, para o Cu-Nb-lixiviado e para o Cu^{2+} -puro, respectivamente. A diferença observada na porcentagem de degradação para o Cu-Nb-lixiviado e o Cu^{2+} -puro é devido à baixa homogeneidade do fotocatalisador.

Como já mencionado anteriormente, o método de síntese utilizado para obtenção dos fotocatalisadores não permite um controle da homogeneidade do material final. Assim, a mesma massa de fotocatalisador pode ter diferentes conteúdos de Cu^{2+} . Além disso, os conteúdos lixiviados de Cu^{2+} para a solução podem variar de acordo com a forma como está distribuído e ligado na estrutura do fotocatalisador. Um grande desvio padrão é observado no teste de degradação do Cu-Nb-lixiviado. Tal desvio pode ser atribuído a esta heterogeneidade do material. O mesmo não é observado para o Cu^{2+} -puro, pois neste caso, o Cu^{2+} foi adicionado em uma concentração pré-definida.

Considerando as informações obtidas nestes testes foi possível confirmar a ocorrência de reações Fenton-like paralelamente as reações fotocatalíticas. Contudo, notou-se que a contribuição destas reações (Fenton-like) foi menos significativa que a contribuição das reações fotocatalíticas (Figuras 5.7 e 5.8). As Equações 5.6-5.8 descrevem as possíveis reações que ocorrem entre o Cu^{2+} e o H_2O_2 através de um processo Fenton-like (Zhang *et al.*, 2017).



Novos materiais à base de titano-niobatos, um promissor fotocatalisador para aplicação no visível na presença de peróxido de hidrogênio

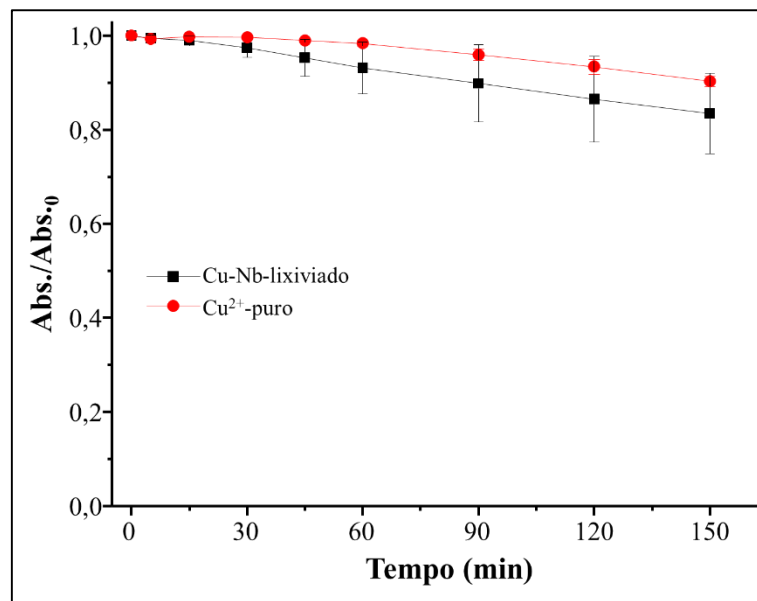


Figura 5.8. Variação da concentração do corante índigo carmim, em solução aquosa, em função do tempo causada pela presença de íons Cu^{2+} oriundos da lixiviação do fotocatalisador Cu-Nb (Cu-Nb-lixiviado) e da dissolução do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Cu^{2+} -puro), ambos em presença de H_2O_2 e ausência de iluminação. Dados obtidos por espectrofotometria UV-Vis.

Novos materiais à base de titano-niobatos, um promissor fotocatalisador para aplicação no visível na presença de peróxido de hidrogênio

5.4. Conclusões

Os titano-niobatos mostraram duas fases distintas, a fase titano-niobato ($\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$) presente nos dois materiais e as fases titano-niobato de cobre ($\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$) e titano-niobato de níquel ($\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$) presente no Cu-Nb e Ni-Nb, respectivamente. O processo de síntese utilizado foi responsável pela heterogeneidade e a baixa ASE apresentada pelos materiais. O EPR confirmou a presença de cátions Ni^{2+} e Cu^{2+} . Os dois titano-niobatos apresentaram absorção de luz na região do visível. No entanto, devido a seu menor *gap*, o Cu-Nb mostrou maior eficiência fotocatalítica.

A adição de H_2O_2 contribuiu significativamente para o aumento da degradação de poluentes orgânicos. Como explicado anteriormente, o H_2O_2 é um melhor receptor de elétrons do que o O_2 e, por isso evita a recombinação de cargas fotogeradas. Os testes de controle não mostraram atividade fotocatalítica. A atividade fotocatalítica do Cu-Nb no escuro e na presença de H_2O_2 foi explicada pela lixiviação de íons Cu^{2+} da superfície do fotocatalisador. O Cu^{2+} lixiviado, provavelmente, promoveu reações do tipo Fenton-like no escuro. No entanto, está claro que o processo predominante foi a fotocatalise. Vale mencionar que os testes foram realizados usando lâmpadas LED comuns e com baixa potência. Assim, os materiais obtidos neste trabalho, especialmente o Cu-Nb, são promissores para uso sob luz visível.

5.5. Referências

- CANNISTRARO, S.; GIUGLIARELLI, G. Field-swept and frequency-swept EPR copper spectra: Computer simulation in the presence of g and A strain. **Molecular Physics**, v. 58, n. 1, p. 173-179, 1986. ISSN 0026-8976.
- CHO, I. S. et al. Preparation, Characterization, and Photocatalytic Properties of CaNb₂O₆ Nanoparticles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 2, p. 506-510, 2009. ISSN 1551-2916.
- CHO, I. S. et al. Electronic Band Structure, Optical Properties, and Photocatalytic Hydrogen Production of Barium Niobium Phosphate Compounds (BaO–Nb₂O₅–P₂O₅). **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2011, n. 14, p. 2206-2210, 2011. ISSN 1099-0682.
- DA SILVA, A. L. et al. Photocatalytic Nb₂O₅-doped TiO₂ nanoparticles for glazed ceramic tiles. **Ceramics International**, v. 42, n. 4, p. 5113-5122, 2016. ISSN 0272-8842.
- DE ANDRADE, F. V. Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso. Tese de doutorado – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- DOMEN, K. et al. New aspects of heterogeneous photocatalysts for water decomposition. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 6, p. 862-866, 2001. ISSN 1975-7220.
- DONG, R. et al. The structure feature of layered M_{1/3}TiNbO₅ (M=Fe, Ce) and their photocatalytic oxidization performance for ethyl mercaptan. **Solid State Sciences**, v. 59, n. Supplement C, p. 19-24, 2016. ISSN 1293-2558.
- FURUKAWA, S. et al. Photocatalytic Oxidation of Alcohols over TiO₂ Covered with Nb₂O₅. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 1, p. 175-179, 2012.
- HE, J. et al. Layered KTiNbO₅ photocatalyst modified with transitional metal ions (Mn²⁺, Ni²⁺): Investigation of microstructure and photocatalytic reaction pathways for the oxidation of dimethyl sulfide and ethyl mercaptan. **Powder Technology**, v. 270, Part A, p. 154-162, 2015. ISSN 0032-5910.
- HOSOGI, Y.; KATO, H.; KUDO, A. Photocatalytic Activities of Layered Titanates and Niobates Ion-Exchanged with Sn²⁺ under Visible Light Irradiation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 45, p. 17678-17682, 2008. ISSN 1932-7447.

Novos materiais à base de titano-niobatos, um promissor fotocatalisador para aplicação no visível na presença de peróxido de hidrogênio

- KARLIN, K. D.; TYEKLAR, Z. Bioinorganic chemistry of copper. Berlin: Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 940116875X.
- LI, G. et al. Composition dependence of the photophysical and photocatalytic properties of $(\text{AgNbO}_3)_{1-x}(\text{NaNbO}_3)_x$ solid solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 10, p. 2845-2850, 2007. ISSN 0022-4596.
- LV, W. et al. Structure and Photocatalytic Activity of Nitrogen-doped HTiNbO₅ Nanosheet Aggregation. **Nano**, v. 12, n. 1, p. 12, 2017. ISSN 1793-2920.
- MATSUMOTO, T. et al. A dinuclear nickel complex modeling of the Nid(ii)-Nip(i) state of the active site of acetyl CoA synthase. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 12, p. 2995-2997, 2010. ISSN 1477-9226.
- NAKATO, T.; MATSUMOTO, Y. Preparation of a layered titanoniobic acid-alumina nanocomposite and its potential applicability to removal of organic contaminants in water. **Journal of Porous Materials**, v. 11, n. 2, p. 79-86, 2004. ISSN 1380-2224.
- NOH, T. H. et al. Photophysical and Photocatalytic Properties of $\text{Zn}_3\text{M}_2\text{O}_8$ (M = Nb, Ta). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 1, p. 227-231, 2012. ISSN 1551-2916.
- RABA, A. M.; BARBA-ORTEGA, J.; JOYA, M. R. The effect of the preparation method of Nb₂O₅ oxide influences the performance of the photocatalytic activity. **Applied Physics A**, v. 119, n. 3, p. 923-928, 2015. ISSN 1432-0630.
- WANG, Y.; HONG, C.-S. Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions. **Water Research**, v. 33, n. 9, p. 2031-2036, 1999. ISSN 0043-1354.
- YAN, J. et al. Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: Synthesis strategy and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152-153, p. 280-288, 2014. ISSN 0926-3373.
- ZANGENEH, H. et al. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1-36, 2015. ISSN 1226-086X.
- ZHANG, L. et al. S-doped HTiNbO₅ nanosheets: A novel efficient visible-light photocatalyst. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, n. 11, p. 2089-2097, 2013. ISSN 1872-2067.

Novos materiais à base de titano-niobatos, um promissor fotocatalisador para aplicação no visível na presença de peróxido de hidrogênio

ZHAO, W. et al. Visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution from water splitting with band structure tunable solid solution (AgNbO₃)_{1-x}(SrTiO₃)_x. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 15, p. 7705-7712, 2014. ISSN 0360-3199.

CAPÍTULO 6
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA EM SUPERFÍCIE
DO AZUL DE METILENO: MONITORAMENTO *IN SITU*
POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM
IONIZAÇÃO *PAPER SPRAY*

Resumo

O Capítulo 6 aborda o uso da PS-MS para investigar a degradação fotocatalítica do corante AM depositado sobre uma superfície de papel revestida com TiO_2 e exposta a radiação UV-C. Foi possível observar que as reações fotocatalíticas foram mais eficientes que as fotolíticas na degradação do AM. Tal fato foi explicado pela diferença na região de absorção entre o corante AM e o TiO_2 . Como observado, apenas o TiO_2 absorve na região de emissão da lâmpada utilizada. A aplicação da técnica PS-MS permitiu o monitoramento do consumo de substrato, bem como a possível formação de subprodutos.

6.1. Introdução

A fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada nas últimas décadas (Augugliaro *et al.*, 2012). Tal fato se deve a sua comprovada eficiência em degradar uma gama de poluentes orgânicos refratários em compostos biodegradáveis, e eventualmente mineralizá-los em substâncias inócuas (CO₂ e H₂O) (Chong *et al.*, 2010). As reações fotocatalíticas são geralmente monitoradas através da degradação de um poluente protótipo em fase gasosa ou aquosa (Assadi *et al.*, 2014; Bai *et al.*, 2015; Monteiro *et al.*, 2015; Kuo *et al.*, 2016). Para um monitoramento *in situ* é necessário o uso de reatores acoplados a equipamentos, o que torna a análise mais trabalhosa e onerosa (Mills *et al.*, 2006; Assadi *et al.*, 2014; Monteiro *et al.*, 2015; Smirnova *et al.*, 2015; Šuligoj *et al.*, 2016). Logo, uma técnica que permita este tipo de medida, sem a necessidade do uso de reatores acoplados e de fácil operação, se torna de fundamental importância.

A espectrometria de massas com ionização ambiente tem atraído muita atenção (Dulay *et al.*, 2015; Cai *et al.*, 2016; Cheng *et al.*, 2016; Crawford *et al.*, 2016) desde o desenvolvimento da técnica DESI (*Desorption Electrospray Ionization*) por Takáts *et al.* (2004). A ionização ambiente permite que as amostras sejam diretamente analisadas por espectrometria de massas sem (ou com um mínimo) preparo de amostras (Monge *et al.*, 2013). A espectrometria de massas com ionização *paper spray* (*Paper Spray Ionization - Mass Spectrometry - PS-MS*) foi reportada pela primeira vez por Wang *et al.* (2010) e é um dos mais recentes métodos de ionização ambiente. Esta técnica é usada para analisar uma grande variedade de amostras e, assim como outras técnicas de ionização ambiente, também tem sido utilizada para monitorar reações em superfície (Shen *et al.*, 2013; Yan *et al.*, 2013; Jiang *et al.*, 2015; Bain *et al.*, 2016)

Por exemplo, Chen *et al.* (2016), descreveram uma plataforma de avaliação de fotoreação em tempo real na qual uma fonte de laser portátil é acoplada a espectrometria de massas com ionização nano-*electrospray*. Ao usar este método, os autores descobriram uma via de desidrogenação acelerada para a conversão de tetrahydroquinolinas nas quinolinas correspondentes. Em um trabalho recente, Wang *et al.* (2016) relataram uma metodologia fácil, denominada *catalyst coated paper substrate*, para estudos da atividade de catalisadores à base de cobre. Sarkar *et al.* (2017) mostraram o uso de nanotubos recobertos com nanopartículas de Pt como catalisadores altamente ativos para a redução de 2,4,6-trinitrotolueno a

2,4,6-triaminotolueno com detecção *in situ* por PS-MS. Em um trabalho recente, Zhang *et al.* (2017) desenvolveram um método denominado *substrate-coated illumination droplet spray ionization* para monitoramento em tempo real de reações fotocatalíticas. Como observado, a PS-MS e técnicas similares têm sido muito utilizadas para monitorar uma diversidade de reações catalíticas. Contudo, a PS-MS ainda não foi utilizada como uma técnica para monitorar as reações fotocatalíticas de degradação de um substrato em superfície.

Assim, o objetivo do presente estudo é usar, pela primeira vez, a PS-MS para investigar a degradação fotocatalítica do corante Azul de Metileno (AM) depositado sobre uma superfície de papel revestida com TiO₂ e exposta a radiação UV-C. Experimentos de fotólise também foram realizados como controle. Vale ressaltar que o AM foi escolhido como poluente protótipo porque é um corante sintético largamente utilizado na indústria (madeira, papel, tecido, etc.), na área médica (antisséptico, marcador para cirurgias, antimicrobiano, etc) química e biológica. Alguns estudos apontam que o AM apresenta toxicidade para alguns organismos (Deichmann e Gerarde, 1973; Perry e Meinhard, 1974). Além disso, por causar coloração nos corpos hídricos, retarda a atividade fotossintética e, conseqüentemente, o crescimento da biota aquática bloqueando a luz solar e diminuindo o oxigênio dissolvido (Hamdaoui, 2006). Ainda, sua estrutura química estável o torna um poluente recalcitrante (Deng *et al.*, 2009). Por fim, suas características tais como facilidade de obtenção, baixo custo e fácil monitoramento de degradação por espectrofotometria Ultravioleta-Visível (UV-Vis) o faz um poluente modelo bastante utilizado em estudos fotocatalíticos.

6.2. Materiais e métodos

Para preparar as soluções foi utilizada água ultrapura da Millipore Corporation (Billerica, Massachusetts, EUA). O metanol de grau HPLC foi adquirido da J.T. Baker (Center Valley, Pensilvânia, EUA). Os padrões de AM e lidocaína (LD) foram adquiridos da Synth (Diadema, São Paulo, Brasil) e Sigma-Aldrich (Saint Louis, Missouri, EUA), respectivamente. O TiO₂ P25 (80 % anatásio e 20 % rutilo) foi fornecido pela Evonik (Essen, Rênia do Norte-Vestfália, Alemanha). O papel de filtro quantitativo (tamanho médio de poros = 7 µm) foi adquirido da Nalgon Equipamentos Científicos (Itupeva, São Paulo, Brasil). Todos os experimentos de PS-MS foram realizados utilizando um espectrômetro de massas LCQ-Fleet da Thermo Scientific (São

Degradação fotocatalítica em superfície do azul de metileno: monitoramento *in situ* por espectrometria de massas com ionização *paper spray*

José, Califórnia, EUA) no modo de ionização positivo. As condições instrumentais foram as seguintes: voltagem aplicada ao papel, 4 kV; temperatura do capilar, 275 °C; voltagem do capilar, 35 V; voltagem da lente do tubo, 65 V. Foi registrada uma razão massa/carga (m/z) na região de 100-350 para cada análise. A aquisição e o processamento de dados obtidos via espectrometria de massas (*Mass Spectrometry - MS*) foram feitos usando o pacote de software Xcalibur™ da Thermo Scientific.

O espectro de absorção do AM foi obtido usando um espectrofotômetro UV-Vis Varian Cary 100 da Agilent Technologies (Santa Clara, Califórnia, EUA) trabalhando na faixa de 200-900 nm. Os dados referentes à faixa de emissão espectral das lâmpadas utilizadas foram fornecidos pelo fabricante. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura TM 3000 da Hitachi (Tóquio, Tóquio, Japão). As amostras utilizadas nos testes de MEV foram depositadas diretamente sobre *stubs* e examinadas sem nenhum tratamento adicional. O filme de TiO₂ foi depositado sobre os papéis de filtro utilizando um sistema de elevação para emulsificação de placas (*dip coating*) modelo MA765 da Marconi (Piracicaba, São Paulo, Brasil). Para tanto, o papel de filtro com dimensão de 7 x 3 cm foi imerso em uma suspensão aquosa de TiO₂ P25 (5 % m/m) durante 30 s e depois retirado a uma velocidade de 20 mm.min⁻¹. Os papéis foram secos a 80 °C durante 10 min. Este processo foi repetido três vezes em cada papel de filtro. Após esta etapa, o papel foi cortado em triângulos de aproximadamente 15 mm de largura x 15 mm de altura. Os papéis triangulares foram utilizados para os testes fotocatalíticos. Para realizar testes de fotólise, os papéis triangulares tiveram as mesmas características, mas sem o filme de TiO₂.

Inicialmente, 20,00 µL de uma solução de AM (10,00 mg.L⁻¹), preparados em metanol/água (1:1 v/v), foram adicionados aos papéis triangulares. As características do reator utilizado para os testes fotocatalíticos estão descritas no Capítulo 3. Os papéis triangulares foram expostos à radiação emitida por duas lâmpadas UV-C com potência de 15 W cada, modelo TUV T8 da Philips (Amsterdã, Holanda do Norte, Países Baixos). Todos os testes foram realizados na temperatura interna do reator (30 °C), as lâmpadas foram ligadas com antecedência de 12h para que se atingisse o equilíbrio de irradiação e temperatura. Os testes foram realizados durante 60 min. Todos os testes fotocatalíticos foram realizados em triplicata para avaliar sua reprodutibilidade. Os tempos de amostragem e análise dos papéis triangulares foram 0, 15, 30, 45 e 60 min.

Degradação fotocatalítica em superfície do azul de metileno: monitoramento *in situ* por espectrometria de massas com ionização *paper spray*

Para a realização dos experimentos de PS-MS, os triângulos foram posicionados a aproximadamente 5 mm de distância da entrada do espectrômetro de massas usando uma garra metálica fixada em uma plataforma com movimento tridimensional. Antes da análise, foram adicionados 10,00 μL de solução de LD 10,00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (preparada em metanol). A LD foi usada como padrão interno devido sua fácil ionização. Em seguida, adicionaram-se 20,00 μL de metanol e aplicou-se uma alta voltagem (4,0 kV) à base de papel através da garra de metal. O tempo total entre a coleta das amostras e a obtenção dos espectros de massas foi de aproximadamente 30 s. A Figura 6.1 resume todas as etapas usadas para preparar os triângulos de papel e o processo de análise via PS-MS.

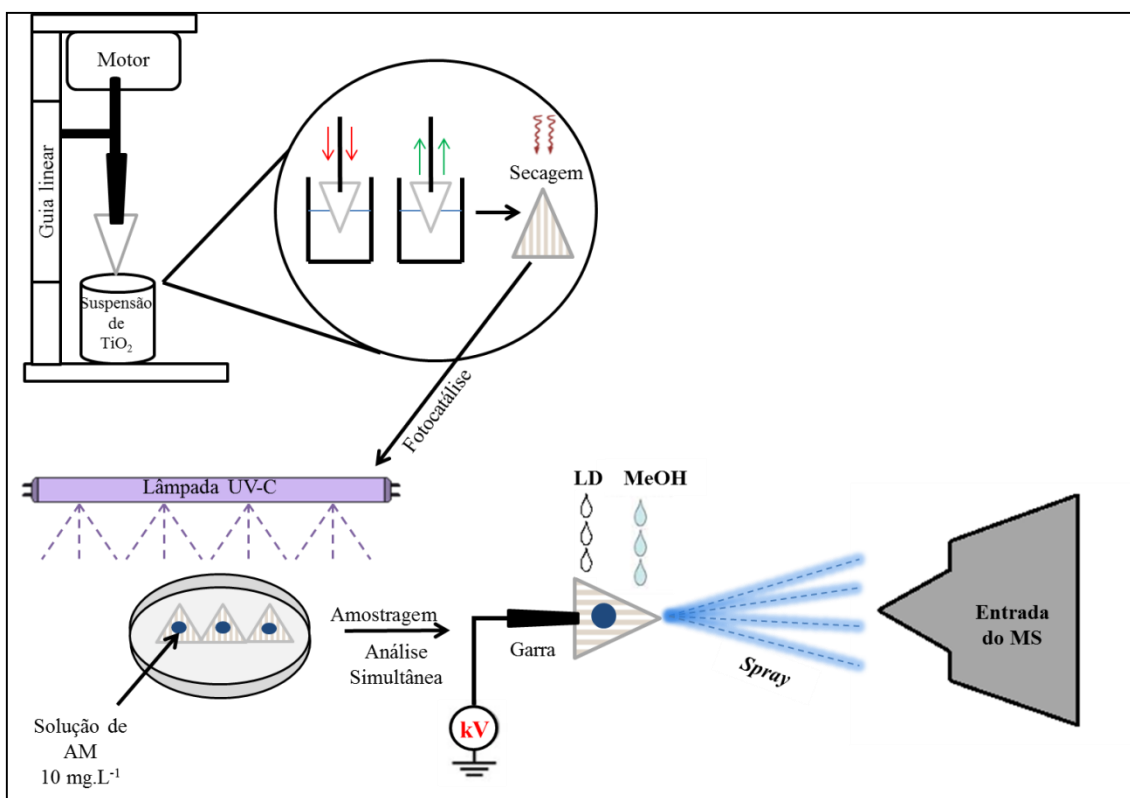


Figura 6.1. Resumo de todas as etapas utilizadas para preparar os papéis triangulares usados nas reações fotocatalíticas e fofolíticas e posterior análise via PS-MS.

6.3. Resultados e discussões

A Figura 6.2 apresenta as micrografias do papel utilizado nos testes fotocatalíticos e fofolíticos. Ao contrário do papel cromatográfico (Lai *et al.*, 2015; Ji *et al.*, 2016; Ma *et al.*, 2016), o papel de filtro é pouco utilizado para análise de PS-MS. Neste trabalho, no entanto, o papel de filtro foi empregado em todos os testes e

Degradação fotocatalítica em superfície do azul de metileno: monitoramento *in situ* por espectrometria de massas com ionização *paper spray*

se mostrou bastante eficiente. A Figura 6.2a mostra duas regiões do mesmo papel, com e sem o filme de TiO₂. A diferente morfologia das regiões recoberta e não recoberta é clara. A ampliação mostrada nas Figuras 6.2b e 6.2c revela a estrutura fibrosa do papel e a fibra de papel coberta com um filme homogêneo de TiO₂, respectivamente. As irregularidades observadas nas interfaces (Figura 6.2a) são comuns ao longo das bordas do papel (Jones, 2010). Para evitar essas irregularidades nos triângulos, o filme foi primeiro produzido em papéis retangulares que, então, foram cortados na forma triangular desejada.

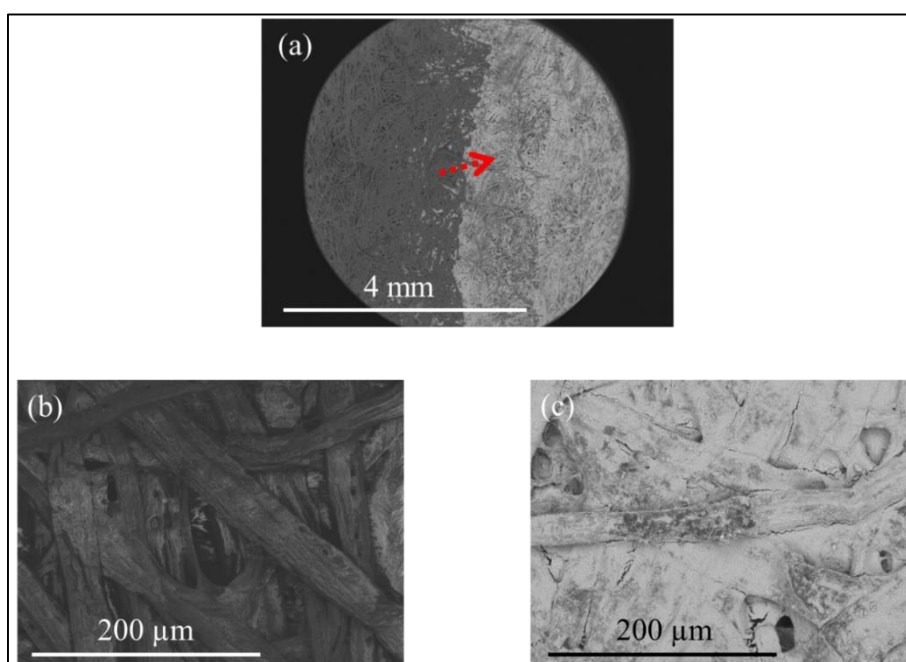


Figura 6.2. Micrografias obtidas por MEV mostrando: (a) duas metades da superfície do mesmo papel com (direita) e sem (esquerda) o filme de TiO₂ e a interface entre esses dois lados; (b) superfície de papel sem o TiO₂; (c) superfície de papel com o TiO₂. A seta indica as irregularidades interfaciais.

A Figura 6.3 mostra os espectros de massas registrados nos testes de fotólise (Figura 6.3a-b) e fotocatalise (Figura 6.3c-d) no tempo 0 e 60 min. Os íons de m/z 284 e m/z 235 referem-se ao AM na forma catiônica e a LD protonada, respectivamente. Como mencionado anteriormente a LD foi utilizada como padrão interno devido a sua fácil protonação. Ao analisar os resultados em ambos os experimentos, pode-se verificar que, em 60 min de reação, ocorre uma inversão na intensidade relativa desses íons,

Degradação fotocatalítica em superfície do azul de metileno: monitoramento *in situ* por espectrometria de massas com ionização *paper spray*

principalmente no teste fotocatalítico (Figura 6.3c-d). Assim, o AM na forma catiônica de m/z 284 torna-se muito menos intenso que a LD protonada de m/z 235, o que indica, claramente, a degradação do corante induzida pelo TiO_2 imobilizado na superfície do papel. Tal fato já era esperado, pois é bem sabido que a fotocatalise geralmente é mais eficiente que a fotólise na depleção de compostos orgânicos (Son *et al.*, 2009; Giraldo *et al.*, 2010; Van Doorslaer *et al.*, 2011; Augugliaro *et al.*, 2012). Nenhum dos espectros de massas registrados para o tempo de 60 min (Figuras 6.3b e 6.3d, para os experimentos de fotólise e fotocatalise, respectivamente) mostrou a formação de subprodutos decorrentes da degradação do AM. Portanto, esses resultados sugerem que, possivelmente, o corante foi mineralizado na superfície do papel. Vale ressaltar que os íons de m/z 301 e m/z 317 que aparecem nos espectros de massa iniciais (Figuras 6.3a e 6.3c) são provavelmente derivados de constituintes do papel e, possivelmente, foram degradados ao longo do tempo. Por esta razão, esses íons não aparecem nos espectros de massa finais (Figuras 6.3b e 6.3d). É importante enfatizar que a presença desses íons nos espectros de massas iniciais não afeta os resultados e as observações gerais deste trabalho.

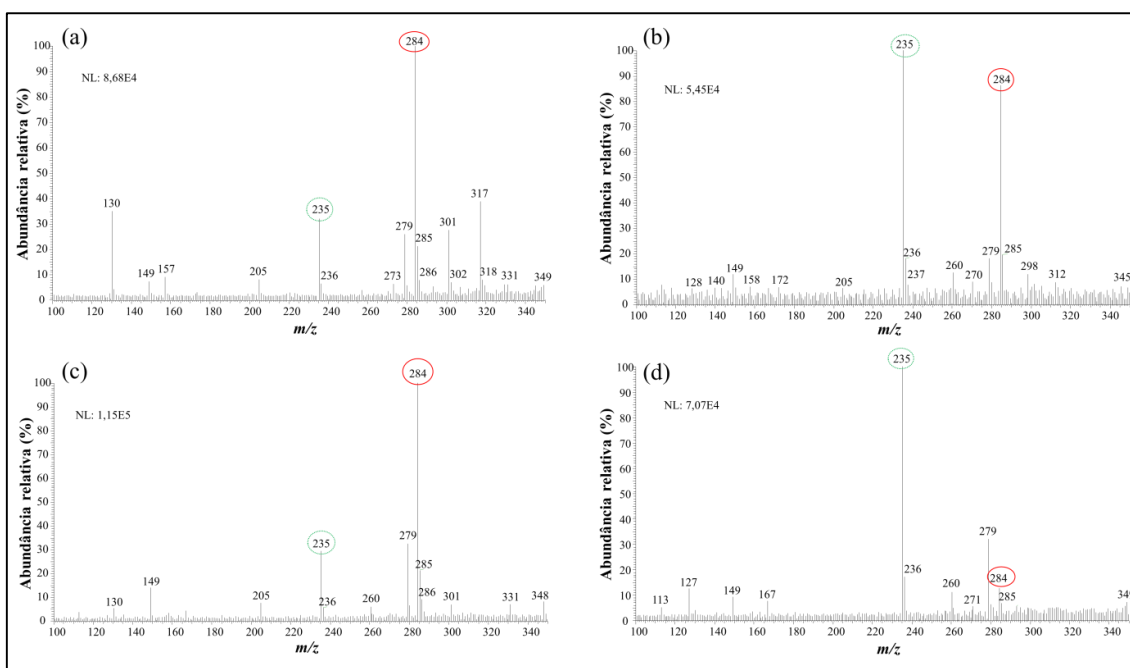


Figura 6.3. Espectros PS-MS registrados após os tempos de reação de 0 e 60 min, respectivamente, para fotólise (a, b) e fotocatalise (c, d).

Degradação fotocatalítica em superfície do azul de metileno: monitoramento *in situ* por espectrometria de massas com ionização *paper spray*

O gráfico mostrado na Figura 6.4 (I_{AM}/I_{LD} versus tempo, em que I_{AM} e I_{LD} são as intensidades dos íons de m/z 284 e m/z 235, respectivamente) fornece uma visão geral quantitativa sobre os processos de fotólise e fotocatalise. Está claro que a degradação do corante na superfície do papel é muito mais rápida para as reações fotocatalíticas do que para as fotolíticas.

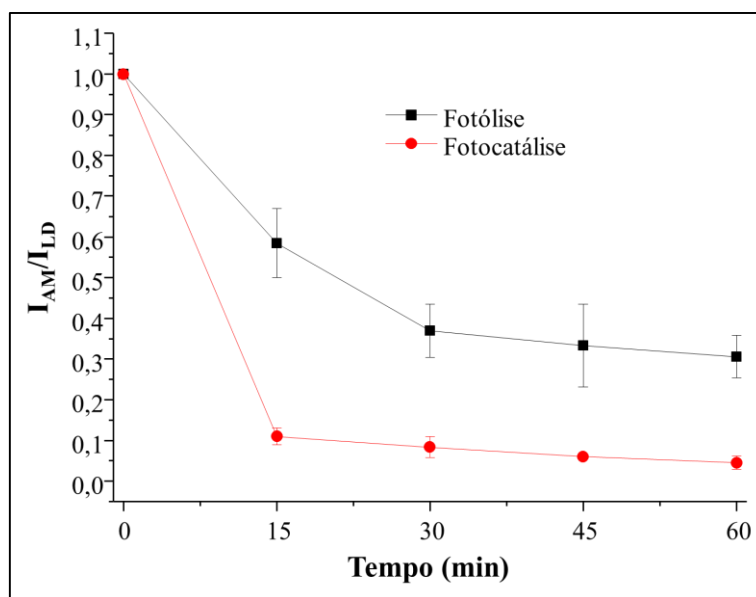


Figura 6. 4. Variação da razão entre as intensidade dos sinais relativos aos íons de m/z 284 (I_{AM}) e m/z 235 (I_{LD}) em função do tempo. A LD foi utilizada como padrão interno.

Durante os experimentos, as partículas de TiO_2 , firmemente ligadas às fibras de papel (Figura 6.2c), absorvem a radiação UV-C para gerar espécies excitadas (Fujishima *et al.*, 2008) que interagem com as moléculas de AM causando sua oxidação e, possivelmente, subsequente mineralização. Em solução aquosa, os equilíbrios de adsorção-dessorção são rapidamente estabelecidos entre os compostos orgânicos e a superfície do fotocatalisador. De modo geral, o substrato se adsorve na superfície do fotocatalisador e é oxidado dando origem a seus subprodutos. Parte desses subprodutos são desorvidos da superfície do fotocatalisador e lançados na solução onde permanecem inalterados até o final do processo de reação e, portanto, podem ser detectados por uma técnica analítica adequada (Bu *et al.*, 2012; Li, K. *et al.*, 2013; Li, L. *et al.*, 2013). Na superfície do papel, no entanto, um equilíbrio de adsorção-dessorção semelhante não é estabelecido e, como consequência, os subprodutos reagem

Degradação fotocatalítica em superfície do azul de metileno: monitoramento *in situ* por espectrometria de massas com ionização *paper spray*

continuamente com as espécies geradas na superfície do fotocatalisador sofrendo, portanto, uma possível mineralização completa. Provavelmente por isso, os subprodutos não podem ser detectados sob as condições fotocatalíticas utilizadas neste trabalho. Razões semelhantes também podem ser propostas para explicar a ausência de subprodutos resultantes do processo fotolítico, uma vez que os subprodutos (imobilizados na superfície do papel) estão continuamente expostos a radiação.

É bem conhecido (Chong *et al.*, 2010; Herrmann, 2010; Liu *et al.*, 2012) que quando um semicondutor (por exemplo, TiO_2) é exposto a uma fonte de radiação ($h\nu$) de energia maior ou igual a sua banda proibida, um elétron (e^-) é fotoexcitado da Banda de Valência (BV) preenchida para a Banda de Condução (BC) vazia. Um par elétron/buraco (e^-/h^+) é gerado como consequência desse processo. Em solução aquosa, o e^- na BC pode reduzir uma molécula receptora, como o oxigênio dissolvido (O_2), para formar o radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Enquanto o h^+ na BV pode oxidar moléculas de água adsorvidas na superfície do fotocatalisador formando radicais hidroxila (HO^{\cdot}), espécies instáveis com alto potencial de oxidação (Litter, 1999; Chong *et al.*, 2010; Herrmann, 2010; Liu *et al.*, 2012). Neste trabalho, no entanto, uma vez que a reação fotocatalítica ocorre na interface ar/superfície sólida, a degradação do AM provavelmente ocorre pela interação direta de h^+ com as moléculas desse corante ou pela participação do radical $\text{O}_2^{\cdot-}$. A formação de tais espécies reativas na superfície do papel poderia, portanto, ajudar a explicar a maior eficiência da fotocatalise em comparação com a fotólise.

A Figura 6.5 mostra o espectro de absorção do AM, a faixa de comprimento de onda de absorção para o TiO_2 e de emissão para a lâmpada UV-C utilizada neste trabalho. Estes dados revelaram que a radiação por si só não foi suficiente para promover a remoção completa do substrato porque o comprimento de onda de absorção máximo do AM (290 nm e 659 nm) não coincide com o comprimento de onda de emissão máximo da lâmpada UV-C (254 nm). Por outro lado, o fotocatalisador absorve energia na mesma região de emissão da lâmpada, o que favorece a formação de espécies excitadas, como explicado acima. Essas espécies fotogeradas, são mantidas em contato com as moléculas do substrato na superfície do papel, causando um aumento na capacidade de degradação, como observado experimentalmente. Além disso, a ausência do revestimento de fotocatalisador na superfície do papel provavelmente permite a dispersão do corante nas camadas mais internas do papel, o que provavelmente

Degradação fotocatalítica em superfície do azul de metileno: monitoramento *in situ* por espectrometria de massas com ionização *paper spray*

dificultou sua exposição à luz. Esta possibilidade é corroborada em manuscritos recentes publicados por Zheng *et al.* (2016) e Damon *et al.* (2016).

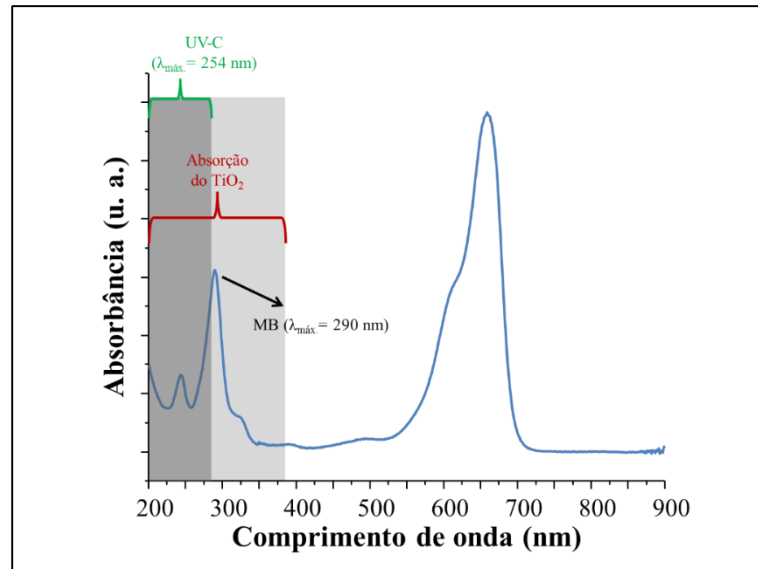


Figura 6.5. Espectro de absorção do AM, faixa de comprimento de onda de absorção do TiO₂ e de emissão da lâmpada UV-C utilizada neste trabalho.

6.4. Conclusões

A técnica de PS-MS foi capaz de monitorar as reações fotocatalíticas que ocorrem em uma superfície de papel revestida com TiO₂. Nestas condições, o AM foi degradado de forma rápida e eficiente. Testes de fotólise também foram realizados como controle. Foi possível observar que as reações fotocatalíticas foram mais eficientes que as fotolíticas na degradação do AM. Tal fato foi explicado pela diferença na região de absorção entre o corante AM e o TiO₂. Como observado, apenas o TiO₂ absorve na região de emissão da lâmpada utilizada.

A aplicação da técnica PS-MS permitiu o monitoramento do consumo de substrato, bem como a possível formação de subprodutos. No entanto, no presente trabalho não foi observada a formação de subprodutos. É possível que as condições utilizadas tenham favorecido a mineralização do AM na superfície do papel. Ou, ainda, que subprodutos de baixa massa molecular tenham se formado dificultando a detecção por PS-MS.

Vale ressaltar que todas as análises de PS-MS foram realizadas *in situ* e que o intervalo entre a amostragem e a obtenção dos espectros de massas foi de 30 s. Desta forma esta técnica permite a elucidação estrutural de intermediários instáveis, cujo processo de formação e transformação apresente cinética rápida. Além disso, o fato de possibilitar análise *in situ* diminui (elimina) o erro amostral. O presente estudo foi o primeiro a demonstrar o uso de PS-MS para investigar uma reação fotocatalítica em superfície e abre um campo de possibilidades para explorar outros processos semelhantes. Por fim, a PS-MS permite a economia de reagentes e suprimentos, ao mesmo tempo em que proporciona velocidade, simplicidade e reprodutibilidade das medidas.

6.5. Referências

- ASSADI, A. A. et al. Abatement of 3-methylbutanal and trimethylamine with combined plasma and photocatalysis in a continuous planar reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 282, p. 1-8, 2014. ISSN 1010-6030.
- AUGUGLIARO, V. et al. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 224-245, 2012. ISSN 1389-5567.
- BAI, S. et al. Improvement of TiO₂ photocatalytic properties under visible light by WO₃/TiO₂ and MoO₃/TiO₂ composites. **Applied Surface Science**, v. 338, p. 61-68, 2015. ISSN 0169-4332.
- BAIN, R. M. et al. Chemical Synthesis Accelerated by Paper Spray: The Haloform Reaction. **Journal of Chemical Education**, v. 93, n. 2, p. 340-344, 2016. ISSN 0021-9584.
- BU, X.; ZHANG, G.; ZHANG, C. Effect of nitrogen doping on anatase–rutile phase transformation of TiO₂. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 20, p. 7997-8001, 2012. ISSN 0169-4332.
- CAI, Y. et al. Coupling Electrochemistry with Probe Electrospray Ionization Mass Spectrometry. **ChemPhysChem**, v. 17, n. 8, p. 1104-1108, 2016. ISSN 1439-7641.
- CHEN, S.; WAN, Q.; BADU-TAWIAH, A. K. Picomole-Scale Real-Time Photoreaction Screening: Discovery of the Visible-Light-Promoted Dehydrogenation of Tetrahydroquinolines under Ambient Conditions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 32, p. 9345-9349, 2016. ISSN 1521-3773.
- CHENG, S. et al. Online Monitoring of Methanol Electro-Oxidation Reactions by Ambient Mass Spectrometry. **Journal of The American Society for Mass Spectrometry**, v. 28, n. 6, p. 1005-1012, 2017. ISSN 1879-1123.
- CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010. ISSN 0043-1354.
- CRAWFORD, E. A.; ESEN, C.; VOLMER, D. A. Real Time Monitoring of Containerless Microreactions in Acoustically Levitated Droplets via Ambient Ionization

Degradação fotocatalítica em superfície do azul de metileno: monitoramento *in situ* por espectrometria de massas com ionização *paper spray*

Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 17, p. 8396-8403, 2016. ISSN 0003-2700.

DAMON, D. E. et al. Direct Biofluid Analysis Using Hydrophobic Paper Spray Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 3, p. 1878-1884, 2016. ISSN 0003-2700.

DEICHMANN, W. B.; GERARDE, H. W. Toxicology of drugs and chemicals. 4 ed. Massachusetts: Academic Press Inc, 1973. ISBN-10: 0122088565

DENG, H. et al. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2, p. 1514-1521, 2009. ISSN 0304-3894.

DULAY, M. T.; EBERLIN, L. S.; ZARE, R. N. Protein Analysis by Ambient Ionization Mass Spectrometry Using Trypsin-Immobilized Organosiloxane Polymer Surfaces. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 24, p. 12324-12330, 2015. ISSN 0003-2700.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008. ISSN 0167-5729.

GIRALDO, A. L. et al. Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO₂ in suspension. **Water Research**, v. 44, n. 18, p. 5158-5167, 2010. ISSN 0043-1354.

HAMDAOUI, O. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1, p. 264-273, 2006. ISSN 0304-3894.

HERRMANN, J.-M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2–3, p. 85-93, 2010. ISSN 1010-6030.

JI, J. et al. Ambient ionization based on mesoporous graphene coated paper for therapeutic drug monitoring. **Journal of Chromatography B**, v. 1015–1016, p. 142-149, 2016. ISSN 1570-0232.

JIANG, J. et al. Droplet Spray Ionization from a Glass Microscope Slide: Real-Time Monitoring of Ethylene Polymerization. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 16, p. 8057-8062, 2015. ISSN 0003-2700.

JONES, T. C. Dip coating. **Metal Finishing**, v. 108, n. 11, p. 130-132, 2010. ISSN 0026-0576.

- KUO, C.-S.; LIN, C.-F.; HONG, P.-K. A. Photocatalytic mineralization of codeine by UV-A/TiO₂—Kinetics, intermediates, and pathways. **Journal of Hazardous Materials**, v. 301, p. 137-144, 2016. ISSN 0304-3894.
- LAI, P.-H. et al. Comparison of gampi paper and nanofibers to chromatography paper used in paper spray-mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 375, p. 14-17, 2015. ISSN 1387-3806.
- LI, K. et al. Design of graphene and silica co-doped titania composites with ordered mesostructure and their simulated sunlight photocatalytic performance towards atrazine degradation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 422, p. 90-99, 2013. ISSN 0927-7757.
- LI, L. et al. A direct synthesis of B-doped TiO₂ and its photocatalytic performance on degradation of RhB. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 36-40, 2013. ISSN 0169-4332.
- LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, n. 2–3, p. 89-114, 1999. ISSN 0926-3373.
- LIU, G. et al. Engineering TiO₂ nanomaterials for CO₂ conversion/solar fuels. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 105, p. 53-68, 2012. ISSN 0927-0248.
- MA, Q. et al. Direct identification of prohibited substances in cosmetics and foodstuffs using ambient ionization on a miniature mass spectrometry system. **Analytica Chimica Acta**, v. 912, p. 65-73, 2016. ISSN 0003-2670.
- MILLS, A.; WANG, J.; CROW, M. Photocatalytic oxidation of soot by P25 TiO₂ films. **Chemosphere**, v. 64, n. 6, p. 1032-1035, 2006. ISSN 0045-6535.
- MONGE, M. E. et al. Mass Spectrometry: Recent Advances in Direct Open Air Surface Sampling/Ionization. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 4, p. 2269-2308, 2013. ISSN 0009-2665.
- MONTEIRO, R. A. R. et al. Gas phase oxidation of n-decane and PCE by photocatalysis using an annular photoreactor packed with a monolithic catalytic bed coated with P25 and PC500. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 306-315, 2015. ISSN 0926-3373.
- PERRY, P.; MEINHARD, E. Nectotic subcutaneous abscesses following injections of methylene blue. **The British journal of clinical practice**, v. 28, n. 8, p. 289, 1974. ISSN 0007-0947.

- SARKAR, D.; SOM, A.; PRADEEP, T. Catalytic Paper Spray Ionization Mass Spectrometry with Metal Nanotubes and the Detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT). **Analytical Chemistry**, 2017. ISSN 0003-2700.
- SHEN, L. et al. High throughput paper spray mass spectrometry analysis. **Clinica Chimica Acta**, v. 420, p. 28-33, 2013. ISSN 0009-8981.
- SMIRNOVA, N. et al. Photodegradation of Stearic Acid Adsorbed on Superhydrophilic TiO₂ Surface: In Situ FT-IR and LDI Study. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 1-7, 2015. ISSN 1556-276X.
- SON, H.-S.; KO, G.; ZOH, K.-D. Kinetics and mechanism of photolysis and TiO₂ photocatalysis of triclosan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2, p. 954-960, 2009. ISSN 0304-3894.
- ŠULIGOJ, A. et al. TiO₂-SiO₂ films from organic-free colloidal TiO₂ anatase nanoparticles as photocatalyst for removal of volatile organic compounds from indoor air. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 184, p. 119-131, 2016. ISSN 0926-3373.
- TAKÁTS, Z. et al. Mass Spectrometry Sampling Under Ambient Conditions with Desorption Electrospray Ionization. **Science**, v. 306, n. 5695, p. 471-473, 2004. ISSN 1095-9203.
- VAN DOORSLAER, X. et al. UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: Reaction kinetics and role of adsorption. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3, p. 540-547, 2011. ISSN 0926-3373.
- WANG, H. et al. Paper Spray for Direct Analysis of Complex Mixtures Using Mass Spectrometry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 5, p. 877-880, 2010. ISSN 1521-3773.
- WANG, X. et al. Catalyst Coated Paper Substrate Strategy: Development and Its Application for Copper-Catalysts Screening and Activity Studies. **ChemistrySelect**, v. 1, n. 12, p. 3297-3305, 2016. ISSN 2365-6549.
- YAN, X. et al. Chemical Reactivity Assessment Using Reactive Paper Spray Ionization Mass Spectrometry: The Katritzky Reaction. **ChemPlusChem**, v. 78, n. 9, p. 1142-1148, 2013. ISSN 2192-6506.
- ZHANG, H. et al. Substrate-Coated Illumination Droplet Spray Ionization: Real-Time Monitoring of Photocatalytic Reactions. **Journal of The American Society for Mass Spectrometry**, v. 28, n. 9, p. 1939-1946, 2017. ISSN 1879-1123.

**Degradação fotocatalítica em superfície do azul de metileno: monitoramento *in situ*
por espectrometria de massas com ionização *paper spray***

ZHENG, Y. et al. Development and Application of Zirconia Coated Paper Substrate for High Sensitivity Analysis of Therapeutic Drugs in Dried Blood Spots. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 14, p. 7005-7013, 2016. ISSN 0003-2700.

CAPÍTULO 7

ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM IONIZAÇÃO
PAPER SPRAY* APLICADA AO MONITORAMENTO *IN
***SITU* DE REAÇÕES FENTON E FENTON-*LIKE* EM**
SUPERFÍCIE. MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO
DO SILDENAFILA

Espectrometria de massas com ionização *paper spray* aplicada ao monitoramento *in situ* de reações Fenton e Fenton-like em superfície. Monitoramento da degradação do sildenafil

Resumo

O Capítulo 7 apresenta a PS-MS aplicada a investigação da degradação do sildenafil diretamente em uma superfície de papel promovida por sistemas Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e Fenton-like ($\text{M}^{n+}/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{M}^{n+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ e Mn^{2+}). Experimentos de controle (com H_2O_2 puro, papel puro, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ou Mn^{2+}) foram realizados para avaliar a capacidade de degradação do H_2O_2 puro e para avaliar a capacidade de adsorção no papel puro e no papel contendo a solução do catalisador. A técnica PS-MS foi capaz de monitorar as reações de Fenton e Fenton-like que ocorreram em uma superfície de papel. O sistema Fenton mostrou maior eficiência que os sistemas Fenton-like. As características químicas do Fe^{2+} tais como potencial de oxidação, estabilidade iônica e cinética de reação com o H_2O_2 foram utilizadas para explicar esses resultados. A aplicação da PS-MS permitiu o monitoramento do consumo de substrato, bem como a possível formação de subprodutos.

Espectrometria de massas com ionização *paper spray* aplicada ao monitoramento *in situ* de reações Fenton e Fenton-like em superfície. Monitoramento da degradação do sildenafil

7.1. Introdução

A espectrometria de massas com ionização *paper spray* (*Paper Spray Ionization - Mass Spectrometry - PS-MS*) é uma técnica de ionização ambiente que vem sendo bastante utilizada para monitorar diversas reações em superfície (Yan *et al.*, 2013; Jiang *et al.*, 2015; Bain *et al.*, 2016). Através desta técnica é possível acompanhar o progresso e a cinética da reação, para diversos sistemas catalíticos, permitindo assim identificar os intermediários formados e entender os mecanismos de reação (Jjunju *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2014; Jiang *et al.*, 2015; Zhou *et al.*, 2015; Yan *et al.*, 2016; Zhang, Li, Wang, *et al.*, 2017; Zhang, Li, Zhao, *et al.*, 2017). A simplicidade e a rapidez são duas características da técnica que favorecem este tipo de aplicação (Cooks *et al.*, 2011).

Zhang, Li, Wang, *et al.* (2017) demonstraram que a *Illumination-Assisted Droplet Spray Ionization Mass Spectrometry* (IA-DSI-MS) é uma técnica eficiente para análise *in situ* e monitoramento em tempo real da degradação fotocatalítica do complexo de Cu(II)-EDTA. Jiang *et al.* (2017) realizaram a análise *in situ* e o monitoramento em tempo real da decomposição do catalisador de Grubbs de segunda geração em acetonitrila usando *Droplet Spray Ionization Mass Spectrometry* (DSI-MS). Zhang, Li, Zhao, *et al.* (2017) relataram um novo método baseado em DSI chamado *Substrate-Coated Illumination Droplet Spray Ionization Mass Spectrometry* (SCI-DSI-MS) para monitoramento em tempo real de reações fotocatalíticas. Como observado, muitos trabalhos foram publicados a fim de se aplicar PS-MS e técnicas similares de ionização ambiente no monitoramento de reações catalíticas. Entretanto, nenhum estudo foi conduzido utilizando PS-MS para monitorar reações de Fenton ou Fenton-like em superfície.

O objetivo do presente estudo foi usar pela primeira vez a PS-MS para investigar a degradação do sildenafil (SDF) diretamente em uma superfície de papel promovida por sistemas Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e Fenton-like ($\text{M}^{n+}/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{M}^{n+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$). Foi avaliada a capacidade de cada sistema em degradar o SDF em superfície pela geração de radicais hidroxilas decorrentes da decomposição do H_2O_2 . Os experimentos de controle (com H_2O_2 puro, papel puro, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ou Mn^{2+}) foram realizados para avaliar a capacidade de degradação do H_2O_2 puro e para avaliar a capacidade de adsorção no papel puro e no papel contendo a solução do catalisador. Este último permitiu avaliar se os cátions metálicos imobilizados na superfície do papel

Espectrometria de massas com ionização *paper spray* aplicada ao monitoramento *in situ* de reações Fenton e Fenton-like em superfície. Monitoramento da degradação do sildenafil

induziriam modificações na estrutura química do SDF. O SDF foi utilizado como poluente protótipo por razões já descritas no Capítulo 4.

7.2. Materiais e métodos

O metanol de grau HPLC foi adquirido a J.T. Baker (Center Valley, Pensilvânia, EUA). O sulfato ferroso hepta-hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), o nitrato férrico nona-hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), a solução de H_2O_2 30 % (m/m) em água, o nitrato cúprico tri-hidrato ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), o acetato cobaltoso tetra-hidratado ($\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e o cloreto manganoso (MnCl_2) foram adquiridos da Synth (Diadema, São Paulo, Brasil). Os padrões de SDF e lidocaína (LD) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Saint Louis, Missouri, EUA). O papel cromatográfico de grau 1 foi adquirido da Whatman (Maidstone, Kent, Inglaterra). O papel cromatográfico foi cortado em um triângulo de aproximadamente 15 mm de largura x 15 mm de altura. Os papéis triangulares foram utilizados para os testes de Fenton e Fenton-like em superfície.

Todos os experimentos de PS-MS foram realizados usando um espectrômetro de massas LCQ-Fleet da Thermo Scientific (São José, Califórnia, EUA) no modo de ionização positivo e negativo. Os resultados do modo negativo não foram tão eficientes quanto aos do modo positivo. Portanto, apenas os resultados no modo de ionização positivo foram apresentados aqui. As condições instrumentais foram as seguintes: voltagem aplicada ao papel, 5,0 kV; temperatura do capilar, 275 °C; voltagem do capilar, 0 V; voltagem da lente do tubo, 65 V. Foi registrada uma razão massa/carga (m/z) na região de 100-500 para cada análise. A aquisição e o processamento de dados obtidos via espectrometria de massas (*Mass Spectrometry* - MS) foram feitos usando o pacote de software XcaliburTM da Thermo Scientific.

Inicialmente, as soluções dos sais que atuam como fonte de cátions metálicos (catalisadores) foram preparadas em água em uma concentração de $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Em seguida, foram adicionados 20,00 μL de uma dessas soluções no centro dos triângulos de papel. Os triângulos de papel foram secos a 50 °C durante 10 minutos e esfriados à temperatura ambiente durante 5 min. Em seguida, adicionaram-se 10,00 μL de H_2O_2 e 20,00 μL de uma solução de SDF ($10,00 \text{ mg.L}^{-1}$ preparada em metanol/água 1:1 v/v) aos triângulos de papel. Em todos os testes a razão molar entre o cátion metálico, o SDF e o H_2O_2 foi mantida constante em 1:0,008:2700. Os testes de Fenton e Fenton-like em

Espectrometria de massas com ionização *paper spray* aplicada ao monitoramento *in situ* de reações Fenton e Fenton-like em superfície. Monitoramento da degradação do sildenafil

superfície foram realizados durante um total de 120 min. Os tempos de amostragem e análise dos triângulos de papel foram 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min. Todos os experimentos catalíticos foram realizados dentro do reator descrito no Capítulo 3 e na ausência de iluminação.

Para os experimentos de PS-MS, os triângulos foram posicionados a aproximadamente 5 mm de distância da entrada do espectrômetro de massas usando uma garra de metal fixada em uma plataforma com movimento tridimensional. Antes da análise, foram adicionados 10,00 μL da solução de LD 10,00 mgL^{-1} (preparada em metanol). A LD foi usada como padrão interno devido à sua fácil ionização no modo positivo (protonação). Em seguida, adicionaram-se 30,00 μL de metanol e aplicou-se uma alta voltagem (5,0 kV) à base de papel através da garra metálica. O tempo total entre a coleta das amostras e a obtenção dos espectros de massas foi de aproximadamente 20 s.

Os seguintes testes de controle também foram realizados: (1) para avaliar a adsorção do substrato nos triângulos de papel, a solução de SDF foi adicionada diretamente ao papel sem a adição das outras soluções; (2) para verificar a estabilidade do substrato em relação aos cátions metálicos, a solução de SDF foi adicionada diretamente ao papel revestido com cada solução de cátion metálico; (3) para avaliar se o H_2O_2 poderia causar a degradação do substrato, as soluções de SDF e H_2O_2 foram adicionadas no mesmo ponto do papel triangular. A constante cinética aparente (k_{ap}) e o coeficiente de determinação (R^2) para cada material foram calculados durante os primeiros 45 min de reação e considerando um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. A Figura 7.1 resume todas as etapas usadas para preparar os triângulos de papel para as reações de Fenton e Fenton-like em superfície seguida pela análise via PS-MS.

Espectrometria de massas com ionização *paper spray* aplicada ao monitoramento *in situ* de reações Fenton e Fenton-like em superfície. Monitoramento da degradação do sildenafil

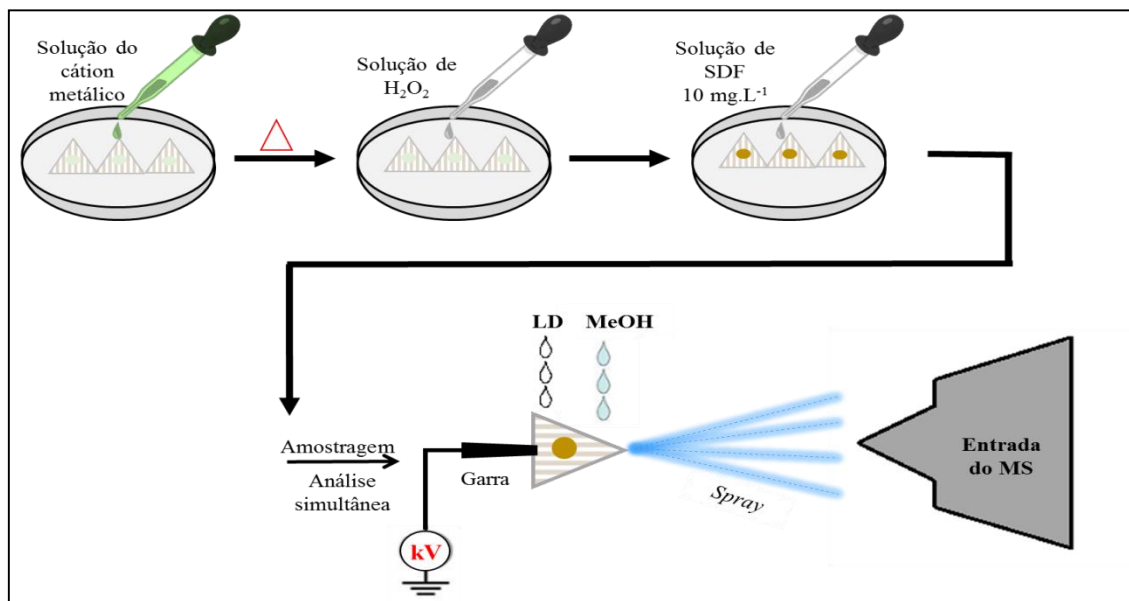


Figura 7.1. Resumo de todas as etapas usadas para preparar os triângulos de papel para as reações de Fenton e Fenton-like seguida pelas análises via PS-MS.

7.3. Resultados e discussões

Os espectros de PS-MS em função do tempo de reação (0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min) registrados para a degradação em superfície do SDF promovida pelo sistema ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) são exibidos na Figura 7.2. Ao analisar estes resultados, é possível verificar que, após 30 min, ocorre uma inversão nas intensidades relativas dos íons de m/z 475 e m/z 235, o que indica a degradação do substrato em superfície induzida pelo sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. É possível observar que em alguns destes espectros PS-MS surge um íon de m/z 491, provavelmente devido à formação em superfície de um subproduto oxigenado do SDF. No entanto, outros íons derivados de subprodutos adicionais não foram observados. Estes resultados indicam que esse subproduto oxigenado sofre oxidações sucessivas para produzir outros subprodutos indetectáveis, que finalmente sofrem mineralização na superfície do papel.

Espectrometria de massas com ionização *paper spray* aplicada ao monitoramento *in situ* de reações Fenton e Fenton-like em superfície. Monitoramento da degradação do sildenafil

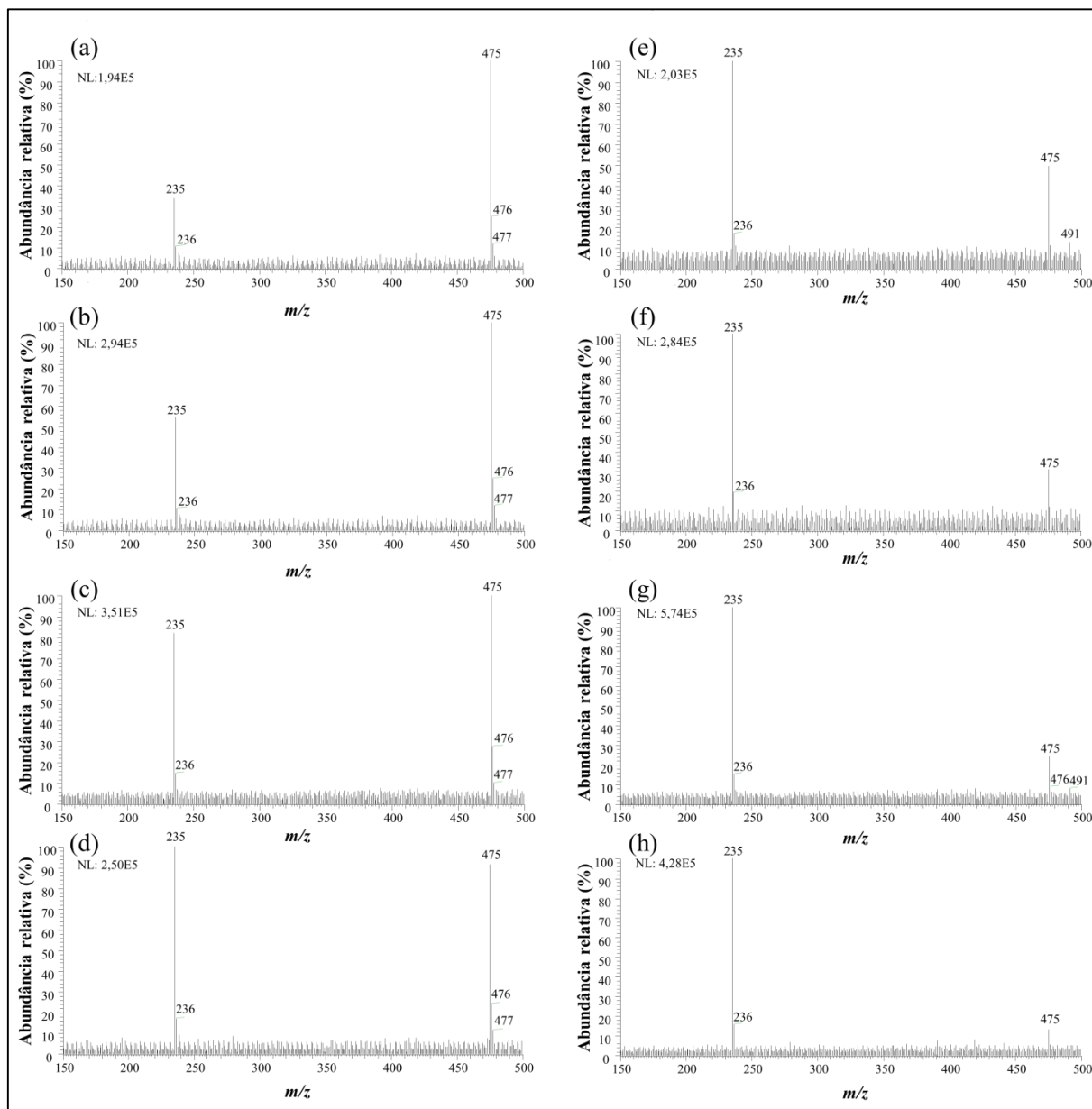


Figura 7.2. Espectros PS-MS obtidos para a degradação em superfície do SDF induzido pelo sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ após os seguintes tempos de reação: 0 (a), 5 (b), 15 (c), 30 (d), 45 (e), 60 (f), 90 (g) e 120 (h) min.

A Figura 7.3 mostra uma rota possível para a formação do único subproduto formado sob estas condições e detectado pela PS-MS. Um asterisco (*) foi utilizado para indicar os grupos metila em que pode ocorrer a inserção de um átomo de oxigênio. Desta forma, várias estruturas isoméricas podem ser propostas para este subproduto.

Espectrometria de massas com ionização *paper spray* aplicada ao monitoramento *in situ* de reações Fenton e Fenton-like em superfície. Monitoramento da degradação do sildenafil

Contudo, para facilitar a visualização, apenas um desses isômeros foi mostrado na Figura 7.3. Esta estrutura foi proposta com base no trabalho de Weinmann *et al.* (2000).

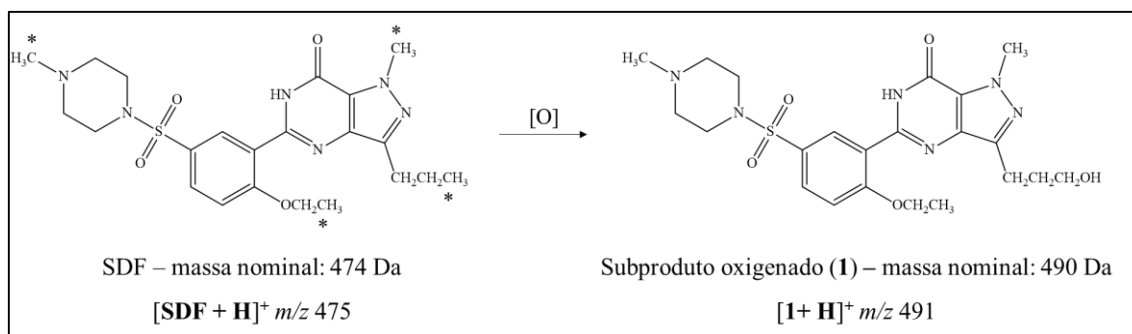


Figura 7.3. Esquema representativo de uma possível rota para a oxidação do SDF e sua posterior mineralização.

Em um processo tradicional de Fenton ou Fenton-like homogêneo, as espécies participantes da reação estão dissolvidas em um solvente e as colisões ocorrem constantemente. Nos processos heterogêneos, o catalisador é imobilizado sobre uma superfície sólida ou é usado no estado sólido. Neste processo, as reações ocorrem na superfície do catalisador envolvendo mecanismos de adsorção-dessorção. Neste trabalho, no entanto, as reações ocorrem por uma mistura dos dois processos anteriores. Os catalisadores utilizados são dissolvidos em solução (homogêneos), mas quando adicionados à superfície do papel, estes catalisadores tornam-se imobilizados (heterogêneo). As reações redox ocorrem na interface ar/sólido na superfície do papel. Sob essas condições, no entanto, um equilíbrio adsorção-dessorção não é estabelecido e, como consequência, os subprodutos reagem continuamente com as espécies oxidantes (radicais hidroxilas) submetendo-se, portanto, a uma possível mineralização completa. Provavelmente, por isso, os subprodutos não foram detectados sob as condições de Fenton e Fenton-like em superfície.

Um resultado oposto foi verificado para a degradação do SDF em superfície induzido pelo sistema Cu²⁺/H₂O₂. Nos espectros obtidos via PS-MS exibido na Figura 7.4 (adquiridos em tempos de reação de 0 e 120 min), uma alteração sutil na proporção das intensidades relativas de ambos os íons (*m/z* 465 e *m/z* 235) foi verificada à medida que a reação prossegue. Os outros sistemas Mⁿ⁺/H₂O₂ (Mⁿ⁺ = Fe³⁺, Co²⁺,

Espectrometria de massas com ionização *paper spray* aplicada ao monitoramento *in situ* de reações Fenton e Fenton-like em superfície. Monitoramento da degradação do sildenafil

Mn²⁺) apresentaram um perfil de espectros PS-MS semelhante, por isso não são exibidos aqui. Esses resultados indicam que o SDF é degradado pelo sistema Fe²⁺/H₂O₂ muito mais eficientemente em comparação aos demais sistemas. Observou-se também que, apesar da diferença notável entre o desempenho dos sistemas Fe²⁺/H₂O₂, Cu²⁺/H₂O₂ em causar a degradação em superfície do SDF, o íon de *m/z* 491 também foi detectado nos espectros de PS-MS deste último (Figura 7.4).

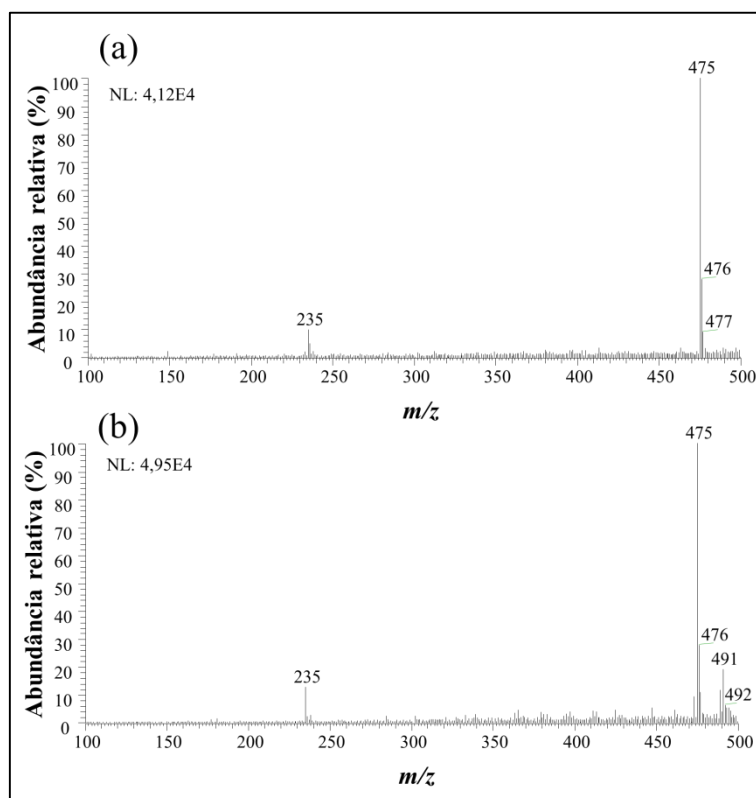


Figura 7.4. Espectros PS-MS obtidos para a degradação em superfície do SDF induzido pelo sistema Cu²⁺/H₂O₂ após os seguintes tempos de reação: 0 (a) e 120 min (b).

O gráfico exibido na Figura 7.5 (I_{SDF}/I_{LD} em relação ao tempo, em que I_{SDF} e I_{LD} são as intensidades relativas do SDF protonado (*m/z* 475) e da LD protonada (*m/z* 235), respectivamente) fornece uma visão geral quantitativa de todos os processos em superfície aqui avaliados. A forma dessas curvas (por exemplo, a degradação do SDF induzido pelos sistemas Fe²⁺/H₂O₂ e H₂O₂) indica claramente que se trata de processos de oxidação que ocorrem na superfície do papel e não reações que ocorrem dentro de

Espectrometria de massas com ionização *paper spray* aplicada ao monitoramento *in situ* de reações Fenton e Fenton-like em superfície. Monitoramento da degradação do sildenafil

microgotas ou induzidas pela PS-MS. Se este fosse o caso, uma linha reta paralela ao eixo x (tempo de reação) seria observada para todos os diferentes sistemas.

A Figura 7.5 mostra os resultados para os sistemas Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), Fenton-like ($\text{M}^{\text{n+}}/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{M}^{\text{n+}} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) e controles (com H_2O_2 puro, $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$). Todas as reações foram realizadas em triplicata e o desvio padrão foi de aproximadamente $\pm 10\%$, as barras de erro não foram mostradas para facilitar a visualização. Através da Figura 7.5 nota-se claramente que as capacidades de degradação em superfície do SDF promovido pelos variados sistemas foram as seguintes: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 \gg \text{H}_2\text{O}_2 \gg \text{M}^{\text{n+}}/\text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{M}^{\text{n+}} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) $\sim \text{M}^{\text{n+}}$ ($\text{M}^{\text{n+}} = \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$). Estes resultados eram esperados, pois é bem conhecido que o processo Fenton é geralmente mais eficiente que o Fenton-like ou o H_2O_2 puro na oxidação/mineralização de compostos orgânicos em água (Watts *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2016). Os valores de k_{ap} e os valores de R^2 para cada um desses sistemas são exibidos na Tabela 7.1. Os valores de k_{ap} para os outros catalisadores testados (não mostrados aqui) foram insignificantes.

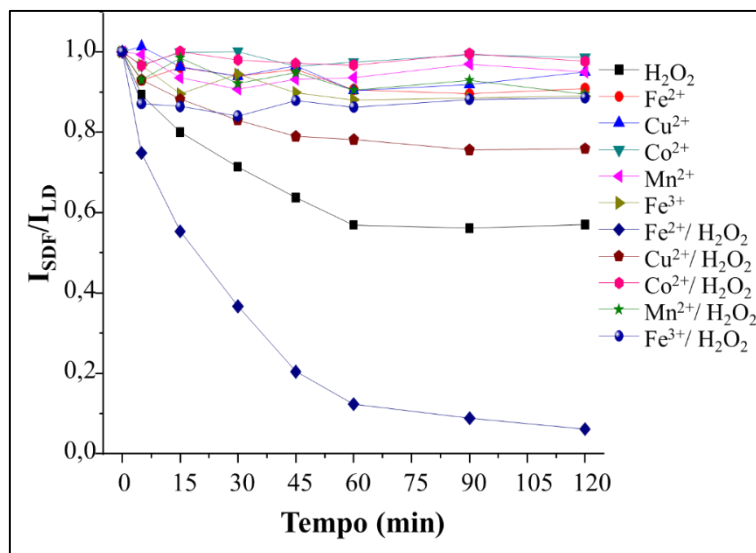


Figura 7. 5. Variação da razão entre as intensidades dos sinais relativos aos íons de m/z 475 (I_{SDF}) e m/z 235 (I_{LD}) em função do tempo. A LD foi utilizada como padrão interno.

Espectrometria de massas com ionização *paper spray* aplicada ao monitoramento *in situ* de reações Fenton e Fenton-like em superfície. Monitoramento da degradação do sildenafil

Tabela 7.1. Valores de k_{ap} e R^2 para a degradação em superfície do SDF induzido pelos diferentes sistemas.

Sistema	k_{ap} (min^{-1})	(R^2)
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	0,0335	0,9911
H_2O_2	0,0103	0,9687
$\text{M}^{n+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{M}^{n+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$)	insignificante	---
M^{n+} ($\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$)	insignificante	---

As reações mais prováveis que podem ocorrer na superfície do papel para todos os diferentes sistemas avaliados estão apresentadas na Tabela 7.2. Assim, as Equações 7.1-7.3 indicam que os íons Fe^{2+} , Mn^{2+} e Co^{2+} podem ser oxidados por H_2O_2 , que por sua vez é reduzido para gerar radical e ânion hidroxila. Os radicais hidroxila são espécies instáveis que promovem um ataque não seletivo sobre o composto alvo causando a sua depleção. A maior tendência do Fe^{2+} em sofrer oxidação e, conseqüentemente, produzir radicais hidroxila na reação com H_2O_2 (Equação 7.1), pode ser usada para explicar o desempenho superior do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ em causar a degradação em superfície do SDF em comparação aos sistemas $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Mn}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Figura 7.5). Este pressuposto também é corroborado por relatos anteriores na literatura, que afirmam que o Co^{2+} sozinho não gera eficientemente radicais hidroxila a partir de uma reação direta com o H_2O_2 enquanto que o Mn^{2+} decompõe H_2O_2 , mas a uma cinética muito lenta (Leonard *et al.*, 1998; Watts *et al.*, 2005).

Os cátions Cu^{2+} e Fe^{3+} , que estão em seus estados máximos de oxidação, são reduzidos pelo H_2O_2 resultando na formação de radicais hidroperoxila (HO_2^{\cdot}), como mostrado nas Equações 7.4-7.5 (Tabela 7.2). Além de serem processos termodinamicamente desfavoráveis, os radicais hidroperoxila ($E^{\circ} = +1,46$ V) possuem um poder de oxidação muito inferior ao dos radicais hidroxila ($E^{\circ} = +2,73$ V) (Pignatello, 1992). Estes fatores, portanto, provavelmente explicam o desempenho superior do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ em causar a degradação em superfície do SDF em comparação com os sistemas $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Os dados experimentais exibidos na Figura 7.5 revelam que o sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ falhou completamente na promoção da degradação em superfície do SDF. Este é um resultado inesperado, pois o cátion Fe^{2+} , formado nestas condições (Equação 7.5, Tabela 7.2), deveria reagir com o excesso de

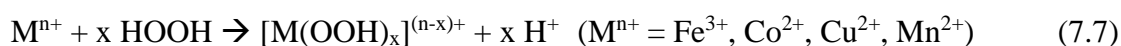
Espectrometria de massas com ionização *paper spray* aplicada ao monitoramento *in situ* de reações Fenton e Fenton-like em superfície. Monitoramento da degradação do sildenafil

H₂O₂ para produzir radicais hidroxila (Equação 7.1, Tabela 7.2) e, como consequência, promover a degradação do substrato em superfície. Entretanto, segundo Nogueira *et al.* (2007) a cinética de conversão de Fe³⁺ em Fe²⁺ é mais lenta que a cinética de conversão de Fe²⁺ em Fe³⁺.

Tabela 7.2. Reações que provavelmente ocorrem na superfície do papel e seus potenciais padrão.

Reações	Potencial padrão (V) (Atkins e Jones, 2009; Armstrong <i>et al.</i> , 2015)
(7.1) Fe ²⁺ + H ₂ O ₂ → Fe ³⁺ + HO• + HO ⁻	+0,03
(7.2) Mn ²⁺ + H ₂ O ₂ → Mn ³⁺ + HO• + HO ⁻	-0,78
(7.3) Co ²⁺ + H ₂ O ₂ → Co ³⁺ + HO• + HO ⁻	-1,01
(7.4) Cu ²⁺ + H ₂ O ₂ → Cu ⁺ + HO ₂ • + H ⁺	-1,31
(7.5) Fe ³⁺ + H ₂ O ₂ → Fe ²⁺ + HO ₂ • + H ⁺	-0,69
(7.6) H ₂ O ₂ + e ⁻ (grupos superficiais) → HO• + HO ⁻	---

Os resultados apresentados na Figura 7.5 também indicam que o H₂O₂ foi ativo na degradação em superfície do SDF, mesmo na ausência de Fe²⁺. Uma possível explicação é que os grupos hidroxila na superfície do papel podem induzir a quebra da molécula de H₂O₂ resultando na formação de radical e ânion hidroxila (Equação 7.6, Tabela 7.2). Curiosamente, a presença de Fe³⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ juntamente com H₂O₂ inibe fortemente esse efeito, conforme visualizado nos dados exibidos na Figura 7.5. De acordo com Robbins *et al.* (Robbins e Drago, 1997), o H₂O₂ se coordena com cátions metálicos sem alterar os seus estados de oxidação resultando na formação de complexos peroxo, [M(OOH)_x]^{(nx)+} estáveis, de acordo com a Equação 7.7:



Espectrometria de massas com ionização *paper spray* aplicada ao monitoramento *in situ* de reações Fenton e Fenton-like em superfície. Monitoramento da degradação do sildenafil

A formação destes complexos peroxo unidos aos grupos hidroxila da superfície do papel é representada na Figura 7.6.

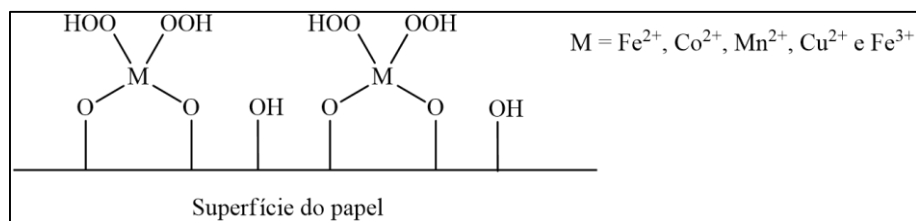


Figura 7. 6. Estrutura possível para os cátions metálicos (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) ligados aos grupos peroxo e hidroxila da superfície do papel.

A formação de tais complexos provavelmente previne um contato efetivo das moléculas de H_2O_2 em excesso com os grupos hidroxilas de superfície, dificultando sua decomposição em radicais hidroxila. As características únicas do Fe^{2+} , no entanto, tornam seus complexos de peroxo de superfície uma fonte de radicais hidroxila (Figura 7.5 e Equação 7.1).

7.4. Conclusões

A técnica PS-MS foi capaz de monitorar as reações de Fenton e Fenton-like que ocorreram em uma superfície de papel. Assim, enquanto o SDF foi rapidamente degradado pelo sistema Fenton, os processos Fenton-like mostraram uma eficiência muito inferior. As características químicas do Fe^{2+} , tais como potencial de oxidação, estabilidade iônica e cinética de reação com o H_2O_2 foram utilizadas para explicar esses resultados. A aplicação da PS-MS permitiu o monitoramento do consumo de substrato, bem como a possível formação de subprodutos. Contudo, foi observada a formação de apenas um subproduto nas condições estudadas. É possível que tais condições tenham favorecido a mineralização do SDF na superfície do papel. Ou, ainda, que subprodutos de baixa massa molecular tenham se formado dificultando a detecção por PS-MS.

Vale ressaltar que todas as análises PS-MS foram realizadas *in situ* e que o intervalo entre a amostragem e a obtenção dos espectros de massas foi de 20 s. Estas características se tornam vantajosas no monitoramento de reações de Fenton ou Fenton-like, uma vez que entre a coleta da amostra e a medida da concentração do substrato não há como cessar a reação catalítica. O tempo curto entre a amostragem e a análise e a possibilidade de análise *in situ* favorecem a obtenção de resultados mais próximos aos reais.

O presente estudo, o primeiro a relatar o uso de PS-MS para investigar as reações em superfície de Fenton e Fenton-like, abre um campo de possibilidades para explorar outros processos similares. A presente investigação fornece um exemplo sobre o uso de PS-MS que pode ser utilizado para explorar alguns conceitos físico-químicos básicos, como cinética e termodinâmica, e para comparar rapidamente a reatividade de diferentes sistemas. Portanto, pode ser utilizado em sala de aula para facilitar o aprendizado de alunos de graduação. Além disso, estudos sobre outros processos oxidativos avançados também podem ser facilmente abordados usando PS-MS.

7.5. Referências

- ARMSTRONG, D. A. et al. Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 11-12, p. 1139-1150, 2015. ISSN 1365-3075.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. 5 ed. Porto Alegre: Bookman Editora, 2009. ISBN 8540700549.
- BAIN, R. M. et al. Chemical Synthesis Accelerated by Paper Spray: The Haloform Reaction. **Journal of Chemical Education**, v. 93, n. 2, p. 340-344, 2016. ISSN 0021-9584.
- COOKS, R. G. et al. New ionization methods and miniature mass spectrometers for biomedicine: DESI imaging for cancer diagnostics and paper spray ionization for therapeutic drug monitoring. **Faraday Discussions**, v. 149, p. 247-267, 2011. ISSN 1359-6640.
- JIANG, J. et al. Droplet Spray Ionization from a Glass Microscope Slide: Real-Time Monitoring of Ethylene Polymerization. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 16, p. 8057-8062, 2015. ISSN 1520-6882.
- JIANG, J. et al. In situ analysis and real-time monitoring of the decomposition of the 2nd Grubbs catalyst in CH₃CN by droplet spray ionization tandem mass spectrometry. **Analytical Methods**, v. 9, n. 28, p. 4201-4206, 2017. 1759-9679. ISSN 1759-9679.
- JJUNJU, F. P. et al. In situ analysis of corrosion inhibitors using a portable mass spectrometer with paper spray ionization. **Analyst**, v. 138, n. 13, p. 3740-3748, 2013. ISSN 0003-2654.
- LEONARD, S. et al. Cobalt-mediated generation of reactive oxygen species and its possible mechanism. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 70, n. 3, p. 239-244, 1998. ISSN 0162-0134.
- LI, M. et al. Rapid, in situ detection of cocaine residues based on paper spray ionization coupled with ion mobility spectrometry. **Analyst**, v. 139, n. 7, p. 1687-1691, 2014. ISSN 0003-2654.
- LI, Y.; SUN, J.; SUN, S.-P. Mn²⁺-mediated homogeneous Fenton-like reaction of Fe(III)-NTA complex for efficient degradation of organic contaminants under neutral conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 313, p. 193-200, 2016. ISSN 0304-3894.

Espectrometria de massas com ionização *paper spray* aplicada ao monitoramento *in situ* de reações Fenton e Fenton-like em superfície. Monitoramento da degradação do sildenafil

- NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007. ISSN 0100-4042.
- PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p. 944-951, 1992. ISSN 0013-936X.
- ROBBINS, M. H.; DRAGO, R. S. Activation of hydrogen peroxide for oxidation by copper (II) complexes. **Journal of Catalysis**, v. 170, n. 2, p. 295-303, 1997. ISSN 0021-9517.
- WATTS, R. J. et al. Oxidative and Reductive Pathways in Manganese-Catalyzed Fenton's Reactions. **Journal of Environmental Engineering**, v. 131, n. 1, p. 158-164, 2005. ISSN 1943-7870.
- WEINMANN, W. et al. Identification of lorazepam and sildenafil as examples for the application of LC/ionspray-MS and MS-MS with mass spectra library searching in forensic toxicology. **Forensic Science International**, v. 113, n. 1, p. 339-344, 2000. ISSN 0379-0738.
- YAN, X. et al. Chemical Reactivity Assessment Using Reactive Paper Spray Ionization Mass Spectrometry: The Katritzky Reaction. **ChemPlusChem**, v. 78, n. 9, p. 1142-1148, 2013. ISSN 2192-6506.
- YAN, X.; BAIN, R. M.; COOKS, R. G. Organic Reactions in Microdroplets: Reaction Acceleration Revealed by Mass Spectrometry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 42, p. 12960-12972, 2016. ISSN 1521-3773.
- ZHANG, H. et al. Real-time monitoring of the degradation of Cu(II)-EDTA in H₂O₂/UV using illumination-assisted droplet spray ionization mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 184, p. 932-938, 2017. ISSN 0045-6535.
- ZHANG, H. et al. Substrate-Coated Illumination Droplet Spray Ionization: Real-Time Monitoring of Photocatalytic Reactions. **Journal of The American Society for Mass Spectrometry**, v. 28, n. 9, p. 1939-1946, 2017. ISSN 1879-1123.
- ZHOU, X.; PEI, J.; HUANG, G. Reactive paper spray mass spectrometry for in situ identification of quinones. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 29, n. 1, p. 100-106, 2015. ISSN 1097-0231.

CAPÍTULO 8
CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerações finais

O processo de síntese utilizado permitiu a obtenção de nanocompósitos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ com propriedades fotocatalíticas melhoradas em relação ao TiO_2 comercialmente disponível. Este fotocatalisador foi obtido utilizando a razão molar de boro/titânio igual a 1 e temperatura de calcinação de 350 °C (B_{1-350}). A melhora na atividade fotocatalítica foi justificada através das interfaces $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ formadas. Estas interfaces atuaram como sítios de separação de cargas fotogeradas diminuindo a taxa de recombinação dessas cargas. A aplicação do fotocatalisador B_{1-350} na degradação dos fármacos selecionados (dacarbazina, citarabina, tamoxifeno e sildenafil) se mostrou bastante eficiente. Com exceção da citarabina, todos os outros fármacos foram removidos eficazmente. Através da técnica cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a espectrometria de massas foi possível propor uma possível rota de degradação para os fármacos testados.

A atividade fotocatalítica dos titano-niobatos previamente obtidos por nosso grupo demonstrou que o fotocatalisador $\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NbO}_4$ foi mais eficaz sob luz visível. Tal fato foi, possivelmente, devido a seu menor *gap*. A adição de H_2O_2 contribuiu para o aumento da atividade fotocatalítica, uma vez que o H_2O_2 dificultou a recombinação das cargas fotogeradas. Foi observada uma leve lixiviação de Cu^{2+} da estrutura do fotocatalisador. Esses íons Cu^{2+} promoveram reações *Fenton-like* na ausência de iluminação. No entanto, ficou claro que o processo predominante foi a fotocatalise heterogênea.

A técnica PS-MS (*Paper Spray Ionization Mass Spectrometry*) foi capaz de monitorar as reações fotocatalíticas que ocorreram em uma superfície de papel revestida com TiO_2 . Os testes controle mostraram que a fotocatalise heterogênea foi mais eficiente que a fotocatalise homogênea em degradar o corante azul de metileno. A técnica PS-MS também foi capaz de monitorar as reações de Fenton e *Fenton-like* que ocorrem em uma superfície de papel. Nestas condições, o sildenafil foi rapidamente e eficientemente degradado pelo processo Fenton. As características químicas do íon Fe^{2+} são provavelmente as responsáveis pela maior eficiência da reação de Fenton em comparação as reações *Fenton-like* testadas. A aplicação da técnica PS-MS permitiu o monitoramento da degradação do substrato, bem como a possível formação de subprodutos para ambos os casos.

Por fim, os resultados apresentados neste trabalho promovem uma pequena contribuição para o entendimento das variáveis que interferem nos processos

Considerações finais

fotocatalíticos e Fenton. O presente trabalho apresentou dois novos fotocatalisadores com possíveis aplicações usando fontes de radiação pouco energéticas (lâmpadas fluorescentes e LED). O que torna esses fotocatalisadores fortes candidatos para aplicação sob luz solar. O presente trabalho também contribuiu para a elucidação estrutural dos possíveis subprodutos formados a partir da degradação dos fármacos estudados. As pesquisas a cerca desses fármacos ainda são escassas e pouco se sabe sobre os possíveis efeitos causados pela exposição aos mesmos. As rotas propostas para a degradação de tais fármacos destacaram alguns subprodutos ainda não descritos na literatura. Finalmente, a PS-MS foi aplicada pela primeira vez para o monitoramento *in situ* de reações de Fenton e fotocátalise, e se mostrou bastante eficiente para tal. O uso de PS-MS para este tipo de monitoramento tem como principais vantagens a rapidez, eliminação de preparo de amostra e possibilidade de análise *in situ*. Portanto, este estudo abre um campo de possibilidades para aplicações de PS-MS em reações semelhantes.