

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ARLENE BISPO DOS SANTOS NOSSOL

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE HEXACIANOFERRATO DE ZINCO E SEUS
NANOCOMPÓSITOS À BASE DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO NA
DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

UBERLÂNDIA - MG

2020

ARLENE BISPO DOS SANTOS NOSSOL

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE HEXACIANOFERRATO DE ZINCO E SEUS
NANOCOMPÓSITOS À BASE DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO NA
DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alex Domingues Batista
Coorientador: Prof. Dr. Edson Nossol

UBERLÂNDIA - MG

2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

N897	Nossol, Arlene Bispo dos Santos, 1983-
2020	SÍNTESE E APLICAÇÃO DE HEXACIANOFERRATO DE ZINCO E SEUS NANOCOMPÓSITOS À BASE DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO NA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES [recurso eletrônico] / Arlene Bispo dos Santos Nossol. - 2020.
<p>Orientador: Alex Domingues Batista. Coorientador: Edson Nossol. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pósgraduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.160 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p>	
<p>1. Química. I. Batista, Alex Domingues,1986-, (Orient.). II. Nossol, Edson ,1981-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. IV. Título.</p>	

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 101, PPQUI				
Data:	trinta e um de janeiro de dois mil e vinte	Hora de início:	13:30	Hora de encerramento:	18:00
Matrícula do Discente:	11523QMI002				
Nome do Discente:	Arlene Bispo dos Santos Nossol				
Título do Trabalho:	Síntese e aplicação de hexacianoferrato de zinco e seus nanocompósitos à base de nanoestruturas de carbono na degradação de contaminantes emergentes				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Instrumentação Analítica e Preparo de Amostras				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento de novos materiais sorbentes para extração e pré-concentração de espécies de interesse analítico				

Reuniu-se no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones , Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Osmundo Ferreira Lopes e Anizio Marcio de Faria, da Universidade Federal de Uberlândia; Elaine Regina Lopes Tiburtius, da Universidade Estadual de Ponta Grossa e Alexandre Rossi, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro. O Prof. Alex Domingues Batista é o orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). João Flávio da Silveira Petrucci, representante do professor orientador, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação

interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Osmando Ferreira Lopes, Professor(a) do Magistério Superior**, em 04/02/2020, às 08:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Anizio Marcio De Faria, Professor(a) do Magistério Superior**, em 04/02/2020, às 08:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Flávio da Silveira Petrucci, Professor(a) do Magistério Superior**, em 04/02/2020, às 09:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elaine Regina Lopes Tiburtius, Usuário Externo**, em 04/02/2020, às 17:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Rossi, Usuário Externo**, em 05/02/2020, às 08:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2015-2018/2015/Decreto/D853.htm ou na URL https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1825765** e o código CRC **37F061E7**.

*A Deus,
aos meus pais Cícero e Nita,
a minha irmã Arlete,
ao meu marido Edson
e ao meu filho Benjamin,
dedico.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida e por todas as oportunidades oferecidas.

Ao meu marido Edson, por todo o amor, carinho, respeito, dedicação e por estar ao meu lado em todos os momentos. Ao meu amado filho Benjamin, pela alegria contagiante, pelos dias mais curtos e por me ensinar o que é o amor diariamente. Agradeço aos meus pais Cícero e Nita, e a minha irmã Arlete por sempre terem uma palavra de apoio e me incentivarem a seguir os meus sonhos.

Agradeço especialmente, ao professor Dr. Alex Domingues Batista pela orientação, pela confiança, por toda a ajuda, apoio, paciência, incentivo e pela oportunidade que me foi dada para desenvolver este trabalho. Agradeço também ao meu coorientador, professor Dr. Edson Nossol, por toda a ajuda, pelo apoio incondicional, conselhos, compreensão e paciência.

Aos amigos especiais de Uberlândia que sempre me apoiaram: a IBL, especialmente a Helen Hévila e Laura pelas orações, Andressa, Raquel, Dalila, Marcela, Rodrigo, Sidnei.

Aos meus queridos amigos de laboratório, que tornaram os dias mais leves, pela descontração, pela ajuda e contribuições científicas. Ao LabQam (em especial a Maria Gabriela, Oswaldo e Valdislaine, e ao professor Alam), ao Grisa por ter me acolhido tão bem (em especial a Josiele), e ao Nupe por sempre serem prestativos. Aos meus queridos amigos do GQMIN, Mônica, Fernanda, Samantha, Juliane, Murillo, Pedro H. Borges, Pedro H. Trindade, Samuel, Hellen, Rodrigo, Diego, Bruna, Karine, por me acolherem tão bem, em especial a Déborah que sempre esteve disposta a me ajudar.

Ao professor Dr. Patricio Peralta-Zamora, pela minha formação desde a iniciação científica até o mestrado, pelos conselhos, pela amizade e por todo o conhecimento compartilhado.

Aos professores membros da banca de qualificação João Flávio da Silveira Petrucci, Osmando Ferreira Lopes e Anízio de Faria pela disponibilidade.

Aos professores membros da banca de defesa: presidente da banca Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci, Prof. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius, Prof. Dr. Alexandre Rossi, Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes e Prof. Dr. Anízio de Faria, pela disponibilidade.

Aos professores do Instituto de química que contribuíram para a minha formação.

A todos os funcionários e técnicos administrativos da UFU. Aos órgãos de fomento, FAPEMIG e CNPq pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“A persistência é o caminho do êxito.”

(Charles Chaplin)

PUBLICAÇÕES NO PERÍODO

Santos, Arlene Bispo Dos; Rosa, Suzamar M. C. ; Nossol, Edson ; Zarbin, A. J. G. ; Peralta-Zamora, Patricio. Photocatalytic Degradation of Dye Over Graphene-TiO₂ Nanocomposite. *Química Nova*, v. 39, p. 686-690, 2016.

Rosa, Suzamar M. C. ; Nossol, Arlene B. S. ; Nossol, Edson ; Zarbin, Aldo J. G. ; Peralta-Zamora, Patricio G. Non-Synergistic UV-A Photocatalytic Degradation of Estrogens by Nano-TiO₂ Supported on Activated Carbon. *Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso)*, v. 28, p. 582-588, 2017.

Silva, Valdislaine M.; Gomes Júnior, Oswaldo; Silva, Jader O.; Nossol, Arlene B. S. ; Sousa, Raquel M. F.; Machado, Antonio E. H.; Trovó, Alam G. Strategy For Treating a Landfill Leachate By Integration Of Physico-Chemical And Photo-Fenton Processes. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, v. 28, p. 1682-1690, 2017.

RESUMO

Esse trabalho envolve a síntese e caracterização do hexacianoferrato de zinco (HCFZn) e seus respectivos compósitos, o hexacianoferrato de zinco/óxido de grafeno (HCFZn/OG) e o hexacianoferrato de zinco/natotubos de carbono (HCFZn/NTC), visando a aplicação como photocatalisadores na degradação do paracetamol e da ranitidina. Os resultados obtidos por difratometria de raios X revelaram que todas as amostras possuem uma mesma estrutura cristalina romboédrica sendo indexada a fórmula $Zn^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$. A partir dos resultados obtidos pela espectroscopia IV, pode-se observar as bandas características do hexacianoferrato (HCF) nas regiões de $2187/2101\text{ cm}^{-1}$ ($\nu C\equiv N$); 553 cm^{-1} ($\delta Fe-CN$) e 439 cm^{-1} ($\nu Fe-C$). Além disso, utilizando a espectroscopia Raman, confirmou-se a presença dos materiais de carbono, com observação das bandas características D e G. Nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar micropartículas de HCFZn ($\sim 2,0\text{ }\mu\text{m}$), as quais diminuem de tamanho na presença dos nanomateriais de carbono. A degradação dos poluentes foi acompanhada através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), sendo que o valor de pH e massa dos catalisadores foram avaliados utilizando um planejamento fatorial 2^2 com ponto central em triplicata para cada composto. A melhor condição de degradação estabelecida para o HCFZn (massa de 5,0 mg e pH 6,0) degradou 78% do paracetamol e 66 % da ranitidina. Porém, para os nanocompósitos HCFZn/OG e HCFZn/NTC, resultados superiores a 90% de degradação, para ambos os fármacos foram alcançados nestas mesmas condições, com exceção do HCFZn/NTC na degradação da ranitidina, em que o menor valor de pH (2,0) foi a condição mais adequada. Os resultados de degradação obtidos podem ter origem na alta área superficial apresentada pelo HCFZn ($896\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) e os respectivos nanocompósitos HCFZn/OG ($692\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) e HCFZn/NTC ($473\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). O melhor desempenho apresentado pelos nanocompósitos também pode decorrer da alta capacidade de adsorção dos materiais de carbono e também devido a um aumento da taxa de transferência eletrônica, com consequente favorecimento do processo redox e maior eficiência na separação dos pares elétron/buraco.

Palavras-chave: Análogo do azul da Prússia, degradação, paracetamol, ranitidina, photocatálise heterogênea, planejamento fatorial.

ABSTRACT

This work involves the synthesis and characterization of zinc hexacyanoferrate (HCFZn) and their respective composites, zinc hexacyanoferrate/graphene oxide (HCFZn/OG) and zinc hexacyanoferrate/carbon nanotubes (HCFZn/NTC) aiming the application of these materials as photocatalysts in the degradation of paracetamol and ranitidine. The results obtained by X-ray diffraction revealed that all samples have the same rhombohedral crystal structure indexed to the $Zn^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$ formula. From the results obtained by IR spectroscopy, the characteristic bands of hexacyanoferrate can be observed in the regions of $2187/2101\text{ cm}^{-1}$ ($\nu C\equiv N$), 553 cm^{-1} , ($\delta Fe-CN$) and 439 cm^{-1} ($\delta Fe-C$). In addition, using Raman spectroscopy confirmed the presence of carbon materials, by observation of the characteristic D and G bands. In the images obtained by scanning electron microscopy (SEM) it was possible to observe HCFZn microparticles ($\sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$), which decrease in size in the presence of carbon nanomaterials. The degradation of the pollutants was monitored by high performance liquid chromatography, and the pH value and mass of the catalysts were evaluated using a triplicate central point factorial design 2^2 for each compound. The best degradation condition obtained for pure HCFZn led to a degradation of 78% of paracetamol and 66% of ranitidine, employing the mass of 5.0 mg and pH= 6.0. However, for HCFZn/OG and HCFZn/NTC nanocomposites results superior than 90% of degradation for both drugs were achieved under the same conditions, except for HCFZn/NTC in ranitidine degradation, where the lowest pH value (2.0) was the most appropriate condition. The excellent degradation results obtained may originate from the high surface area presented by HCFZn ($896\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) and the respective HCFZn/OG ($692\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) and HCFZn/NTC ($473\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) nanocomposites. The better performance presented by nanocomposites may be due to the high adsorption capacity of the carbon materials and also to an increase of the electronic transfer rate, with consequent favoring of the redox process and higher efficiency in the electron/hole pair separation.

Keywords: Prussian blue analog, degradation, acetaminophen, ranitidine, heterogeneous photocatalysis, factorial design.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1. Contaminação das águas por produtos farmacêuticos	21
1.2. Paracetamol.....	22
1.3. Ranitidina.....	23
1.4. Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	24
1.4.1. Fotocatálise heterogênea.....	26
1.5. Hexacianoferrato de zinco	29
1.6. Nanomateriais de carbono	31
1.6.1. Nanotubos de carbono	31
1.6.2. Grafeno e seus derivados	32
1.6.3. Hexacianoferratos aplicados na degradação de poluentes	34
1.7. Quimiometria	36
2. OBJETIVOS	39
2.1 Objetivos específicos.....	39
3. PARTE EXPERIMENTAL	40
3.1 Reagentes	40
3.2 Preparação do hexacianoferrato de zinco	40
3.3 Preparação dos nanocompósitos entre o hexacianoferrato de zinco e os materiais carbonáceos	41
3.4 Técnicas de Caracterização	42
3.4.1 Difração de raios X.....	42
3.4.2 Espectroscopia Infravermelho	42
3.4.3 Espectroscopia de espalhamento Raman	42
3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de raios X de Energia Dispersiva (MEV/EDX).....	43
3.4.5 Determinação da área superficial específica pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET)	43
3.4.6 Análise Termogravimétrica (ATG)	43
3.4.7 Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta visível (UV-vis)	44
3.4.8 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis).....	44
3.4.9 Caracterização da lâmpada UVA de 25 watts	44
3.5. Determinação analítica do processo de degradação dos fármacos	44
3.5.1. Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos – CLAE-DAD	44

3.6. Tratamento fotocatalítico.....	45
3.6.1. Fotocatálise Heterogênea	45
3.6.2. Método para remoção do excesso de H₂O₂ por sulfito de sódio.....	46
3.6.3. Fotólise.....	46
3.6.4. Adsorção.....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 Caracterização dos compostos.....	48
5.1.1 Difração de raios X.....	48
5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	49
5.1.3 Espectroscopia de espalhamento Raman	51
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de raios X de Energia Dispersiva (MEV/EDX).....	52
5.1.5 Determinação da área superficial específica pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET)	54
5.1.6 Análise Termogravimétrica (TG)	56
5.1.7 Cálculo do valor do <i>Band Gap</i>.....	57
5.1.8 Caracterização da lâmpada UVA	59
5.2. Avaliação dos materiais como fotocatalisadores na degradação do paracetamol.	60
5.2.1. Estudos preliminares para o tratamento fotocatalítico	60
5.2.2. Construção da curva analítica	61
5.2.3. Fotólise.....	62
5.2.4. UVA/H₂O₂	62
5.2.5. Planejamento Fatorial para degradação do paracetamol empregando o HCFZn	63
5.2.6. Adsorção do paracetamol empregando HCFZn	66
5.2.7. Cinética de degradação do paracetamol empregando HCFZn.....	67
5.2.8. Planejamento Fatorial para degradação do paracetamol empregando HCFZn/OG	68
5.2.9. Adsorção do paracetamol empregando HCFZn/OG	71
5.2.10. Cinética de degradação do paracetamol empregando HCFZn/OG.....	72
5.2.11. Planejamento Fatorial para degradação do paracetamol empregando HCFZn/NTC	72
5.2.12. Adsorção do paracetamol empregando HCFZn/NTC	75
5.2.13. Cinética de degradação do paracetamol empregando HCFZn/NTC	76
5.2.14. Resumo sobre a degradação do paracetamol utilizando como catalisadores HCFZn, HCFZn/OG e o HCFZn/NTC.	77
5.3. Aplicação dos materiais como fotocatalisadores na degradação da ranitidina	80
5.3.1. Fotólise.....	81
5.3.2. Sistema UVA/H₂O₂.....	82

5.3.3.	Adsorção da ranitidina empregando HCFZn puro, HCFZn/OG e HCFZn/NTC	83
5.3.4.	Planejamento Fatorial para degradação da ranitidina empregando HCFZn	84
5.3.5.	Fotocatálise da Ranitidina empregando HCFZn	87
5.3.6.	Planejamento Fatorial para degradação da ranitidina empregando HCFZn/OG	88
5.3.7.	Fotocatálise da ranitidina empregando o HCFZn/OG	90
5.3.8.	Otimização dos fatores de degradação da ranitidina empregando HCFZn/NTC	91
5.3.9.	Fotocatálise da ranitidina empregando o HCFZn/NTC	93
5.3.10.	Considerações finais sobre os planejamentos fatoriais utilizando como catalisadores HCFZn, HCFZn/OG e o HCFZn/NTC	94
5.	CONCLUSÕES	97
6.	PERSPECTIVAS FUTURAS	98
7.	REFERÊNCIAS	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do paracetamol.....	22
Figura 2. Estrutura química do 1,4-benzoquinona (a) e do <i>N</i> -acetil- <i>p</i> -benzo-quinona imina (NAPQI).	23
Figura 3. Estrutura química da ranitidina.	24
Figura 4. Representação da ativação de um semicondutor durante a fotocatálise heterogênea.	27
Figura 5. Estrutura cúbica (a); estrutura romboédrica (b).	30
Figura 6. Estruturas cristalinas do diamante (a), grafite (b), fulereno C-60 (c) e NTC (d).....	31
Figura 7. Estruturas de NTCs de (a) parede única e (b) paredes múltiplas	32
Figura 8. Estruturas do grafeno (a); óxido de grafeno (b) e óxido de grafeno reduzido (c).....	33
Figura 9. Representação esquemática da intercalação de cátions na estrutura cristalina dos AAP. A^+ representa os cátions (K^+ , Na^+ , Rb^+ e Cs^+) e M um metal de transição.	34
Figura 10. Representação da interpretação geométrica dos efeitos de um planejamento fatorial 2^2 , mostrando os efeitos principais em (a) e em (b) bem como os contrastes entre as arestas opostas. O efeito de segunda ordem (ou interação) é o contraste entre as duas diagonais estabelecidas em (c).....	38
Figura 11. Representação esquemática da síntese do HCFZn.....	41
Figura 12. Representação esquemática da síntese do HCFZn/OG e HCFZn/NTC.....	41
Figura 13. Representação esquemática da síntese do HCFZn/OG e HCFZn/NTC.....	46
Figura 14. Difratogramas dos materiais preparados com respectiva atribuição dos índices de Muller.	48
Figura 15. (a) Espectros de infravermelho para os compostos de HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC. (b) Espectros ampliados na região de 1800 a 1000 cm^{-1}	50

Figura 16. Espectros Raman dos diferentes materiais preparados utilizando o laser de $\lambda = 532$ nm.....	52
Figura 17. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos compostos HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC.....	53
Figura 18. Espectros de EDX obtidas dos compostos HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC... ..	54
Figura 19. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas dos compostos HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC.....	56
Figura 20. Análises termogravimétricas obtidas dos compostos HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC.....	57
Figura 21. Espectro de $(F(R)hv)^2$ em função da energia (eV) para as amostras de HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC.....	58
Figura 22. Espectros da lâmpada UVA de 25 W.....	59
Figura 23. Gráfico da dose de energia acumulada da lâmpada <i>versus</i> o tempo de tratamento photocatalítico.....	60
Figura 24. Espectro de absorção UV/Vis do paracetamol nos valores de pH 2,0, 4,0 e 6,0.	61
Figura 25. Cromatograma do paracetamol em pH=6,0 nas diferentes concentrações e respectiva curva analítica obtida.....	61
Figura 26. Cromatogramas referentes a fotólise do paracetamol. Condições experimentais: PCT 20 mg L ⁻¹ , volume da solução no reator fotoquímico: 25 mL, valores de pH estudados: 2,0; 4,0 e 6,0, lâmpada UVA de 25 W. Alíquotas retiradas nos tempos de 0, 1, 3, 5, 10 e 15 minutos.....	62
Figura 27. Cromatogramas referentes a degradação UVA/H ₂ O ₂ do paracetamol. Condições experimentais: PCT 20 mg L ⁻¹ , concentração de H ₂ O ₂ : 1,0 mmol L ⁻¹ , volume da solução no reator fotoquímico: 25 mL, valores de pH estudados: 2,0; 4,0 e 6,0, lâmpada UVA de 25 W. Alíquotas retiradas e nos tempos de 0, 1, 3, 5, 10 e 15 minutos.....	63

Figura 28. Representação geométrica dos efeitos de interação entre as massas e os valores de pH avaliados no planejamento fatorial 2^2 para o HCFZn.....	65
Figura 29. Gráfico de Pareto dos efeitos obtido através do planejamento fatorial 2^2 para o HCFZn.....	66
Figura 30. a) Processo de adsorção do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn, b) somente HCFZn em H_2O . Condições experimentais: PCT 20,0 mg L^{-1} , volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valores de pH 6,0 (pH natural do paracetamol), massa de HCFZn puro: 5,0 mg	67
Figura 31. Cromatograma do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn puro. Condições experimentais: PCT 20,0 mg L^{-1} , H_2O_2 : 1,0 mmol L^{-1} , volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valores de pH=6,0.	68
Figura 32. Gráfico de Pareto dos efeitos obtido através do planejamento fatorial 2^2 com ponto central em triplicata para o composto HCFZn/OG.....	70
Figura 33. Gráfico para a representação geométrica dos efeitos de interação entre as massas e os valores de pH avaliados no planejamento fatorial $2^2 + 1$ ponto central para o catalisador HCFZn/OG.	70
Figura 34. Processo de adsorção do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn/OG. Condições experimentais: PCT 20,0 mg L^{-1} , volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valores de pH=6,0, massa de HCFZn/OG: 5,0 mg.	71
Figura 35. Cromatograma da cinética de degradação do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn/OG. Condições experimentais: PCT 20 mg L^{-1} , H_2O_2 : 1,0 mmol L^{-1} , volume da solução no reator fotoquímico: 25 mL, valor de pH 6,0 (pH natural do paracetamol), massa de HCFZn/OG: 5,0 mg.....	72

Figura 36. Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores massa e pH na degradação do fármaco paracetamol obtidos através do planejamento fatorial 2^2 empregando o composto HCFZn/NTC.	74
Figura 37. Gráfico para a representação geométrica dos efeitos de interação entre as massas e os valores de pH avaliados no planejamento fatorial 2^2 para o HCFZn/NTC.....	75
Figura 38. Cromatograma do processo de adsorção do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn/NTC. Condições experimentais: PCT 20,0 mg L ⁻¹ , volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valor de pH 6,0 (pH natural do paracetamol), massa de HCFZn/NTC: 5,0 mg.....	76
Figura 39. Cromatogramas da degradação do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn/NTC. Condições experimentais: PCT 20,0 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 1,0 mmol L ⁻¹ , volume da solução no reator fotoquímico: 2,05 mL, valor de pH da solução: 6,0, massa de HCFZn/NTC: 5,0 mg.....	77
Figura 40. Efeito da massa dos photocatalisadores (HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC) e do pH da solução. Condições experimentais: PCT 20,0 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 1,0 mmol L ⁻¹ , volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valor de pH da solução: 2,0; 4,0 e 6,0, massa dos catalisadores: 1,0; 3,0 e 5,0 mg. Tempo 5 minutos.....	78
Figura 41. Degradação do paracetamol por diferentes processos. Condições experimentais: PCT 20,0 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 1,0 mmol L ⁻¹ , Isopropanol: 1,0 mmol L ⁻¹ , Oxalato de amônio: 1,0 mmol L ⁻¹ , volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valor de pH da solução: 6,0, massa do catalisador: 5,0 mg. Aliquota retiradas no tempo de 15 minutos.....	79
Figura 42. a) Cromatogramas e b) curva analítica em pH= 6,0 da ranitidina nas diferentes concentrações.....	80
Figura 43. Espectros UV-Vis para a ranitidina em pH 2,0, pH 4,0 e em pH 6,0.	81

Figura 44. Cromatograma referente a fotólise da ranitidina. Condições experimentais: RND: 20,0 mg L ⁻¹ , volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valor de pH: 6,0, lâmpada de luz negra de 25 W. Alíquotas retiradas nos tempos de 0, 1, 3, 5, 10 e 15 minutos.....	82
Figura 45. Cromatogramas obtidos após a aplicação do sistema UVA/H ₂ O ₂ para a ranitidina em diferentes valores de pH. Condições experimentais: RND: 20,0 mg L ⁻¹ , volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, lâmpada de luz negra de 25 W. Alíquotas retiradas nos tempos de 0, 1, 3, 5, 10 e 15 minutos.	83
Figura 46. Cromatogramas do processo de adsorção da ranitidina utilizando os catalisadores a) HCFZn puro, b) HCFZn/OG, c) HCFZn/NTC e d) gráfico comparativo entre os catalisadores com a porcentagem de adsorção. Condições experimentais: RND 20,0 mg L ⁻¹ , massa do catalisador: 5,0 mg, volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL. Alíquotas retiradas nos tempos de 1, 3, 5, 10 e 15 minutos e filtradas em membrana de nylon de 0,22 µm.	84
Figura 47. Resultados dos efeitos calculados para o planejamento fatorial 2 ² empregando o composto HCFZn.	86
Figura 48. Representação geométrica dos efeitos de interação entre as massas e os valores de pH avaliados no planejamento fatorial 2 ² para o HCFZn.....	86
Figura 49. a) Cinética de degradação da ranitidina utilizando o catalisador HCFZn, b) gráfico de comparação dos processos de fotólise, adsorção e cinética de degradação da ranitidina. Condições experimentais: RND 20,0 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 1,0 mmol L ⁻¹ , volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valor de pH= 6,0, massa de HCFZn puro: 5,0 mg. Alíquotas retiradas nos tempos de 1, 3, 5, 10 e 15 minutos.....	87
Figura 50. Efeitos das variáveis massa e pH na degradação da ranitidina por HCFZn/OG para o planejamento fatorial 2 ² com ponto central em triplicata.....	89
Figura 51. Representação geométrica dos efeitos de interação entre as massas e os valores de pH na degradação da ranitidina empregando o HCFZn/OG.	90

Figura 52. a) Cromatograma da ranitidina utilizando o catalisador HCFZn/OG b) Gráfico de comparação dos processos de fotólise, adsorção e cinética de degradação da ranitidina. Condições experimentais: RND 20,0 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 1,0 mmol L ⁻¹ , volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valor de pH= 6,0, massa de HCFZn/OG: 5,0 mg. Alíquotas retiradas nos tempos de 1, 3, 5, 10 e 15 minutos.....	90
Figura 53. Efeitos das variáveis massa e pH na degradação da ranitidina empregando o composto HCFZn/NTC.....	92
Figura 54. Gráfico para a representação geométrica dos efeitos de interação entre as massas e os valores de pH avaliados no planejamento fatorial 2 ² com ponto central em triplicata para o HCFZn/NTC.....	93
Figura 55. a) Cromatograma da separação da ranitidina e subprodutos submetida à degradação por processo de photocatálise com HCFZn/NTC sob diferentes tempos de exposição. b) Comparativo dos processos de fotólise, adsorção e cinética degradação da ranitidina empregando o HCFZn/NTC. Condições experimentais: RND 20,0 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 1,0 mmol L ⁻¹ , volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valores de pH 2,0, massa de HCFZn/NTC: 5,0 mg. Alíquotas retiradas nos tempos de 1, 3, 5, 10 e 15 minutos.....	94
Figura 56. Taxa de degradação da ranitidina por photocatálise em função do pH e das massas dos catalisadores HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC. Condições experimentais: RND 20,0 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 1,0 mmol L ⁻¹ , volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valores de pH da solução: 2,0; 4,0 e 6,0, massa dos catalisadores: 1,0; 3,0 e 5,0 mg. Alíquotas retiradas no tempo de 5 minutos.....	95
Figura 57. Degradação da ranitidina por photocatálise com HCFZn/NTC na presença de inibidores. Condições experimentais: RND 20,0 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 1,0 mmol L ⁻¹ , Isopropanol: 1,0 mmol L ⁻¹ , Oxalato de amônio: 1,0 mmol L ⁻¹ , volume da solução no reator fotoquímico: 25,0	

mL, valor de pH da solução: 2,0, massa do catalisador: 5,0 mg. Alíquotas retiradas no tempo de 15 minutos. 96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potenciais de redução de alguns agentes oxidantes.....	24
Tabela 2. Alguns processos de oxidação avançada.....	25
Tabela 3. Lista de reagentes utilizados.....	40
Tabela 4. Frequência (em cm^{-1}) das bandas de absorção observadas para o estudo dos compósitos sintetizados.....	50
Tabela 5. Área superficial específica para diversos compostos.....	55
Tabela 6. Parâmetros característicos dos poros obtidos utilizando a análise da área superficial específica dos compostos HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC através da técnica BET.....	56
Tabela 7. Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central em triplicata para o HCFZn (Paracetamol: 20 mg L^{-1} ; Radiação UVA, volume: 25 mL e tempo de degradação: 5 minutos).....	64
Tabela 8. Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central em triplicata para o HCFZn/OG (Paracetamol: 20,0 mg L^{-1} ; Radiação UVA, volume: 25,0 mL e tempo de 5 minutos).....	69
Tabela 9. Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central em triplicata para o HCFZn/NTC (Paracetamol: 20,0 mg L^{-1} ; H_2O_2 : 1,0 mmol L^{-1} , Radiação UVA, volume: 25 mL e tempo de degradação: 5 min)	73
Tabela 10. Porcentagem de degradação obtida para o HCFZn, HCFZn/OG e para o HCFZn/NTC (5,0 mg), em pH=6,0.....	79
Tabela 11. Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central em triplicata para o HCFZn.....	85
Tabela 12. Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central em triplicata para o HCFZn/OG (Ranitidina: 20,0 mg L^{-1} ; Radiação UVA, H_2O_2 : 1,0 mmol L^{-1} ; volume: 25,0 mL e tempo de 10 minutos).....	88
Tabela 13. Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central em triplicata para o HCFZn/NTC (Ranitidina: 20,0 mg L^{-1} ; Radiação UVA, H_2O_2 : 1,0 mmol L^{-1} volume: 25 mL e tempo de degradação: 10 minutos).....	91

Tabela 14. Resultados obtidos para a cinética de degradação da ranitidina para o HCFZn, HCFZn/OG e para o HCFZn/NTC. Condições (Ranitidina: 20,0 mg L⁻¹; Radiação UVA, H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹ volume: 25,0 mL e tempo de degradação: 15 minutos).95

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES

λ : comprimento de onda

β : largura a meia altura

AAP: Análogos do Azul da Prússia

BC: Banda de condução

BET: Método Brunauer-Emmett-Teller

BV: Banda de valência

CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

DRX: Difração de raios X

e^- : elétron

E_g : energia de *band gap*

EDX: Espectrometria de raios X de energia dispersiva

FH: Fotocatálise Heterogênea

h^+ : buraco

HCFFe: Hexacianoferrato de Ferro

HCFs: Hexacianoferratos

HCFZn: Hexacianoferrato de zinco

HCFZn/NTC: Hexacianoferrato de zinco e nanotubos de carbono

HCFZn/OG: Hexacianoferrato de zinco e óxido de grafeno

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IV: Infravermelho

k: Constante 0,9 para partículas esféricas

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MWCNT: *Multi-walled carbon nanotubes* – nanotubos de camada múltiplas

NAPQI: *N*-acetil-*p*-benzo-quinona imina

NTCs: Nanotubos de carbono

OG: Óxido de grafeno

OMS: Organização Mundial de Saúde

ONU: Organização das nações Unidas

PCT: Paracetamol

PHSs: do inglês *Priority Hazardous Substances* – Substâncias perigosas prioritárias

POAs: Processos Oxidativos Avançados

R: Matéria orgânica

RH⁺: Poluente orgânico

RND: Ranitidina

SC: Semicondutor

SWCNT: *Single-walled carbon nanotubes* – nanotubos de camada única

UV-vis: Ultravioleta visível

UVA: radiação ultravioleta na região A – luz negra

1. INTRODUÇÃO

O relatório da Organização das Nações Unidas (2019) projeta que a população mundial será de 9,7 bilhões de pessoas em 2050.¹ Atrelado a esse crescimento populacional está o aumento do consumo de água e alimentos, e da geração de resíduos domésticos, industriais, eletrônicos e agrícolas. A preocupação crescente com a qualidade da água, evidencia-se pelo aumento do número de estudos envolvendo a determinação de contaminantes presentes no meio ambiente, e em legislações mais restritivas para controlar e minimizar os impactos ambientais.

Uma vez que os tratamentos de água e esgoto convencionais, muitas vezes, não são eficazes na remoção total dos poluentes, a busca por novos tratamentos é imprescindível, e estudos envolvendo substâncias perigosas prioritárias (PHSs do inglês *Priority Hazardous Substances*), indicam a importância e destacam a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento para removê-las do ambiente.²

1.1. Contaminação das águas por produtos farmacêuticos

A ONU lançou em 2015 os 17 objetivos para o desenvolvimento sustentável, com o objetivo de serem implementados até 2030 em todos os países do mundo. Garantir a qualidade da água e saneamento básico para todos, encontra-se como um desses objetivos.^{3,4} No mundo, cerca de 2,5 bilhões de pessoas não possuem acesso a serviços de saneamento básico, consequentemente, afetando a saúde e levando a morte, em média, de cinco mil crianças por doenças que poderiam ser evitadas se houvesse acesso a água potável e saneamento.³

A contaminação de águas naturais por produtos farmacêuticos tem sido reconhecida como um problema emergente, principalmente em razão da definitiva constatação de casos de contaminação em águas superficiais, subterrâneas e, o que é mais preocupante, em águas de consumo.^{5,6} Estima-se que a maior fonte de contaminação é devido as excreções metabólicas de pessoas em tratamento médico, sendo a contaminação a partir de lixiviados de aterros sanitários⁷ e de processos industriais orientados à produção de medicamentos⁸ são de grande relevância nesse processo.

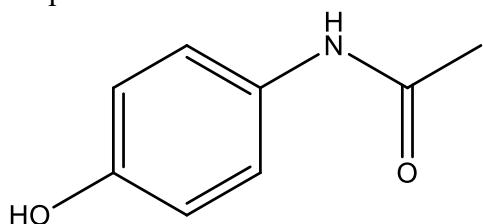
A ocorrência de PhACs (Pharmaceutically-active Compounds) no meio ambiente aquático tem sido investigada no Brasil e em diversos países da Europa. Na Holanda, por exemplo, mais de 80 PhACs foram identificados em esgoto, águas superficiais e subterrâneas, em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$.⁵

Em razão da contínua introdução dos fármacos no meio ambiente, alguns desses compostos são considerados poluentes “pseudo-persistentes”. Devido ao aumento do consumo associado ainda a automedicação, ocorrem efeitos adversos como a toxicidade aquática, e desenvolvimento de bactérias patogênicas resistentes, genotoxicidade e distúrbios endócrinos.⁹ Destaca-se entre os compostos encontrados mais frequentes no meio ambiente os antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, β-bloqueadores, antiepilepticos, esteroides, e contraceptivos.¹⁰

1.2. Paracetamol

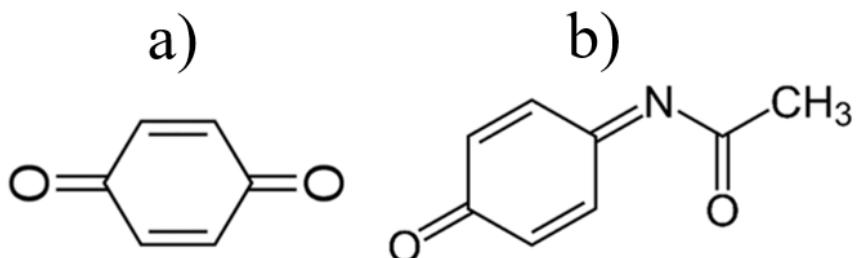
Também conhecido como acetaminofeno, esse composto possui a nomenclatura recomendada pela IUPAC de *N*-(4-hidroxifenil)etanamida. Atualmente, esse fármaco é amplamente empregado na medicina como substituto de salicilatos (ele evita a síndrome de Reye) na analgesia, como antipirético e anti-inflamatório (de baixa eficiência).¹¹ É considerado como um dos fármacos mais utilizados em todo o mundo,¹² sendo incluído na lista de medicamentos essenciais da Organização Mundial da Saúde.¹³ Na Inglaterra, somente em 2000, a massa de todas as prescrições médicas levaram a soma de 400 toneladas de paracetamol.¹⁴ Sua estrutura apresenta duas substituições no anel benzênico, nas posições 1 e 4 (Figura 1), com massa molecular de 151,163 g mol⁻¹ e solubilidade em água de 12,75 mg mL⁻¹ (20 °C), sendo estável a temperatura, luz e umidade.¹⁵ Apresenta valor de pH entre 5,3 e 6,5 em solução aquosa. O valor de pKa varia entre 9,0 e 9,5 classificando-se como um ácido fraco.¹⁶

Figura 1. Estrutura química do paracetamol.



Como princípio ativo, o paracetamol está presente em mais de cem fármacos, e nunca deve ser tomado em excesso ou consumido com bebida alcoólica, devido a formação de metabólitos tóxicos que, em excesso podem levar a morte celular e danos hepáticos.¹⁷ Estudos relataram a formação de dois principais metabólitos, o 1,4-benzoquinona e o *N*-acetil-p-benzoquinona,^{18,19} os quais são mais tóxicos que o paracetamol, e que podem ser gerados a partir da sua degradação incompleta (Figura 2).

Figura 2. Estrutura química do 1,4-benzoquinona (a) e do *N*-acetil-*p*-benzo-quinona imina (NAPQI).



Fonte: adaptado²⁰

O paracetamol é metabolizado no fígado e excretado em grande parte, de forma inalterada, na urina (em torno de 58-68%),²¹ o que justifica sua presença em estações de tratamento de esgoto.^{22,23} Devido ao seu frequente uso, diversos estudos têm detectado a presença do paracetamol em vários ambientes aquáticos, inclusive em água potável.¹⁷ Na Europa foram detectados níveis superiores a 22,8 µg L⁻¹ nas águas de tratamento de esgoto.^{17,24} Independentemente do tipo de ambiente analisado, quer seja água de esgoto, águas subterrâneas ou superficiais, inclusive água potável, a presença de fármacos, hormônios e outros diversos poluentes têm-se tornado frequente.^{23,25}

1.3. Ranitidina

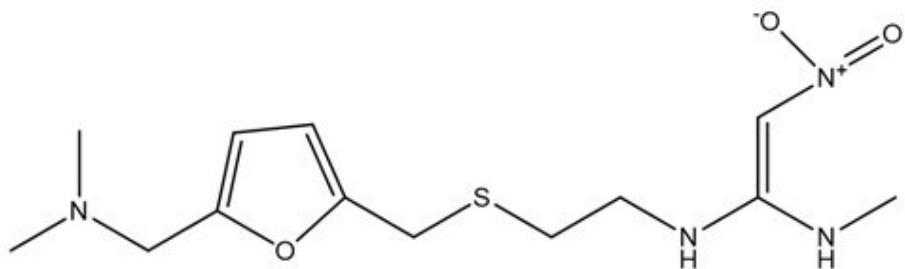
A ranitidina é comercializada na forma de cloridrato de ranitidina desde 1981²⁶, esse composto de nome IUPAC *N*-(2-[(5-(dimetilaminometil)furan-2-il)metiltio]etil)-*N*-metil-2-nitroeteno-1,1-diamina, é usado para o tratamento de úlceras, gastrite e refluxo gastroesofágico, onde atua bloqueando a produção de ácido no estômago.²⁷ Cerca de 50% da ranitidina é eliminada sem modificações, e nas formas *N*-óxido, *S*-óxido e também como desmetilranitidina.^{26,28} É um fármaco altamente solúvel (660 mg mL⁻¹ entre pH 1,0 e 7,0)²⁹, com massa molar de 350,86 g mol⁻¹, sendo comumente encontrado em diversos ambientes aquáticos. A ranitidina e seus subprodutos podem vir a causar danos ao meio ambiente³⁰.

A presença de fármacos no meio ambiente pode ter diferentes origens, uso inadequado e descarte incorreto, descartes inapropriados dos resíduos oriundos do processo de produção da indústria farmacêutica, que pode vir desde a pesagem até o estoque inadequado dos produtos finais³¹, entre outros. Apesar do alto custo, o tratamento mais utilizado para os efluentes dessas indústrias é a incineração térmica, uma vez que os tratamentos químicos e biológicos possuem

algumas restrições³¹.

A ranitidina é facilmente oxidada, sofre protonação em soluções aquosas gerando diferentes formas iônicas, de acordo com o valor de pH³². Possui dois valores de pKa: 8,2 e 2,7.³³ A ranitidina (Figura 3) pode ser removida através de diversos processos, como TiO₂ modificado com oxalato³⁴, adsorção usando óxido de grafeno,³⁰ fotólise UV, sonólise e UV/peroxodissulfato³⁵ e eletroquímico.³¹

Figura 3. Estrutura química da ranitidina.



1.4. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila (HO[•]), que é um poderoso agente oxidante ($E^{\circ}= 2,8$ V) e altamente reativo,³⁶ com valor de potencial padrão de redução abaixo apenas do flúor ($E^{\circ}= 3,03$ V), como apresentado na Tabela 1. Esse fato torna essa espécie uma alternativa eficiente para a degradação de vários compostos poluentes. Entre as formas de se gerar o radical hidroxila, as principais consistem em utilizar ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatálise e o reagente de Fenton.³⁷ Outros agentes oxidantes também podem ser utilizados, porém com menor potencial de oxidação quando comparados ao radical hidroxila.

Tabela 1. Potenciais de redução de alguns agentes oxidantes.

Espécie	E° (V)
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	3,03
$\text{HO}^{\bullet} + e^- + H^+ \rightarrow H_2O$	2,80
$O_{(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	2,42
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,78

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,68
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HClO}_2$	1,57
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,49
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,54

Fonte: Adaptado de TEIXEIRA; JARDIM, 2004³⁸ e PELAEZ, et al., 2012.³⁹

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos (Tabela 2), podendo nos dois casos, os radicais hidroxilas serem gerados na presença ou ausência de irradiação.⁴⁰ Diversos agentes oxidantes podem produzir os radicais hidroxilas (exemplo o ozônio e o peróxido de hidrogênio) ou mesmo a radiação UV isolada ou combinada com os agentes oxidantes.

Tabela 2. Alguns processos de oxidação avançada.

	SISTEMAS HOMOGÊNEOS	SISTEMAS HETEROGÊNEOS
SEM IRRADIAÇÃO	Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Eletro-Fenton
	O_3/OH^-	Eletroquímico
COM IRRADIAÇÃO	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	UV/ H_2O_2	Eletroquímico
	Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	SC*/UV
	O_3/UV	SC*/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
		SC*/UV/ O_2

SC*: Semicondutor

Fonte: Adaptado pelo autor⁴¹

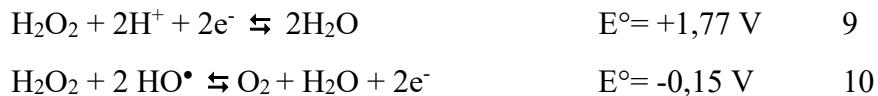
As reações gerais que melhor descrevem o processo de degradação de matéria orgânica (R) na presença dos radicais hidroxilas, podem ser representadas de acordo com as Eq. 1-4,⁴² ocorrendo a abstração do hidrogênio dos hidrocarbonetos alifáticos, com consequente geração dos radicais orgânicos (R^\bullet).^{42,43}



$\text{ROO}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^\bullet$	4
Principais reações envolvendo as espécies de ferro (Equações 5-8) ⁴⁴ :	
$\text{Fe(OH)}^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet$	5
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$	6
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	7
$\text{HO}^\bullet + \text{O}_2 + \text{compostos orgânicos} \rightarrow \text{Produtos oxidados}$	8

Tendo como exemplo a utilização de espécies de ferro, observa-se que as mesmas presentes no Fe(OH)^{2+} são fotorreduzidas a Fe^{2+} (equação 5), aumentando a eficiência dos processos de degradação.¹⁷ A sequência das reações de degradação para a maioria dos compostos orgânicos está representada nas equações de 5 a 8.

O peróxido de hidrogênio é um dos agentes mais versáteis, e vem sendo descrito na literatura tanto como agente oxidante (Equação 9) quanto agente redutor (Equação 10) nas mais diversas aplicações.^{42,45}



Sendo que o excesso de peróxido sequestra o radical hidroxila, desfavorecendo a degradação. O peróxido de hidrogênio atua como agente oxidante por três vias distintas: abstraindo os átomos de hidrogênio, transferindo elétrons e adicionando radicais nos poluentes orgânicos⁴⁶. Seu uso se torna interessante por sua capacidade em oxidar poluentes orgânicos complexos em compostos menores, com baixa toxicidade e mais biodegradáveis⁴⁷.

Devido às características de reatividade e seletividade, a utilização desses processos avançados vem sendo reportada na literatura para o tratamento de efluentes da indústria de laticínios,⁴⁸ de papel e celulose⁴⁹ e da indústria farmacêutica⁵⁰, entre outros. Entre esses diferentes processos, o mais amplamente estudado faz uso da fotocatálise heterogênea.⁵¹

1.4.1. Fotocatálise heterogênea

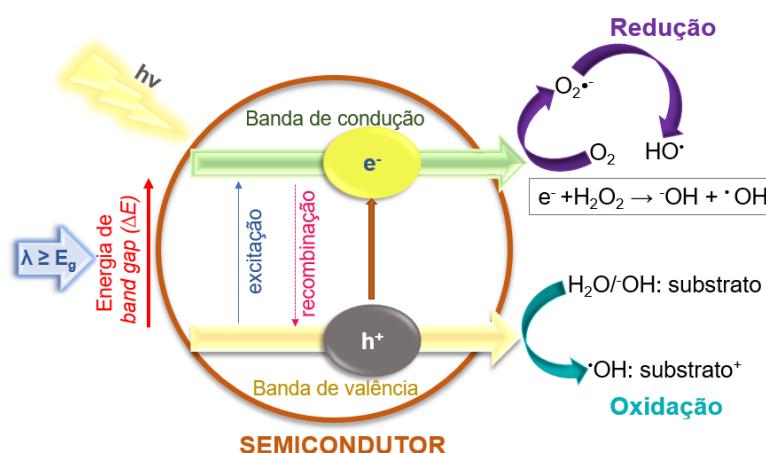
A primeira publicação sobre a utilização do processo de fotocatálise heterogênea para a degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa como gasosa, deve-se a Carey et al., em 1976.⁵² A fotocatálise heterogênea é normalmente realizada pela incidência de radiação em uma

suspensão contendo um semicondutor (que atua como catalisador), com energia luminosa igual ou superior à energia de *band gap* do mesmo (Figura 4). Esse processo leva à formação de pares elétron-buraco (e^-/h^+) (Equação 11) que podem migrar para a superfície do photocatalisador e se recombinar para produzir energia térmica, ou participar de reações redox com os compostos que estão adsorvidos na superfície do photocatalisador ou presentes em solução⁵³.



As espécies fotogeradas podem participar de reações redox com diversas espécies químicas, uma vez que o buraco na banda de valência (BV) é fortemente oxidante e o elétron na banda de condução (BC) é moderadamente redutor (Figura 4) (dependendo da posição das bandas de condução e de valência).

Figura 4. Representação da ativação de um semicondutor durante a fotocatálise heterogênea.



Fonte: A autora, 2020

Em sistemas aquosos, os constituintes mais importantes, além do próprio solvente, são o oxigênio molecular e outras espécies dissolvidas (eventualmente contaminantes a serem removidos do sistema). Os buracos podem reagir diretamente com o poluente adsorvido ao semicondutor, no entanto normalmente a reação processa-se em meio aquoso, favorecendo a oxidação das moléculas de água ou grupos hidroxila superficiais pelo buraco fotogerado. O buraco apresenta potencial oxidante, o que viabiliza a oxidação de um grande número de poluentes.^{54,55} Consequentemente, formam-se radicais hidroxila (HO^\bullet) na superfície do catalisador (Equações 12 e 13)³⁹:

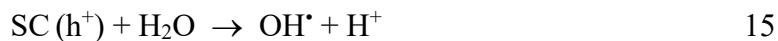


Os radicais gerados são altamente reativos frente à maioria das moléculas orgânicas e inúmeras espécies inorgânicas, sendo que ambas as reações podem promover a completa mineralização dos poluentes.³⁹ Desta maneira, os compostos orgânicos podem ser oxidados levando à formação de dióxido de carbono, água e ácidos inorgânicos. No entanto, um dos inconvenientes que limitam a eficiência da fotocatálise heterogênea é a recombinação do par e^-/h^+ .³⁹ Uma das formas de minimizar essa recombinação é adicionar O_2 ao meio, dessa maneira os elétrons na banda de condução, livres ou presos na superfície, reduzem o O_2 adsorvido para formar o radical superóxido (Eq. 14), diminuindo a probabilidade de recombinação do par elétron-buraco^{39,56}:



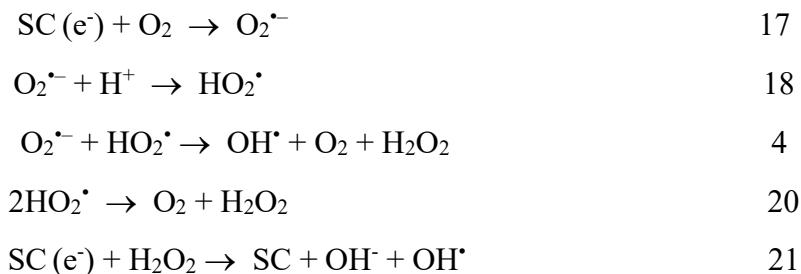
Normalmente, os photocatalisadores utilizados neste tipo de processo são óxidos semicondutores como o TiO_2 (forma cristalina anatase e rutilo),^{57,58} o ZnO ^{59,60} e o Fe_2O_3 ,^{61,62} além de outras espécies menos comuns, como o CdS ⁶³ e o WO_3 ,⁶⁴ utilizados na forma de uma suspensão fina. Com exceção do CdS e do Fe_2O_3 , todos os semicondutores de uso frequente apresentam um *band gap* na região ultravioleta próxima. Desta forma, a sua ativação é dependente do fornecimento de radiação artificial, usualmente proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de baixa pressão.^{65,66}

Entretanto, estima-se que a principal reação corresponde à oxidação de moléculas de água, ou íon hidroxila adsorvidas ocorra na superfície do semicondutor, o que leva à geração de radical hidroxila (Equações 15 e 16).^{54,67}



Adicionalmente, os elétrons na banda de condução, livres ou presos na superfície, reduzem o O_2 adsorvido para formar radical superóxido (Equação 17).⁵⁶ Esta espécie radicalar

é bastante ativa, podendo gerar novas formas radicalares, conforme apresentado nas Equações 18 a 21:^{66,68}



Durante os processos de degradação do paracetamol o valor de pH geralmente é um parâmetro a ser estudado, pois possui grande influência, em grande parte pela interação do catalisador com o paracetamol, o que pode ser explicado pela atração entre as cargas superficiais. A fotocatálise do fármaco utilizando o TiO₂ demonstrou melhores resultados com valores de pH entre 9,5 e 11, onde o paracetamol apresenta carga negativa.²⁰

Diversos trabalhos ao longo dos anos descrevem a degradação do paracetamol utilizando diferentes processos: TiO₂/UV,^{19,69} métodos eletroquímicos,⁷⁰ ozonólise,⁷¹ H₂O₂/UV⁷² e Fenton⁷³. No entanto, a literatura não relata nenhum trabalho utilizando como catalisador o HCFZn na degradação desse composto.

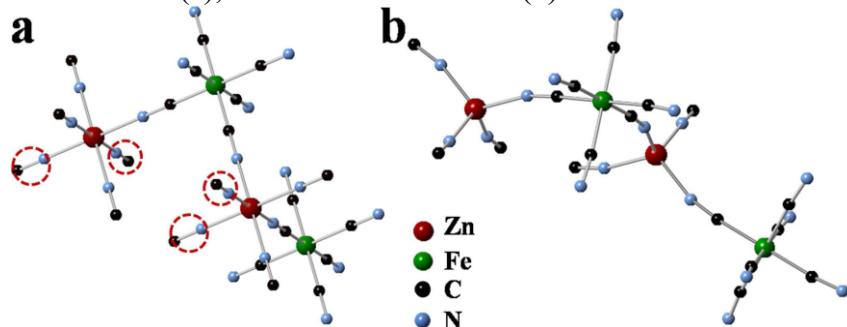
Muitos estudos descrevem a eficiência do processo de fotocatálise heterogênea na degradação de diversos tipos de poluentes orgânicos,⁷⁴ mesmo em concentrações muito baixas. Além disso, uma variedade grande de compostos químicos tóxicos tem sido degradada por fotocatálise heterogênea, demonstrando assim a aplicabilidade deste processo.⁴⁰ Uma classe de materiais que têm recebido atenção por parte da literatura na aplicação em fotocatálise heterogênea são os hexacianoferratos (HCF) metálicos,^{75,76} dos quais o hexacianoferrato de zinco merece destaque.

1.5. Hexacianoferrato de zinco

Por possuírem aplicações diversificadas, compostos baseados em metais de transição, que possuem valência mista, têm sido extensivamente estudados nos últimos anos, como armazenamento de memória molecular,⁷⁷ supercapacitores,⁷⁸ baterias⁷⁹ e células fotovoltaicas.⁸⁰ Uma classe de destaque desses compostos são os análogos do azul da Prússia (AAP), que são os hexacianoferratos de metais.

Os AAP, possuem excelentes propriedades, e têm atraído interesse de diversos pesquisadores, como a presença de sítios intersticiais, que conferem um caráter zeolítico e proporcionam um processo reversível de intercalação de íons, além disso sua insolubilidade e rápida velocidade de transferência de carga dos pares redox tornam estes materiais bons candidatos para a confecção de eletrodos quimicamente modificados e o uso destes como mediadores de elétrons em reações de eletrocatalise.⁸¹⁻⁸³ Dentre os AAP, um que vem ganhando destaque é o hexacianoferrato de zinco (HCFZn). Ao contrário dos outros AAP, que geralmente estão coordenados octaédricamente e possuem uma célula cúbica, o HCFZn também pode ser encontrado coordenado tetraédricamente, com uma estrutura romboédrica, sendo que esta coordenação fornece uma estabilidade térmica relativamente alta para estes materiais, além de uma estrutura altamente porosa (Figura 5). Nessa estrutura os tetraedros de ZnN_4 estão ligados a octaedros de FeC_6 por meio de ligantes CN para formar uma rede tridimensional porosa com sítios intersticiais de raio elevado, permitindo ao material atuar como sítio de intercalação para vários cátions.⁸⁴

Figura 5. Estrutura cúbica (a); estrutura romboédrica (b).⁸⁴



O hexacianoferrato de zinco possui algumas propriedades que o candidata a atuar como photocatalisador heterogêneo e adsorvente,⁸⁵ sendo elas: alta área superficial, estrutura porosa, propriedades redox e estabilidade quando submetido a radiação ultravioleta. Além disso, os hexacianoferratos (HCFs) metálicos são atóxicos, sendo utilizados como antídoto no tratamento de envenenamento por césio e tálio.⁷⁵ Os AAP apresentam a fórmula geral $M_4[Fe(CN)_6].xH_2O$, onde M representa o metal de transição, como o Zn, Cu, Co, Ni, Mn e Fe. O azul da Prússia tem sido reportado como um excelente catalisador do H_2O_2 , com os seus análogos propiciando o aumento da eficiência catalítica, na ordem: FeHCF < Mn–FeHCF < Ni–FeHCF < Cu–FeHCF.⁷⁶ Trabalhos reportam que os íons ferro conseguem trapejar tanto o elétron como o buraco e evitar a recombinação, melhorando assim a degradação.⁸⁶

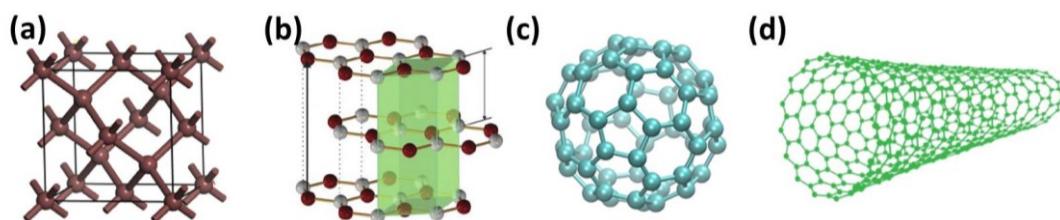
Apesar de apresentar propriedades importantes visando à aplicação em fotocatálise, os HCFs metálicos também apresentam algumas limitações, como um valor de *band gap* baixo ($\sim 1,145$ eV),⁷⁵ o que pode facilitar a recombinação elétron/buraco e diminuir a eficiência da degradação, além de baixa estabilidade em meio neutro e básico,⁸⁷ limitando a sua aplicação. Uma das alternativas para superar essas limitações é a preparação de nanocompósitos com materiais carbonáceos, os quais podem conferir estabilidade ao material final.⁸⁸

1.6. Nanomateriais de carbono

O carbono possui importância fundamental na constituição da vida e é um dos elementos mais abundantes na natureza, apresentando-se em diversas formas. O que permite tal diversidade de estados é uma propriedade conhecida como allotropia. Ela consiste na formação de materiais do mesmo elemento químico, porém com configurações estruturais diferentes, devido à hibridação dos orbitais moleculares (sp^1 , sp^2 e sp^3).

Dentre os materiais conhecidos a base de carbono é comum lembrar do diamante (Figura 6-a) e do grafite (Figura 6-b), no entanto, nas últimas décadas, foi registrada uma enorme gama de novas estruturas alotrópicas. Esse fato deve-se principalmente devido à descoberta do fulereno (Figura 6-c), um alótropo reportado em 1985 e que impulsionou as pesquisas envolvendo materiais de carbono. As tentativas em realizar estudos de propriedades, funcionalização e novos métodos de síntese do fulereno levaram à descoberta de outras formas alotrópicas, como os nanotubos de carbono (NTCs), cuja estrutura está mostrada na Figura 6-d.

Figura 6. Estruturas cristalinas do diamante (a), grafite (b), fulereno C-60 (c) e NTC (d).⁸⁹⁻⁹²



1.6.1. Nanotubos de carbono

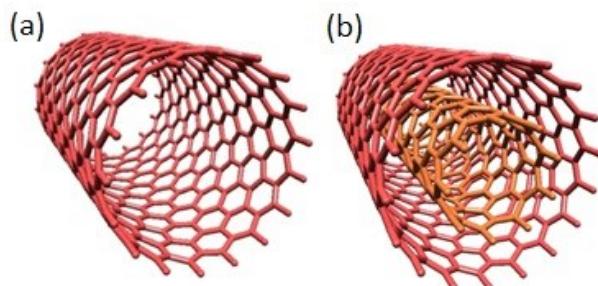
Em 1991 os nanotubos de carbono foram descobertos por Iijima,⁹³ como subprodutos da síntese de fulerenos. Ele descreveu esse novo material como uma estrutura finita de carbono

formada por tubos de 2 a 50 nm de diâmetro. A estrutura dos NTCs é formada por hexágonos de carbonos com hibridação sp^2 dispostos ao longo de superfícies cilíndricas, cujo diâmetro está na ordem de nanômetros e o comprimento podendo chegar a centímetros, o que lhe confere alta razão de aspecto.

Pode-se observar dois principais tipos de NTCs, os de camada única, (*single-walled carbon nanotubes – SWCNT*) constituídos de uma única folha de grafeno enrolada, e os de múltiplas camadas, (*multi-walled carbon nanotubes – MWCNT*) formados por várias camadas de grafeno enroladas concentricamente, os dois tipos podem ser observados na Figura 7.

As pesquisas envolvendo os NTCs são justificadas pelas propriedades excepcionais desse material, que pode apresentar resistência mecânica cerca de 100 vezes superior ao aço,⁹⁴ comportamento metálico ou semicondutor, condutividade superior a do cobre,⁹⁵ condutividade térmica semelhante a do diamante,⁹⁶ possibilidade de funcionalização da superfície,⁹⁷ e estrutura praticamente unidimensional, com propriedades anisotrópicas.⁹⁸

Figura 7. Estruturas de NTCs de (a) parede única e (b) paredes múltiplas



As paredes dos NTCs são facilmente funcionalizáveis, modulando suas propriedades e permitindo que diversas espécies possam ser fixadas em sua estrutura, possibilitando que ocorram diferentes aplicações para o material,⁹⁹ como filmes condutores,¹⁰⁰ catalisadores,¹⁰¹ sensores,¹⁰² eletrodos,¹⁰³ e dispositivos eletrônicos.¹⁰⁴ No entanto, o maior emprego dos NTCs dá-se na forma de nanocompósitos em junção com vários materiais distintos.

1.6.2. Grafeno e seus derivados

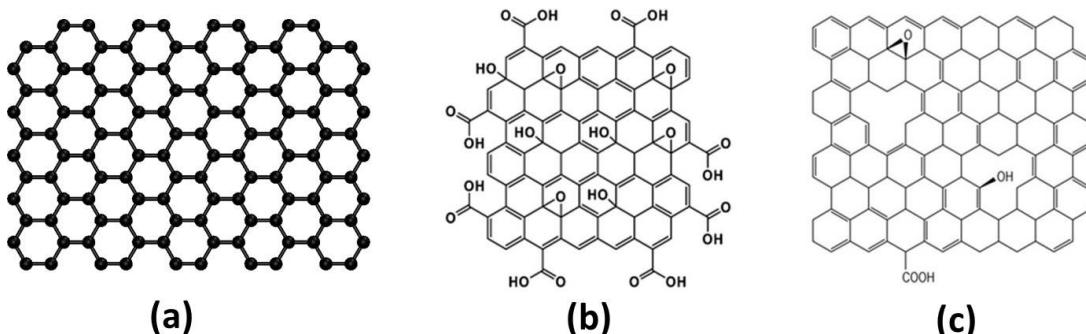
Os físicos Geim e Novoselov isolaram folhas únicas de grafite, conhecidas como grafeno.¹⁰⁵ A sua estrutura bidimensional (2D) com espessura monoatômica confere a este material características muito particulares, na qual os átomos de carbono possuem hibridização sp^2 e suas ligações formam hexágonos, sendo que cada vértice é ocupado por um átomo de

carbono. Por se tratar de um material com alta condutividade térmica ($k = 5 \times 10^3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e elétrica ($\sigma = 64 \text{ mS cm}^{-1}$), grande área superficial ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e excelentes propriedades mecânicas (módulo de Young de 1100 GPa),¹⁰⁶ o grafeno tem despertado grande interesse na comunidade científica global.

Orbitais π semipreenchidos resultantes da hibridização sp^2 dos átomos de carbono, perpendiculares ao plano do grafeno, permitem um transporte de elétrons balístico à temperatura ambiente¹⁰⁷. Quando o material preparado possui alta cristalinidade, os elétrons podem se movimentar, sem dispersão, com mobilidades superiores a $15000 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, permitindo, por exemplo, o grafeno atuar como ponte para o escoamento de elétrons fotogerados,¹⁰⁸ fazendo desse material um dos materiais mais interessantes estudados atualmente.¹⁰⁹

Dentre os derivados do grafeno que têm recebido destaque científico está o óxido de grafeno (OG), que, assim como o grafeno, é constituído por uma camada única de átomos de carbono em uma rede hexagonal, porém, com a presença de grupos funcionais oxigenados ao longo da folha. O modelo estrutural mais aceito para o OG é o de Lerf-Klinowski, representado na Figura 8-b. Nele apresentam-se duas regiões distintas da folha: os planos de borda, constituídos majoritariamente por grupos carboxila, cuja presença depende do valor de pH do meio, e o plano basal, que possui grupos funcionais hidroxilas e epóxidos. Os átomos de carbono constituintes do OG possuem dois tipos de hibridação: sp^2 , na região não funcionalizada, e sp^3 , na região funcionalizada. A presença de grupos funcionais no óxido de grafeno confere ao material características isolantes, de forma oposta ao grafeno, que, como foi citado anteriormente, é um ótimo condutor elétrico. Entre as diversas aplicações para o OG destacam-se os supercapacitores,¹¹⁰ catálise,¹⁰¹ biossensores¹¹¹ e nanomembranas.¹¹² Outro derivado do grafeno de grande destaque na literatura é o óxido de grafeno reduzido (Figura 8-c), o qual pode ser obtido através da redução do OG utilizando diferentes processos.¹¹³

Figura 8. Estruturas do grafeno (a); óxido de grafeno (b) e óxido de grafeno reduzido (c).

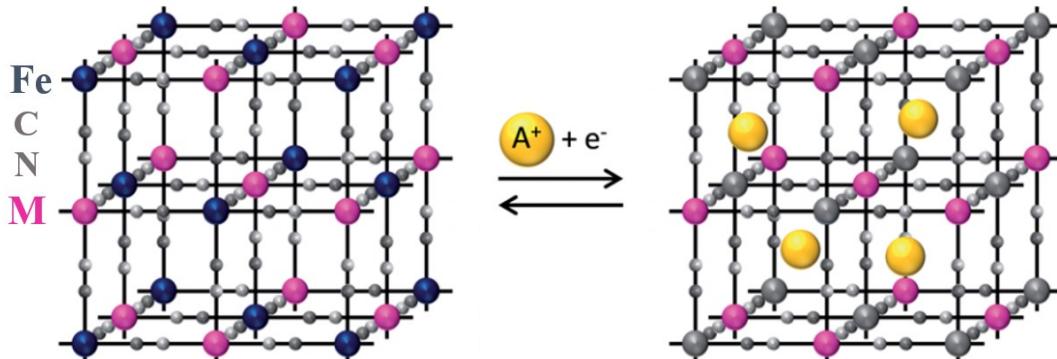


1.6.3. Hexacianoferratos aplicados na degradação de poluentes

A literatura descreve a aplicação de hexacianoferratos metálicos na degradação de diferentes compostos de interesse. A seguir, é levantado a natureza desses catalisadores e os principais alcançados.

O efeito de diferentes cátions (K^+ , Na^+ , Rb^+ e Cs^+) no processo de fotocatálise dos corantes Rodamina B, Verde Malaquita e Alaranjado de Metila foi estudado por Liu e colaboradores, onde os autores relataram que a presença de KCl acelera a taxa de degradação, enquanto outros sais inibem esse processo. Esse fato foi atribuído à propriedade microestrutural dos hexacianoferratos (Figura 9) em reconhecer diferentes moléculas, alterando assim o processo redox envolvido.¹¹⁴

Figura 9. Representação esquemática da intercalação de cátions na estrutura cristalina dos AAP. A^+ representa os cátions (K^+ , Na^+ , Rb^+ e Cs^+) e M um metal de transição.



Fonte: Adaptado de¹¹⁵

Hexacianoferratos metálicos em escala nanométrica a base de ferro, cobalto e níquel foram utilizados como photocatalisadores sob radiação solar na degradação de aminas aromáticas, com desempenho variando de 54 a 84%, com a reação seguindo uma cinética de primeira ordem.¹¹⁶

Jana e colaboradores preparam um nanocompósito $SnO_2/Fe_2O_3/AP$ e aplicaram na degradação dos corantes Vermelho Congo e Rodamina B, com os autores atribuindo o excelente desempenho (80 e 82%, respectivamente) à aceleração na transferência de elétrons e a maior facilidade na transferência de carga proporcionadas pela presença do hexacianoferrato.¹¹⁷

Análogos do azul da Prússia, $Fe_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ e $Fe[Co(CN)_6] \cdot 2H_2O$, foram investigados por Li e colaboradores na degradação da Rodamina B, onde os autores atribuíram o excelente desempenho dos catalisadores às águas coordenadas nos sítios de ferro e as

vacâncias do catalisador. Os autores também relataram que o oxigênio singlet gerado como espécie reativa desempenha papel fundamental no processo de catálise.¹¹⁸

Wang e colaboradores estudaram o efeito da morfologia e a respectiva área superficial do hexacianoferrato de ferro na degradação de Rodamina B, sendo que os materiais com vértices ou arestas truncados exibiram maior área superficial ($26,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e exposição dos sítios $\text{Fe}^{\text{III}}\text{- NC}$, levando à uma degradação da molécula em estudo de 97,1%.¹¹⁹

Shicheng e colaboradores prepararam um análogo do azul da Prússia de fórmula $\text{KCe}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e aplicaram na degradação de corantes orgânicos como Rodamina B, alaranjado de metila e azul de metileno sem a incidência de radiação, obtendo-se uma remoção de 100% desse último composto após 30 s de reação. Os autores atribuíram essa eficácia do catalisador, mesmo sem a presença de radiação, em um efeito sinérgico entre as reações redox $\text{Ce}^{\text{III/IV}}$ e $\text{Fe}^{\text{II/III}}$.¹²⁰

O hexacianoferrato de cobre $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, bem como seus análogos de cobalto e níquel, na presença de radiação UV, foram utilizados por Sharma e colaboradores na degradação do corante Vermelho Neutro, os quais estudaram diferentes parâmetros do processo, como valor de pH, quantidade do catalisador, concentração do corante e intensidade da luz.¹²¹⁻¹²³ O mesmo grupo também explorou a aplicação, com estudo dos parâmetros reacionais, dos análogos de níquel e cobre na degradação do corante Amido Black 2D, com a degradação seguindo uma cinética de pseudo primeira ordem^{124,125} quando o catalisador foi a base de níquel. O hexacianoferrato de cobre também foi aplicado na degradação dos corantes Azure B, Pardo Bismarck e Rosa Bengala,¹²⁵⁻¹²⁷ onde em meio básico sobre radiação visível ($\lambda = 640 \text{ nm}$), obteve-se 86% de degradação do primeiro corante.

Nanocompósitos do tipo $\text{TiO}_2/\text{HCFFe}$ foram preparados por Xuning e colaboradores e estudados na degradação de diferentes compostos orgânicos, como rodamina B, ácido salicílico, m-cresol e isoforona. Os autores atribuíram os excelentes resultados à aceleração do processo redox $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ no hexacianoferratos pelos elétrons excitados no TiO_2 sobre radiação UV, constatado através de espectroscopia Mössbauer. Nesse trabalho também foi identificado, utilizando a técnica de EPR (espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica), o $\cdot\text{OH}$ como sendo a principal espécie reativa durante o processo de degradação.¹²⁸

Nossol e colaboradores eletrosintetizaram filmes nanocompósitos do tipo nanotubos de carbono/HCFFe e aplicaram na fotoeletrodegradação do corante alaranjado de metila. Os parâmetros envolvidos no processo foram investigados, sendo que os autores alcançaram uma degradação de 98% do corante usando uma concentração de H_2O_2 de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e aplicando um potencial de $0,0 \text{ V}$.¹²⁹

Trabalhos recentes da literatura também exploram a utilização do hexacianoferrato de zinco na forma de nanocompósitos com outros materiais semicondutores. Rachna e colaboradores sintetizaram um nanocompósito do tipo TiO₂/HCFZn com alta área superficial (118,15 m² g⁻¹) para a degradação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (acenafreno, fenantreno e fluoreno) na água e no solo, com degradações superiores a 96 e 86 %, respectivamente. Os autores reportaram que a alta atividade do nanocompósito deu-se devido a diminuição na recombinação de cargas e a alta atividade fotocatalítica.¹³⁰ Esse grupo também realizou a fotocatálise de compostos derivados de antraceno e pireno utilizando um compósito ZnO/HCFZn como catalisador, obtendo-se eliminações de 93 e 90% para essas moléculas, respectivamente.¹³¹ O mesmo grupo também sintetizou nanocubos de Fe₂O₃/HCFZn com alta área superficial (343,43 m² g⁻¹) e aplicou na degradação de criseno sob radiação solar, com degradação de 92% do poluente.¹³²

Shanker e colaboradores também estudaram a degradação de hidrocarbonetos aromáticos, como o antraceno e o fenantreno, e usando o K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂.9H₂O e o hexacianoferratos de ferro como catalisadores e sob luz solar obtiveram de 70-93% de degradação desses poluentes.^{75,85} Esse grupo também aplicou esse hexacianoferrato na fotocatálise de corantes, como o Negro de Eriocromo T e o Verde Malaquita, com degradação de 76 e 94% dos compostos, respectivamente.⁸⁵

O trabalho de Rani e colaboradores aplicou um nanocompósito ZnO/HCFZn de área superficial 113,91 m²g⁻¹ na degradação de bisfenol, com o material fotodegradando 97% do composto sob radiação solar.¹³³

De acordo com trabalhos relatados na literatura, nota-se que a síntese de nanocompósitos envolvendo o hexacianoferrato de zinco e nanoestruturas de carbono como grafeno e nanotubos é pouco explorada,¹³⁴⁻¹³⁶ sendo que desses três trabalhos dois envolvem a aplicação como dispositivos para armazenamento de energia e um é relacionado a capacidade de adsorção de íons césio por parte do nanocompósito. Não existem trabalhos na literatura, até o momento, envolvendo a aplicação do HCFZn e seus nanocompósitos carbonáceos como catalisadores para a degradação de poluentes emergentes como fármacos.

1.7. Quimiometria

A quimiometria é uma área específica destinada a analisar a natureza multivariada dos dados químicos.¹³⁷ A análise de dados univariados e multivariados diferencia-se na observação do comportamento de apenas uma variável por vez no primeiro caso (o que por muitas vezes

leva a um número de experimentos elevado para chegar na melhor condição experimental), enquanto que os dados multivariados acompanham o comportamento de mais de uma variável simultaneamente com um número reduzido de experimentos.¹³⁸

Os métodos quimiométricos são utilizados para otimização, planejamento experimental, na calibração multivariada,¹³⁷ no processamento de imagens,¹³⁹ entre outras aplicações. Uma das ferramentas estatísticas que contribuem para a análise dos dados de um experimento, onde implica a observação de diversos parâmetros que influenciam na resposta, é o planejamento fatorial.

Um planejamento fatorial com dois níveis elevado a k, onde k representa o número de fatores avaliados, permite investigar quais condições experimentais tem influência na resposta de maneira simples e rápida. Esse tipo de planejamento contempla todas as possíveis interações, sendo o mais completo.¹⁴⁰ Por exemplo, se realizarmos um planejamento 2^2 , serão executados 4 experimentos e todas as combinações possíveis entre os níveis inferiores (-1) e superiores (+1) serão observadas, podendo-se verificar não só os efeitos individuais como os efeitos de interação entre os fatores.¹⁴¹

O importante para a realização do planejamento fatorial é ter um conhecimento prévio do sistema que se quer investigar, levando assim a escolha correta dos parâmetros a serem aplicados para encontrar a condição ótima. Este sistema é tão versátil que permite o estudo de respostas tanto qualitativas (agitação, solvente etc.) como quantitativas (concentração, pH, massa etc.).^{140,141} A condição ótima pode ser alcançada utilizando uma metodologia de análise de superfície, ou com o deslocamento do planejamento fatorial, adicionando novos valores para as variáveis estabelecidas (otimização experimental).¹³⁸

Muitas vezes, realizar replicatas autênticas não é viável, dessa maneira, uma forma de evitar essa dificuldade e estimar os erros, se dá pela inclusão do ponto central (nível zero - 0) no planejamento. Para esse fim, utiliza-se o valor médio dos níveis das variáveis empregadas, os quais são chamados planejamentos fatoriais com ponto central. Esse método possibilita avaliar a significância dos efeitos ou coeficientes, minimizando-se o risco de perder a relação linear entre os intervalos, possibilitando estimar um modelo razoável e averiguar a falta de ajuste.¹⁴²

Podemos interpretar os dados coletados através da construção de um sistema cartesiano (Figura 10), colocando cada fator em um eixo, respeitando os sinais algébricos atribuídos para cada fator escolhido. O chamado efeito principal, na verdade são contrastes entre as arestas opostas, e os de interação são contrastes entre as diagonais.¹⁴³

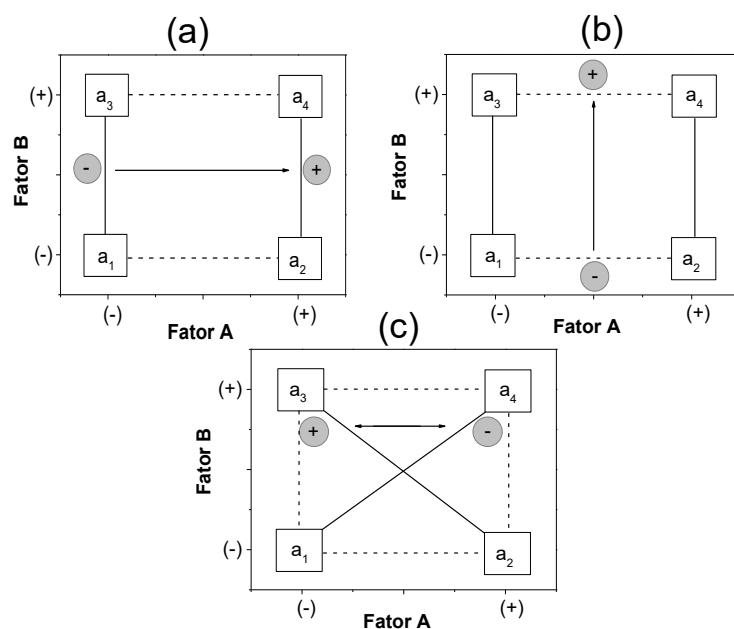
Matematicamente, os sistemas estudados seguem uma função descrita pelas variáveis estudadas, normalmente um polinômio. A ordem deste polinômio irá depender do planejamento empregado no estudo. Os principais efeitos e as interações são estimados nos planejamentos de dois níveis, completos ou fracionários, enquanto que os de três níveis (ponto central) podem estimar inclusive o grau de curvatura na resposta.^{141,142}

Considerando um estudo com duas variáveis, para exemplificar esses modelos estatísticos, utilizando os polinômios que descrevem termos lineares, temos (Eq. 22):

$$\hat{Y}(x_1, x_2) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \epsilon x_1 x_2 \quad 22$$

Onde: o valor populacional da média de todas as respostas é representado por β_0 , e os coeficientes relacionados com as variáveis x_1 e x_2 são representados por β_1 e β_2 e o erro aleatório associado a resposta do sistema é representado por ϵ (geralmente obtido para um grande número de réplicas).^{142,144} Matematicamente, essa equação descreve os vértices do planejamento, e não deve ser utilizada para extrapolada ou interpolada, pois os valores das variáveis são restritos aos níveis (+1) e (-1).

Figura 10. Representação da interpretação geométrica dos efeitos de um planejamento fatorial 2^2 , mostrando os efeitos principais em (a) e em (b) bem como os contrastes entre as arestas opostas. O efeito de segunda ordem (ou interação) é o contraste entre as duas diagonais estabelecidas em (c).



Fonte: Adaptado da literatura¹⁴¹

2. OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho foca na síntese e caracterização de hexacianoferrato de zinco e seus nanocompósitos á base de nanoestruturas de carbono e a aplicação desses materiais na degradação fotocatalítica de contaminantes emergentes de relevância ambiental, os fármacos ranitidina e paracetamol.

2.1 Objetivos específicos

Pretende-se, além de investigar a viabilidade dos tratamentos avançados de oxidação para a degradação de ranitidina e paracetamol, estudar os principais parâmetros a serem estabelecidos (valor de pH do meio reacional e massa do catalisador), com a finalidade de obter as melhores condições de degradação. Também são objetivos específicos:

- Sintetizar o hexacianoferrato de zinco, hexacianoferrato de zinco/óxido de grafeno e hexacianoferrato de zinco/nanotubos de carbono.
- Caracterizar morfologicamente, estrutural e eletrônicos compostos obtidos pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional (IV e Raman), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) e determinação da área superficial específica por medidas de BET (Brunauer, Emmett, Teller).
- Avaliar a atividade dos materiais preparados como fotocatalisadores na degradação de paracetamol e ranitidina, com determinação dos melhores parâmetros experimentais utilizando planejamento fatorial.
- Selecionar os sistemas de melhor desempenho para cada catalisador e realização de cinéticas de degradação desses fármacos em solução aquosa.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

As soluções foram preparadas utilizando água deionizada (Sistema Mili Q Plus – Milipore, resistividade > 18 MΩ cm – Bedford, MA, EUA). Todos os reagentes e materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão listados na Tabela 3.

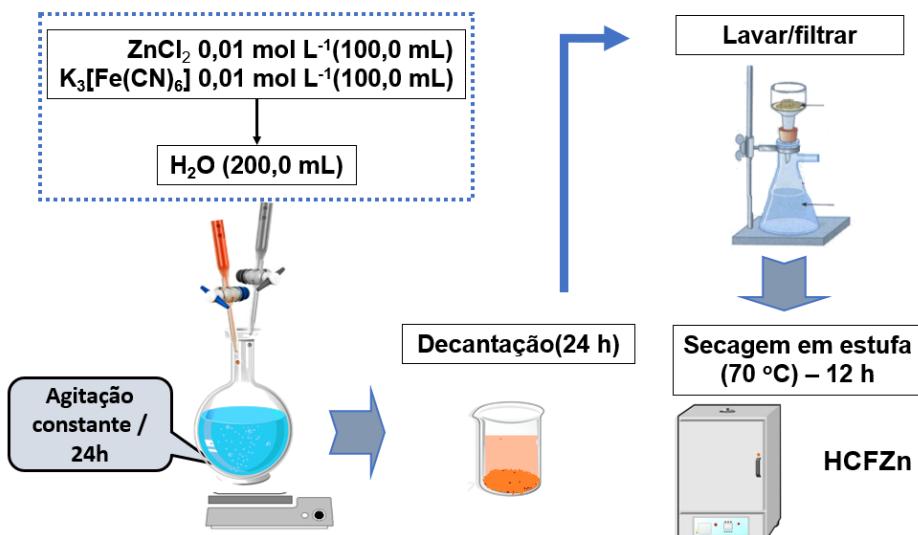
Tabela 3. Lista de reagentes utilizados

Reagente	Fórmula química	Procedência	Pureza
Acetato de amônio	C ₂ H ₇ NO ₂	Proquimios	PA
Ácido clorídrico	HCl	Panreac	
Cloreto de zinco	ZnCl ₂	Isofar	
Ferricianeto de potássio	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Synth	PA
Hidróxido de potássio	KOH	Synth	PA
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth	
Metanol	CH ₃ OH	Panreac	Grau HPLC
Nanotubos de carbono (MWCNT)		Nanocyl	90%
Óxido de grafeno		CN Shanghai	90%
Paracetamol	C ₈ H ₉ NO ₂	Synth	
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	Synth	30 % (m/m)
Ranitidina	C ₁₃ H ₂₂ N ₄ O ₃ S.HCl	Exodo	

3.2 Preparação do hexacianoferrato de zinco

A síntese do hexacianoferrato de zinco foi realizada através de adaptação do método de coprecipitação desenvolvido por Zhang.⁸⁴ Em duas buretas foram adicionados 100 mL de soluções de concentração 0,01 mol L⁻¹ dos reagentes precursores ZnCl₂ e K₃[Fe(CN)₆], que foram constantemente gotejadas (por 2 horas) em um balão de fundo redondo contendo 200 mL de água destilada sob agitação (agitador magnético sem aquecimento-IKA). O produto obtido foi mantido sob agitação constante por 24 horas (Figura 11). Essas condições foram otimizadas pelo grupo anteriormente. A seguir, o material passou por processo de decantação por 24 horas, com sucessivas lavagens à vácuo (bomba de vácuo-HYVAC 2) utilizando um funil de Buchner com placa porosa (2-5 µm). Posteriormente, a amostra foi seca à temperatura de 70 °C durante 12 horas (forno Mufla 3000 CPU-MULT-RAMPAS 10 P-EDG).

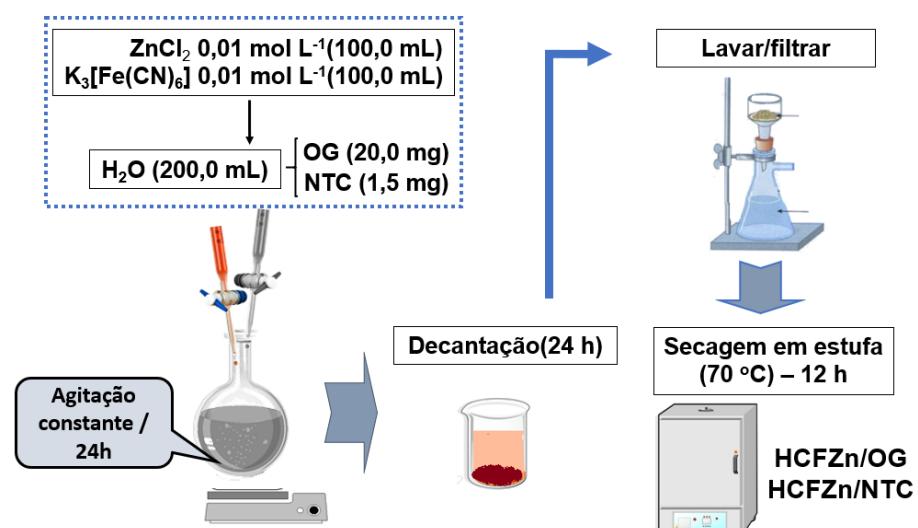
Figura 11. Representação esquemática da síntese do HCFZn.



3.3 Preparação dos nanocompósitos entre o hexacianoferrato de zinco e os materiais carbonáceos

Os nanocompósitos HCFZn/OG e HCFZn/NTC foram preparados de acordo com o procedimento descrito anteriormente para o hexacianoferrato de zinco, com a adição prévia de 20,0 mg de óxido de grafeno e 1,5 mg de nanotubos de carbono funcionalizados¹⁴⁵ de paredes múltiplas, respectivamente, no balão de fundo redondo contendo 200 mL de água destilada sob agitação (Figura 12). Foi utilizada a maior massa dos materiais carbonáceos comerciais possível estabelecida pelo grupo para melhor dispersão.

Figura 12. Representação esquemática da síntese do HCFZn/OG e HCFZn/NTC.



3.4 Técnicas de Caracterização

3.4.1 Difração de raios X

Para a obtenção dos difratogramas de raios X, e determinação das estruturas cristalinas dos materiais preparados, utilizou-se o modo varredura em um equipamento Shimadzu XRD 6000 (Japão), equipado com radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), utilizando 40 kV e 30 mA em um intervalo de 5 a 60° no modo 2 Θ com passo de 0,02° min $^{-1}$ e com acumulação de 1 s. As amostras foram preparadas prensando a amostra sólida em porta amostra de vidro. As medidas foram realizadas no Laboratório Multusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (LMIQ-UFU).

3.4.2 Espectroscopia Infravermelho

Esta técnica foi empregada com o intuito de observar os modos vibracionais característicos dos compostos de zinco. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, compreendendo a região de 4000-200 cm $^{-1}$. Para a realização das análises, o acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR - do inglês Attenuated Total Reflection) foi utilizado com cristal de diamante, onde o pó foi depositado. O espectrofotômetro está localizado no laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT – CM) pertencente ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.4.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

Esta técnica foi empregada com o objetivo de observar os modos vibracionais característicos dos compostos e a influência da presença dos nanotubos de carbono e do óxido de grafeno no hexacianoferrato de zinco.

As medidas foram realizadas em um espectrômetro Raman HORIBA Scientific acoplado a um microscópio LabRAM HR Evolution equipado com laser de íons argônio ($\lambda = 532 \text{ nm}$), com incidência de 25% em relação a faixa de 4000-200 cm $^{-1}$. O equipamento encontra-se localizado no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de raios X de Energia Dispersiva (MEV/EDX)

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Vega3 TESCAN operado a 20 kV acoplado a um detector de raios X por dispersão em energia EDX (Oxford Instruments, Bucks, Inglaterra). As imagens obtidas permitiram observar as diferentes morfologias apresentadas pelos materiais sintetizados e a disposição das partículas de hexacianoferratos nas nanoestruturas de carbono. A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) determinou a composição elementar dos compostos de zinco de forma qualitativa.

3.4.5 Determinação da área superficial específica pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

O método Brunauer-Emmett-Teller (BET) permitiu a determinação da área superficial fazendo uso de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio no estado gasoso. As medidas foram realizadas em um equipamento NOVATouch através do software QuantachromeTouchWin (versão 1.1). Previamente foi realizado um tratamento térmico das amostras em uma temperatura de 70 °C por 98 h como o objetivo de remover a água e os gases adsorvidos. Para a obtenção da isoterma de adsorção-dessorção dos materiais preparados, a temperatura utilizada foi de -196 °C.

3.4.6 Análise Termogravimétrica (ATG)

Para caracterizar as amostras de HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC, através da identificação dos principais processos que ocorrem durante a mudança de massa com o aumento da temperatura (como desidratação, oxidação, decomposição etc.), associados principalmente a perda de massa ao processamento e a estrutura química de cada material, utilizou-se Analisador Termogravimétrico (ATG).

As medidas foram realizadas em um sistema da TA Instruments, da série Discovery modelo TGA 55, com acessório porta amostra de platina HT e na faixa de temperatura ambiente a 950 °C, em diferentes taxas de aquecimento e em atmosfera inerte. O equipamento faz parte da infraestrutura do laboratório de equipamentos multiusuários do Pontal (LEMUP) da Universidade Federal de Uberlândia.

3.4.7 Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta visível (UV-vis)

Um espectrofômetro da marca Cary 5000 UV-vis NIR Agilent, com acessório DRA-2500, foi usado para as medidas de reflectância difusa na região de 200 a 2500 nm. As amostras foram analisadas na forma de pó e em temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no LEMUP (Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal) da Universidade Federal de Uberlândia.

Através dos dados obtidos por esta técnica, permitiu-se calcular os valores de *band gap* dos compostos de HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC.

3.4.8 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

Um equipamento de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis) da marca Shimadzu UVPC 2501, no modo absorbância foi utilizado para coletar os espectros com comprimento de onda na faixa de 200 – 400 nm. As medidas foram feitas no Laboratório de Síntese Inorgânica (LABSIN) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Esta técnica permitiu observar as bandas característica do paracetamol e da ranitidina (padrões).

3.4.9 Caracterização da lâmpada UVA de 25 watts

A determinação do espectro característico da lâmpada luz negra UV de 25 W foi realizada através do software SpectraSuite, utilizando um espectrofotômetro de fibra ótica em miniatura da Ocean Optics USB4000, acoplado a uma fonte de luz pulsada de xênon PX2.

3.5. Determinação analítica do processo de degradação dos fármacos

3.5.1. Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos – CLAE-DAD

A eficiência do processo photocatalítico foi acompanhado por determinação da concentração por cromatografia líquida de alta eficiência, realizada em um cromatógrafo Shimadzu (Kyoto, Japão) - equipado com coluna C18 fase reversa (5 μ m, 250 x 4,60 mm – Discovery® HS), bomba LC-10AD, detector UV SPD-10A, central de controle SCL-10A e

injetor manual Rheodyne (volume de injeção de 20 µL), sendo o software para analisar os dados o CLASS VP. O sistema operou com uma vazão de 1,0 mL min⁻¹ e temperatura da coluna de 35°C.

Como fase móvel para determinação da ranitidina foi utilizada a mistura metanol:acetato de amônio 0,1 mol L⁻¹ (35:65, v/v). O tempo de retenção foi de 2,9 minutos. O comprimento de onda monitorado foi de 312 nm.

Para a determinação de paracetamol, a fase móvel utilizada foi metanol:água pH= 2,5 (50:50, v/v), com tempo de retenção de 3,1 minutos. O comprimento de onda monitorado foi de 243 nm.

Curvas de calibração individuais foram preparadas a partir de padrões, com a porcentagem de degradação calculada através da Equação 23:

$$\% \text{ Remoção ou Degradação} = 100 - \left(\frac{C_f \times 100}{C_0} \right) \quad 23$$

Onde: C₀: concentração inicial e C_f: concentração final.

3.6.Tratamento fotocatalítico

3.6.1. Fotocatálise Heterogênea

Processos de fotocatálise heterogênea foram aplicados em escala de bancada (Figura 13), utilizando-se um reator fotoquímico com capacidade útil de aproximadamente 25,0 mL equipado com agitação magnética.

A radiação foi proporcionada por uma lâmpada de luz negra (UVA) de 25 W, de 220 V, marca Empalux sobre a solução. A irradiância e a dose de energia acumulada foram medidas através de um radiômetro da marca Delta Ohm, modelo: HD 2102.2 com sonda LP 471 UVA (faixa: 315 – 400 nm).

Os experimentos foram conduzidos no reator, adicionando 25,0 mL de uma solução contendo 20,0 mg L⁻¹ de ranitidina ou paracetamol em valores otimizados de pH (2,0, 4,0 e 6,0) contendo 1,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂ e quantidades previamente otimizadas de fotocatalisador (1,0, 3,0 e 5,0 mg). Para o planejamento fatorial utilizou-se o tempo de 5 minutos para o paracetamol e 10 minutos para a ranitidina. Para as cinéticas de degradação, foram realizados experimentos individuais nos tempos de: 1, 3, 5, 10 e 15 minutos nas melhores condições obtidas através do planejamento fatorial para cada fármaco. As alíquotas foram filtradas em membrana de nylon

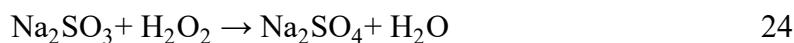
(FilterPro -0,22 µm) e submetidas a análise por CLAE.

Figura 13. Representação esquemática da síntese do HCFZn/OG e HCFZn/NTC.



3.6.2. Método para remoção do excesso de H₂O₂ por sulfito de sódio

A remoção do peróxido de hidrogênio residual é necessária para cessar a reação e garantir a composição da matriz no ato da coleta. Alíquotas para a análise por CLAE foram retiradas em tempos pré-determinados e, na sequência, adicionou-se uma solução de sulfito de sódio (1,0 mol L⁻¹) em excesso para promover a remoção de H₂O₂ de acordo com a Equação 24:



3.6.3. Fotólise

Para os experimentos de fotólise foram adicionados 25 mL de uma solução contendo 20 mg L⁻¹ de ranitidina ou paracetamol, em valor de pH otimizado através do planejamento fatorial e 1,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂ sem a presença de photocatalisador. As amostras foram irradiadas por tempos de até 15 minutos, e experimentos individuais foram conduzidos nos tempos pré-estabelecidos de análise. As alíquotas foram filtradas em membrana de nylón (0,22 µm) e submetidas à análise por CLAE.

3.6.4. Adsorção

Para os testes de adsorção foram adicionados 25 mL de uma solução contendo 20,0 mg L⁻¹ de ranitidina ou paracetamol, em valor de pH e massa de catalisador otimizados através do planejamento fatorial e sem a adição de H₂O₂. As amostras foram acondicionadas na ausência de radiação por tempos de até 15 minutos. Experimentos individuais foram conduzidos nos tempos pré-estabelecidos de análise e as alíquotas foram filtradas em membrana de nylon (0,22 µm) e submetidas à análise por CLAE.

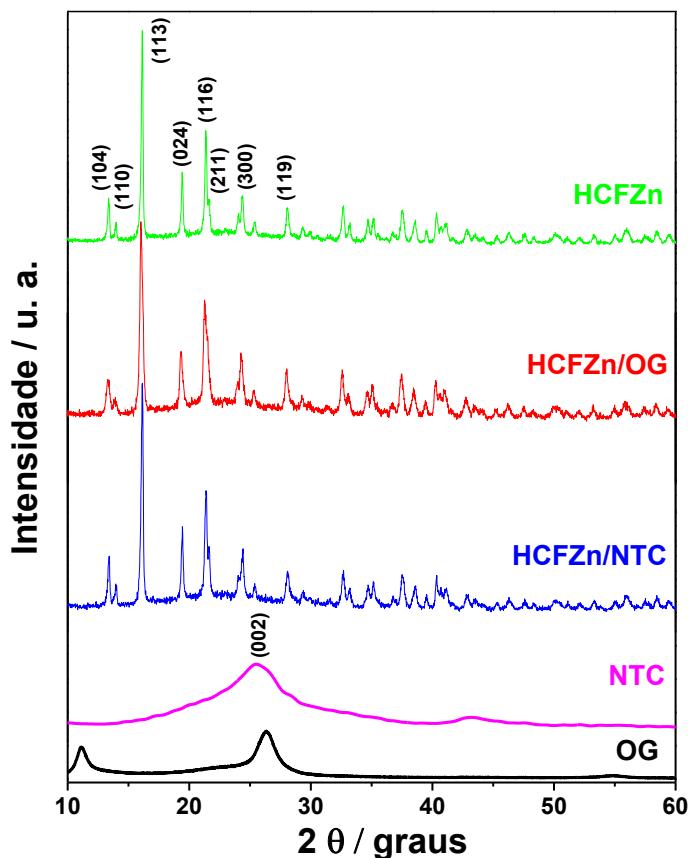
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos compostos

5.1.1 Difração de raios X

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios X de HCFZn e dos nanocompósito s preparados. Para todas as amostras é possível observar que os hexacianoferratos de zinco sintetizados apresentaram ordem a longa distância e, portanto, são materiais cristalinos. Também é possível observar, de acordo com os picos de DRX que o HCFZn, HCFZN/OG e o HCFZn/NTC possuem uma mesma estrutura cristalina indexada de fórmula $Zn^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$ (JCPDS # 38-0688),⁸⁴ correspondente a fase romboédrica do hexacianoferrato de zinco e pertencente ao grupo espacial R-3c. A obtenção da fase romboédrica em detrimento da estrutura ortorrômbica ocorre devido ao processo de tratamento térmico das amostras, o que acarreta na remoção das moléculas de água presentes na estrutura ortorrômbica e consequente conversão de fase.

Figura 14. Difratogramas dos materiais preparados com respectiva atribuição dos índices de Muller.



Também foram obtidos difratogramas do óxido de grafeno e dos nanotubos de carbono, sendo que para ambos os materiais, observa-se a presença do pico (002) na região de 26,0°, atribuído à estruturas grafíticas. Para o OG de grafeno, além do pico relatado anteriormente, observa-se um sinal em 11,1°, o qual ocorre devido ao aumento da distância interplanar acarretado pela presença dos grupos oxigenados na estrutura do OG. A presença dos picos atribuídos aos materiais de carbono não é observada nos difratogramas dos nanocompósitos HCFZN/OG e o HCFZn/NTC, tendo em vista a baixa intensidade de sinal desses picos quando comparados com os picos presentes no hexacianoferrato de zinco. Outro fator importante é a quantidade reduzida de material carbonáceo utilizado para a preparação do nanocompósito.

Com o objetivo de estimar o tamanho do cristalito das amostras, foi empregada a Equação de Debye-Scherrer (Eq. 25):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad 25$$

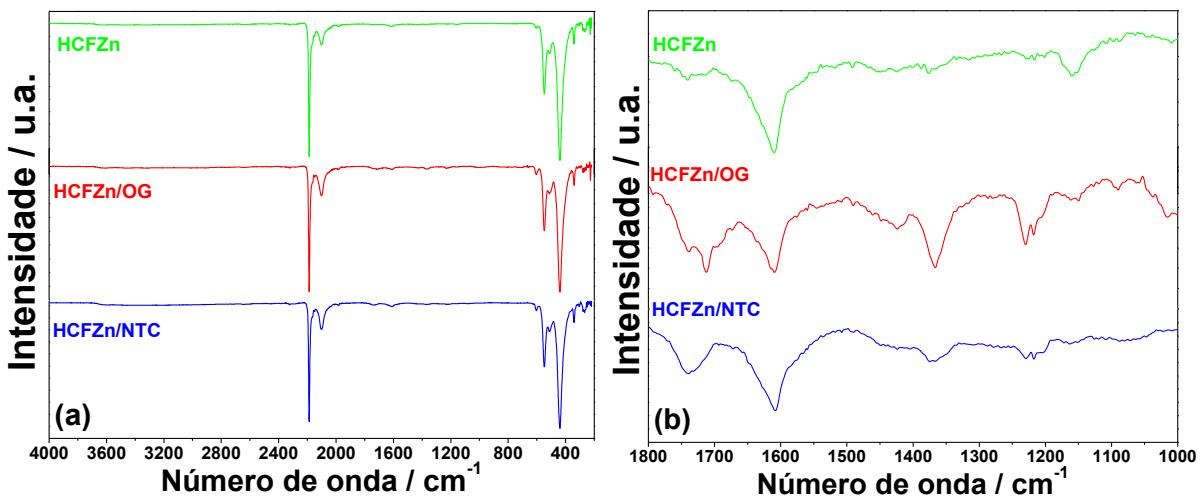
Onde o valor de D é o tamanho médio do cristalito, k representa a constante relacionada à morfologia da amostra, λ é o comprimento de onda dos raios X usados, θ é o ângulo de Bragg e β = largura a meia altura do pico de maior intensidade (100%) do material, que neste caso refere-se ao plano (113). Os valores de tamanho de cristalito obtidos para os diferentes materiais foram de 52,4, 29,4 e 41,9 nm para o HCFZn, HCFZN/OG e HCFZn/NTC, respectivamente. Os valores encontrados, indicam que a presença dos nanomateriais carbonáceos induz a diminuição no tamanho do cristalito, o que pode estar relacionado com a atuação dessas estruturas de carbono como sítios de nucleação e crescimento.¹⁴⁶

5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os hexacianoferratos de zinco e os nanocompósitos preparados neste trabalho também foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do IV (Figura 15-a). A utilização dessa técnica possibilita a obtenção de informações relacionadas com a estrutura organizacional a curto alcance dos materiais sintetizados.

Os espectros de IV dos hexacianoferratos de zinco são constituídos por três sinais originados dentro da unidade octaédrica $[M(CN)_6]$, e cujas bandas são observadas por espectroscopia IV, estes modos são: $v(CN)$, $\delta(MCN)$ e $v(MC)$. Também é possível observar modos relacionados à presença de água, $\delta(HOH)$, presente no composto.

Figura 15. (a) Espectros de infravermelho para os compostos de HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC. (b) Espectros ampliados na região de 1800 a 1000 cm⁻¹.



Comparando-se as vibrações nos espectros dos diferentes materiais sintetizados nota-se que não houve mudança significativa entre a posição das bandas nos espectros de IV indexadas (Figura 15-b) ao hexacianoferrato de zinco (Tabela 4), indicando estruturas semelhantes para os três materiais, corroborando os dados obtidos utilizando a técnica de DRX.

Ao analisar os espectros de IV expandidos na região de 1800 a 1000 cm⁻¹ (Figura 15-b) nota-se a presença de bandas associadas aos estiramentos C-O e C=O (Tabela 4) nos nanocompósitos HCFZn/OG e HCFZn/NTC, os quais possuem grupos funcionais oxigenados em suas respectivas estruturas carbonáceas.

Tabela 4. Frequência (em cm⁻¹) das bandas de absorção observadas para o estudo dos compósitos sintetizados.^{147,148}

Amostra	v(C≡N)	δ(Fe-CN)	v(FeC)	v(C-O)	v(C=O)	δ(HOH)
HCFZn	2187/ 2101	553	439	---	---	1608
HCFZn/OG	2187/ 2101	553	439	1366	1711/ 1738	1608
HCFZn/NTC	2187/ 2101	553	439	1366	1711/ 1738	1608

No caso do OG essas bandas originam-se durante o processo de síntese desse material, e no caso dos nanotubos de carbono elas são decorrentes da etapa de funcionalização do composto, a qual foi realizada objetivando-se uma melhor dispersão dos NTCs em água. Também nota-se que a intensidade da banda mencionada anteriormente em 1600 cm⁻¹ é maior para o composto contendo NTCs, o que pode estar relacionado com uma possível redução

parcial dos grupos oxigenados do OG durante os processos de síntese e/ou tratamento térmico. Esse resultado é corroborado pelas análises de DRX, onde para o difratograma do OG observa-se além pico característico desse material em $11,1^\circ$, o pico em $26,0^\circ$, que pode ser atribuído a presença do OGr. Também observa-se uma banda em 1228 cm^{-1} , e está relacionada com a vibração C=C nos materiais de carbono.¹⁴⁹

5.1.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

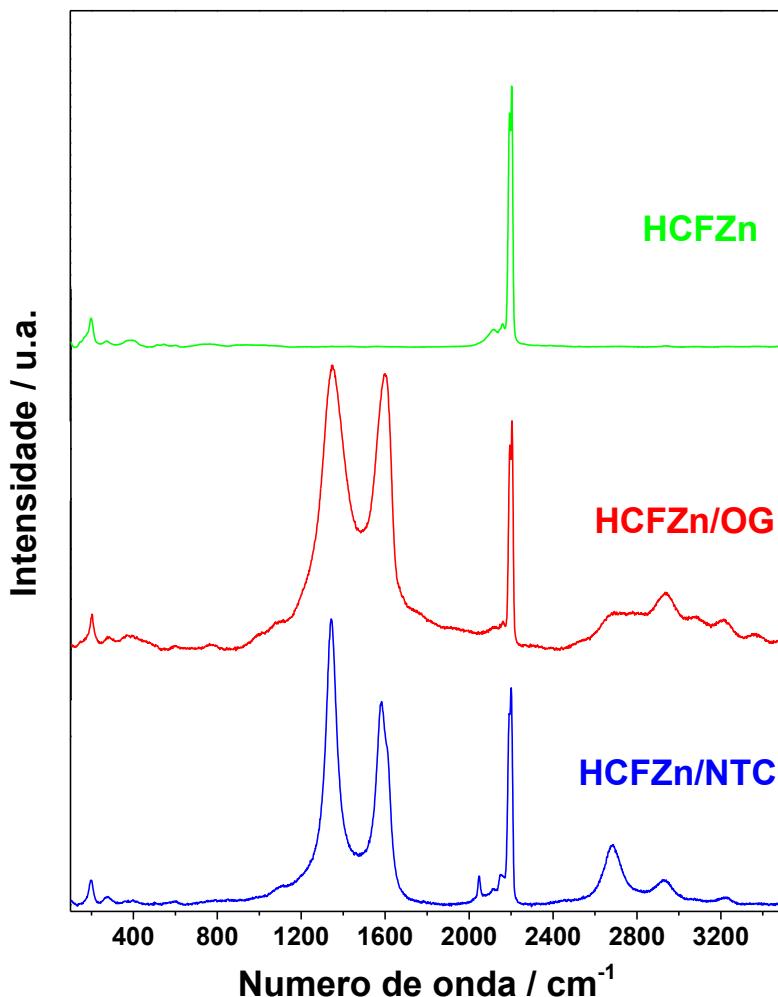
Os espectros Raman foram coletados utilizando um laser verde de $\lambda=532\text{ nm}$, e estão mostrados na Figura 16. A técnica de espectroscopia Raman foi realizada com o objetivo de confirmar a presença das nanoestruturas de carbono nos materiais preparados, tendo em vista que essa técnica é mais sensível para o estiramento C=C que a espectroscopia na região do IV. O uso dessa técnica também teve o intuito de clarificar a estrutura do HCFZn através da análise das bandas referentes ao estiramento C≡N.

Para os dois compósitos preparados (HCFZn/OG e HCFZn/NTC) são observadas bandas atribuídas aos materiais de carbono em 1342 , 1590 , 2681 e 2933 cm^{-1} , e indexadas as bandas D, G, 2D e D+G, respectivamente, confirmando assim o sucesso na preparação desses materiais. A banda centrada em aproximadamente 1342 cm^{-1} , é nomeada banda D, e é atribuída ao modo de respiração dos átomos de carbono nos anéis aromáticos do esqueleto grafítico. Essa banda não é permitida e sua incidência indica a presença de defeitos, como ligações incompletas, heteroátomos e grupos funcionais. Para ambos os nanocompósitos, HCFZn/OG e HCFZn/NTC, essa banda apresenta alta intensidade, o que pode ser atribuído a presença de defeitos e/ou grupos funcionais oxigenados nos materiais carbonáceos.^{150,151}

A banda centrada na região de 1590 cm^{-1} (banda G), corresponde aos modos de simetria E_{2g} e está relacionada ao estiramento da ligação de carbono do tipo sp^2 nas folhas de OG e nas paredes dos NTC. A terceira banda centrada em 2681 cm^{-1} é chamada de G' ou 2D, e tem origem em um espalhamento Raman de segunda ordem, atribuída a um sobretono da banda D, podendo ser correlacionada a organização no plano bidimensional do grafeno.^{152,153}

As bandas atribuídas a estrutura do HCFZn podem ser notadas em 199 e 278 cm^{-1} ($\delta\text{Fe-CN}$), 385 cm^{-1} ($\nu\text{Fe-C}$) e em 2116 , 2161 e 2204 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C≡N.¹⁵⁴ As duas bandas em menor número de onda são indexadas ao estiramento C≡N relacionado ao ferro 2+, enquanto a banda em 2191 cm^{-1} é atribuída ao estiramento CN vizinho ao ferro 3+. Dessa maneira, os espectros Raman para todos os compósitos mostram uma predominância de íons férricos na estrutura, novamente corroborando os dados obtidos por DRX.

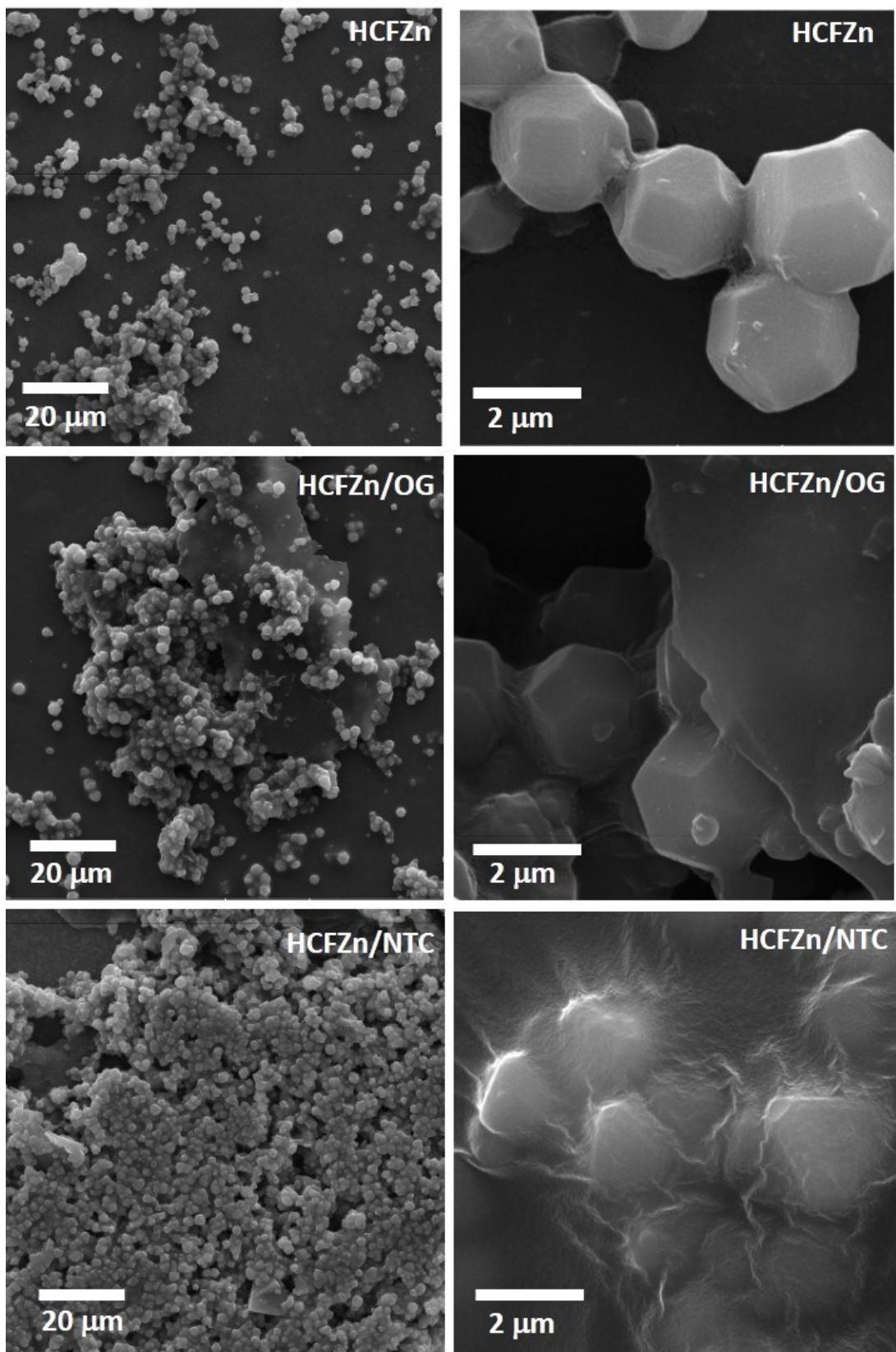
Figura 16. Espectros Raman dos diferentes materiais preparados utilizando o laser de $\lambda = 532$ nm.



5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de raios X de Energia Dispersiva (MEV/EDX)

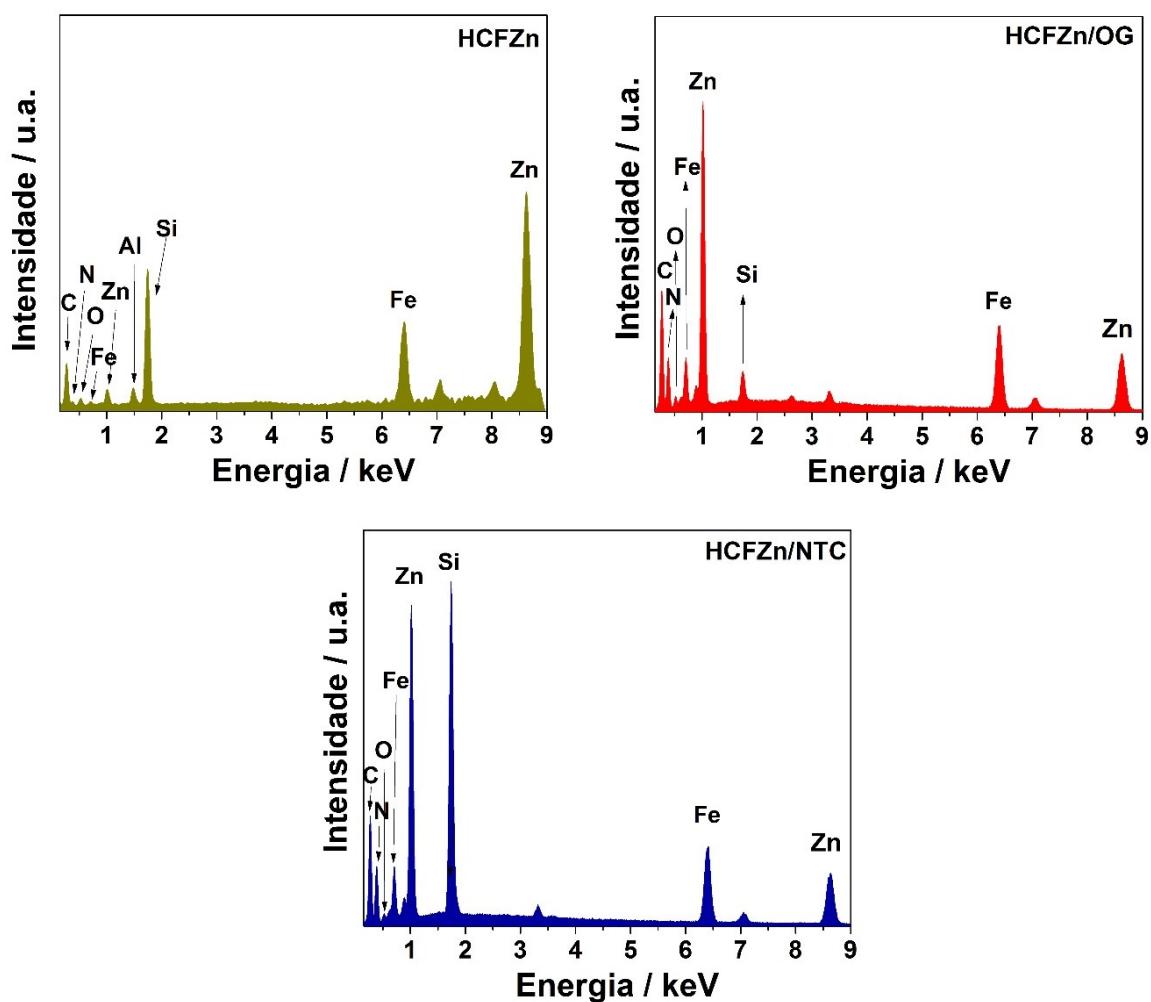
As imagens de MEV para o HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC (Figura 17) obtidas permitiram observar as diferentes morfologias e tamanhos apresentados pelos materiais sintetizados. Para o HCFZn são observadas micropartículas da ordem de 2 μm , com uma morfologia semelhante a um octaedro truncado, e com uma grande homogeneidade. Para o nanocompósito HCFZn/OG nota-se partículas ligeiramente menores, de mesma morfologia, e que estão dispersas homogeneous ao longo das folhas de óxido de grafeno. Porém, para o nanocompósito HCFZn/NTC observa-se estruturas tetraédricas de $\sim 1,5 \mu\text{m}$ uniformemente distribuídas em uma rede de nanotubos de carbono. Fica evidente pelas imagens de MEV que a presença dos materiais de carbono induz à uma diminuição no tamanho da partícula, como discutido na estimativa feita utilizando a Equação de Scherrer.

Figura 17. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos compostos HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC.



Os espectros de EDX (Figura 18) revelaram a presença dos picos característicos dos elementos presentes nas estruturas do hexacianoferrato de zinco e dos materiais de carbono. O sucesso da síntese também pode ser comprovado através da análise da correlação obtida entre o pico atribuído ao carbono e ao ferro. Para a amostra de HCFZn a correlação entre os elementos (I_C/I_{Fe}) foi de 0,49, e quando observamos os valores para as amostras de HCFZn/OG e para o HCFZn/NTC, 0,88 e 1,76, respectivamente, tem-se um aumento de carbono no composto, evidenciando a presença do óxido de grafeno e dos nanotubos de carbono nas amostras.

Figura 18. Espectros de EDX obtidas dos compostos HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC.



5.1.5 Determinação da área superficial específica pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A investigação das propriedades fotocatalíticas dos compostos pode ser melhor compreendida através da determinação da área superficial específica dos materiais. Um alto valor de área superficial pode proporcionar um melhor contato entre o fármaco que se pretende

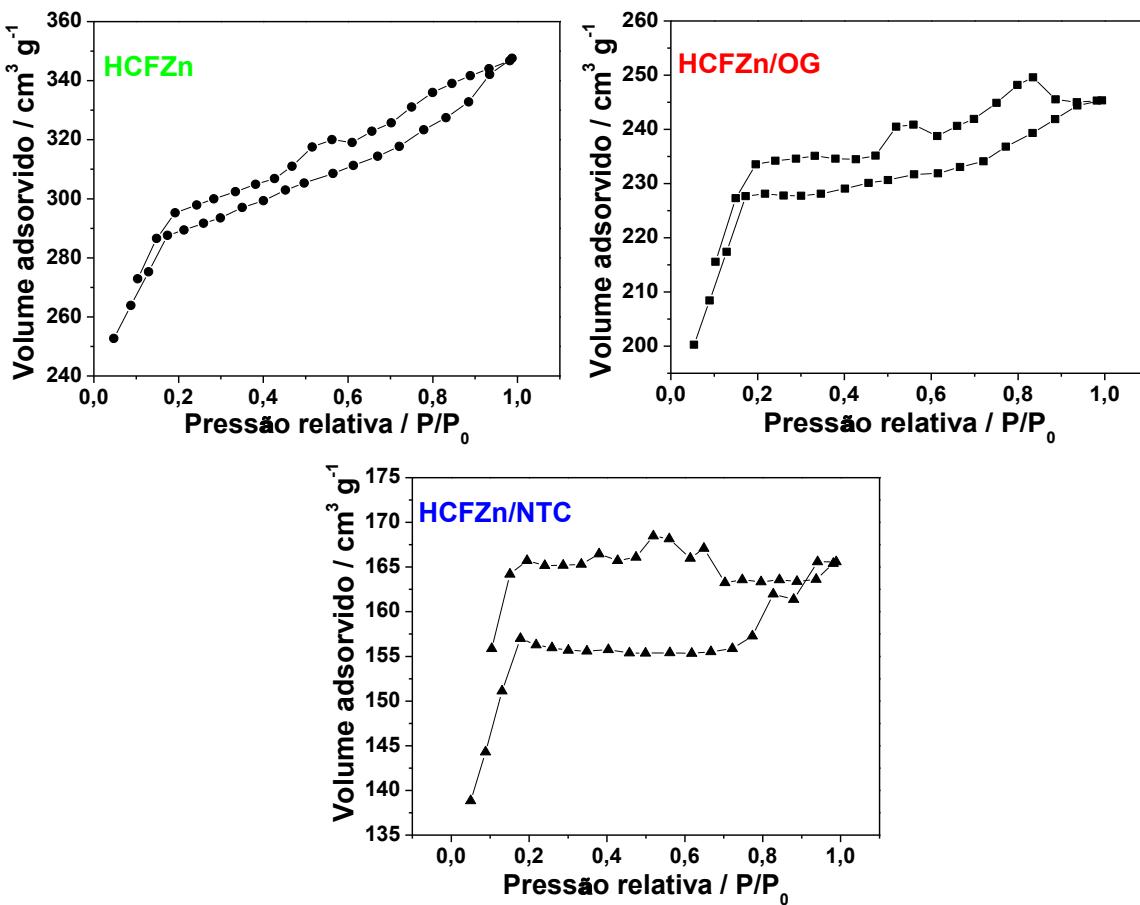
degradar, a produção maior de radicais hidroxila (ou outros radicais, como o superóxido), ou ainda uma aproximação dos buracos do catalisador e composto alvo promovendo uma melhor degradação. As amostras submetidas às análises revelaram valores elevados de área superficial específica para o HCFZn e para os nanocompósitos preparados, estando estes entre os maiores já observados na literatura (Tabela 5). É importante observar que a presença dos materiais de carbono ocasiona uma diminuição nos valores de área superficial. Esse resultado pode estar relacionado à um bloqueio dos poros do hexacianoferrato de zinco ocasionado pela presença do OG e dos NTCs.

Tabela 5. Área superficial específica para diversos compostos.

Composto	Área superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Referência
HCFZn	896	
HCFZn/OG	692	O autor
HCFZn/NTC	473	
HCFZn/MCM-41 (silica)	585	155
Fe ₂ O ₃ /HCFZn	343,43	132
TiO ₂ /HCFZn	118,15	130
ZnO/HCFZn	113,91	133
K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ .9H ₂ O	108,7	156
K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ .9H ₂ O	50,9	85
Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	26,8	119

Para melhor compreensão das características texturais e porosidade dos materiais foram obtidas as isotermas de adsorção/dessorção dos compostos HCFZn, HCFZn/OG e do HCFZn/NTC (Figura 19). Os resultados obtidos para a curva de adsorção e a de dessorção são de difícil classificação quanto a histerese de acordo com a IUPAC. A histerese significa que a curva de adsorção e dessorção não coincidem,¹⁵⁷ e neste caso a que melhor descreve o fenômeno seria a isotermia de fisiosorção do tipo VI,¹⁵⁸ e o tipo de histerese seria a classificada como H4, a qual descreve melhor os materiais que possuem microporos (menor que 2 nm).¹⁵⁹

Figura 19. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas dos compostos HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC.



A presença de materiais carbonáceos interfere no volume e no tamanho dos poros como observado na Tabela 6, e na área superficial (Tabela 5), evidenciando a interação do HCFZn com a matriz carbonácea utilizada.

Tabela 6. Parâmetros característicos dos poros obtidos utilizando a análise da área superficial específica dos compostos HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC através da técnica BET.

Parâmetros poro	HCFZn	HCFZn/OG	HCFZn/NTC
Volume / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,52	0,36	0,24
Tamanho / nm	1,20	1,10	1,08

5.1.6 Análise Termogravimétrica (TG)

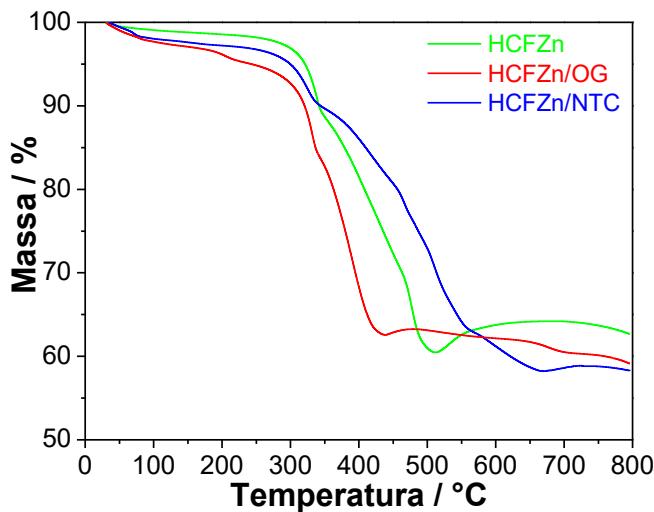
Com o intuito de verificar a porcentagem carbonácea e entender melhor a estrutura dos compostos sintetizados, foram realizadas análises termogravimétricas. Não foi observada a desidratação do HCFZn relatada por Ng e col.,¹⁶⁰ durante a análise na faixa de 30 a 110 °C

(Figura 20), devido ao tratamento térmico prévio realizado nas amostras. O decréscimo da massa acima de 250 °C está relacionado com a decomposição do grupo CN. O HCFZn começa a se decompor em aproximadamente 260 °C. A estrutura monoclinica começa a se decompor em aproximadamente 450 °C. Quando a amostra atinge 600 °C é totalmente decomposto o grupo CN a intermediários formados por Fe-Zn e material carbonáceo amorfo presente na amostra.¹⁶⁰

A presença do óxido de grafeno no compósito HCFZn/OG reduz a temperatura de perda de massa dos grupos funcionais para próximo de 400 °C, ao contrário do que relata Cai e col.¹⁶¹ onde a presença do material carbonáceo elevou a temperatura de decomposição desses grupos.

Os grupos funcionais presentes nos materiais carbonáceos são removidos na região de 300 °C, enquanto que a perda de peso na região entre 500 – 600 °C no HCFZN/NTC refere-se a oxidação de carbono no composto.¹⁶²

Figura 20. Análises termogravimétricas obtidas dos compostos HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC.



5.1.7 Cálculo do valor do *Band Gap*

O valor do *band gap* é uma propriedade importante nos processos de fotodegradação, uma vez que a transferência dos elétrons da banda de valência para a banda de condução faz parte do processo, como descrito anteriormente. Convertendo os dados obtidos por reflectância difusa na região do UV-vis para $(F(R)hv)^2$ através do método de Kubelka-Munk¹⁶³ (equação 26), foram obtidos os gráficos $(F(R)hv)^2$ versus a energia (eV). Extrapolando a parte linear da curva foram estimados os valores de *band gap* óptico para cada composto.

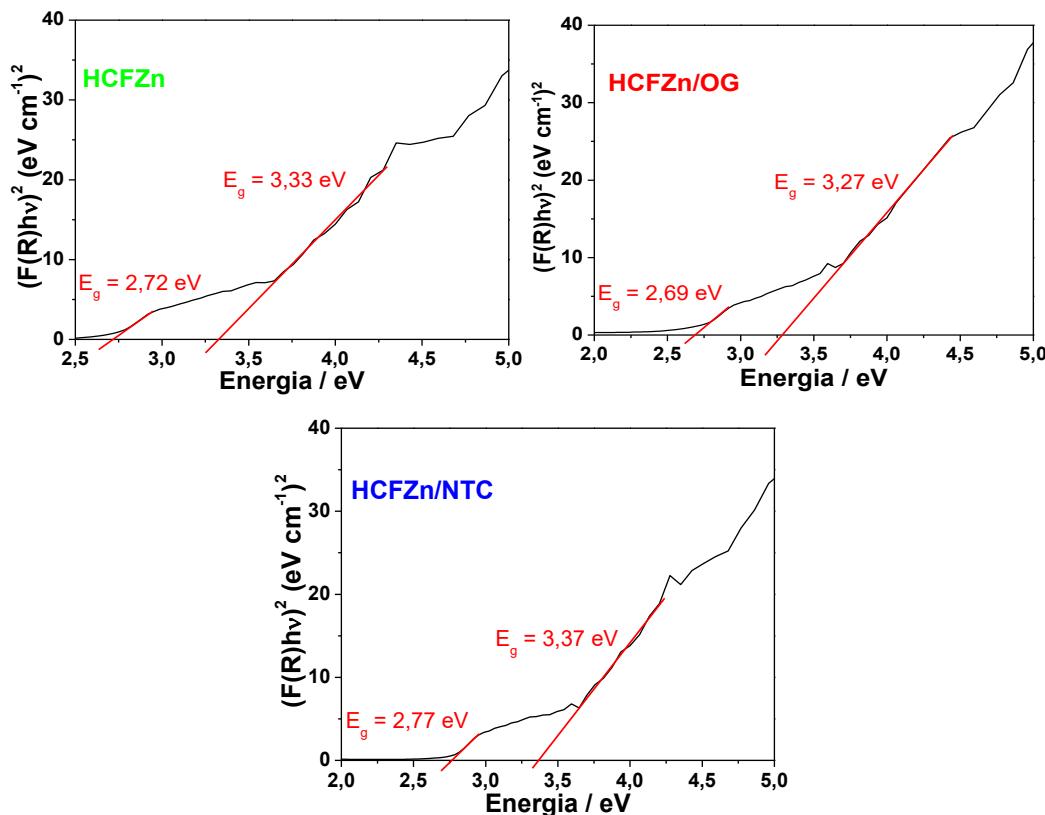
$$hva \propto (h^0 - E_g^{opt})^2$$

26

Onde h é a constante de Plank, v é a frequência, α é a absorbância e o E_g^{opt} é o band gap óptico.

Os valores calculados de *band gap* para cada material estão apresentados como *inset* da Figura 21. É importante notar que os valores obtidos para todos os materiais (3,33, 3,27 e 3,37 eV) são muito superiores quando comparados com os hexacianoferratos em geral, os quais apresentam valores de *band gap* em torno de 1,1 eV.^{75,164} Os valores elevados de *band gap* dos nanocompósitos preparados podem contribuir na aplicação desses materiais como photocatalisadores, com uma possível minimização do processo de recombinação elétron/buraco. Observa-se também a presença de um segundo valor de *band gap* na região de 2,7 eV, o qual pode estar associado com uma pequena proporção do material onde ocorra a coexistência de um estado de oxidação diferente para o ferro, no caso o Fe²⁺.¹⁶⁵ A presença dessas duas bandas pode estar associada a dois estados diferentes de oxidação do ferro.

Figura 21. Espectro de $(F(R)hv)^2$ em função da energia (eV) para as amostras de HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC.

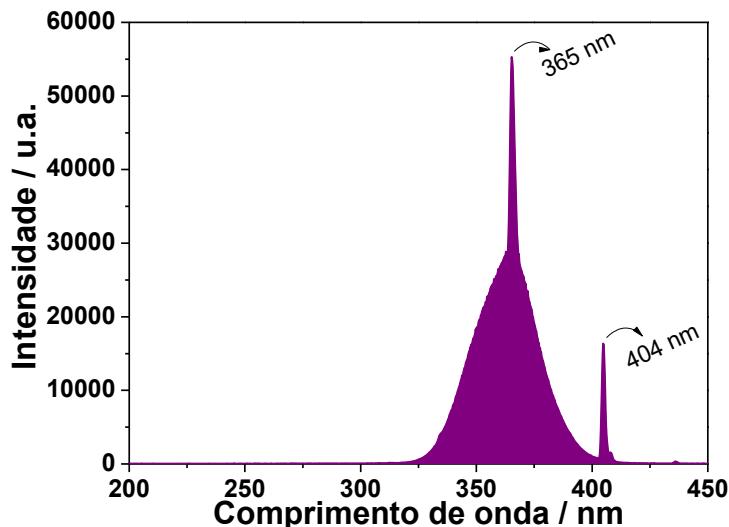


O HCFZn apresenta um *band gap* óptico de 2,72 eV e um de 3,33 eV. Os valores de *band gap* encontrados podem auxiliar no processo de degradação, minimizando a recombinação do par e^-/h^+ aumentando a eficiência no processo de degradação.

5.1.8 Caracterização da lâmpada UVA

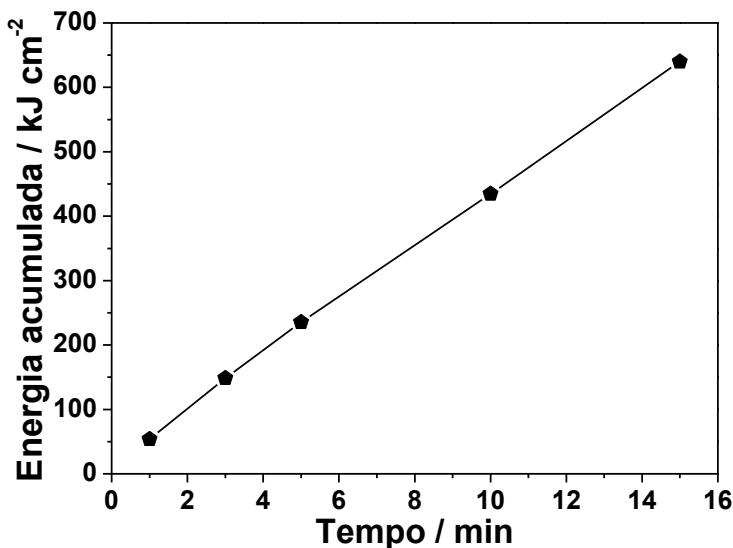
A energia necessária para que ocorra o processo fotocatalítico é fundamental para promover o elétron, por esse motivo a obtenção do espectro da lâmpada UVA (Figura 22) é importante para verificar a eficiência da energia emitida, correlacionando-se com o desempenho dos materiais. O espectro mostra que a lâmpada UVA de 25 W apresenta dois máximos: um de maior intensidade em 365 nm (3,4 eV) e outro em torno 404 nm (3,1 eV).

Figura 22. Espectros da lâmpada UVA de 25 W.



Outros parâmetros importantes são o valor da irradiância e da dose de energia acumulada (Figura 23). O valor da irradiância da lâmpada de 25 W foi de $897 \mu\text{W cm}^{-2}$. As medidas foram realizadas nos tempos de 1, 3, 5 10 e 15 minutos de irradiação.

Figura 23. Gráfico da dose de energia acumulada da lâmpada *versus* o tempo de tratamento photocatalítico.

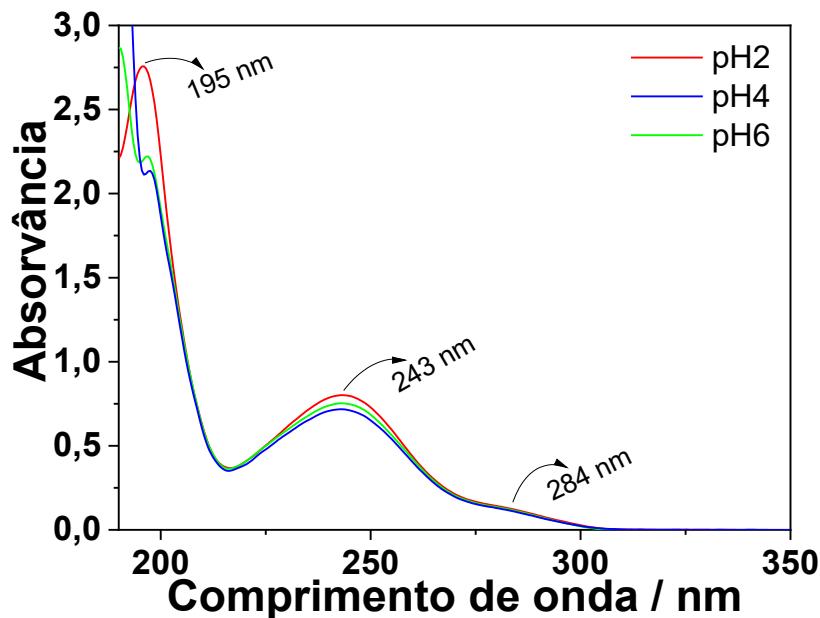


5.2. Avaliação dos materiais como photocatalisadores na degradação do paracetamol

5.2.1. Estudos preliminares para o tratamento photocatalítico

Visando escolher as melhores condições para a degradação do paracetamol, optou-se por avaliar 3 valores de pH dentro da faixa de estabilidade do hexacianoferrato de zinco. A Figura 24, apresenta o espectro de UV-Vis do paracetamol nos valores de pH= 2,0, 4,0 e 6,0 para a concentração de 20 mg L⁻¹, utilizada neste estudo. O espectro apresenta um máximo de absorção em 243 nm, com um ombro em 284 nm, além de uma banda centrada em 195 nm. Na literatura, as bandas correspondentes as transições eletrônicas do paracetamol puderam ser atribuídas a partir de estudos mecânico-quânticos, que indicaram que o máximo observado em 195 nm corresponde a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático, e a banda com máximo em 243 nm e o ombro em 284 nm correspondem a uma transferência de carga $\pi \rightarrow \pi^*$, do anel aromático para o grupamento amida, onde ocorre a formação de um orbital molecular π^* sobre a carbonila.²¹ Outro trabalho da literatura atribui a banda em 243 nm a uma transição $n \rightarrow \pi^*$ referente ao grupo C=O.¹⁶⁶

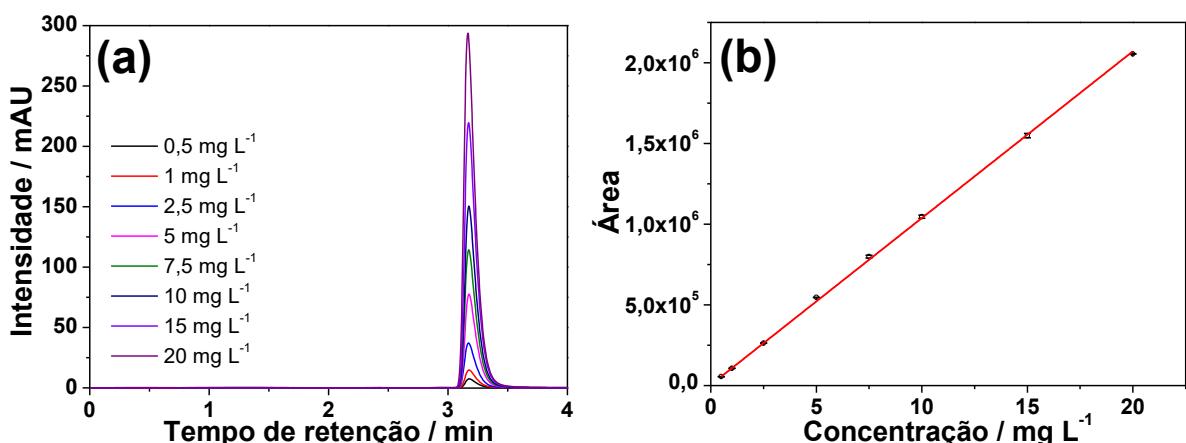
Figura 24. Espectro de absorção UV/Vis do paracetamol nos valores de pH 2,0, 4,0 e 6,0.



5.2.2. Construção da curva analítica

De acordo com o espectro UV-Vis, a banda em 243 nm foi utilizada para acompanhar o processo photocatalítico por determinação da concentração utilizando-se cromatografia líquida de alta eficiência. Os cromatogramas (Figura 25-a) mostraram um aumento da intensidade do pico com as sucessivas adições do paracetamol em concentrações que variaram de 0,5 a 20 mg L⁻¹. A curva analítica construída (Figura 25-b) apresentou uma ótima linearidade, com coeficiente de correlação de 0,999. Os parâmetros analíticos obtidos foram de 89 µg L⁻¹ para o limite de detecção e 468 µg L⁻¹ para o limite de quantificação.

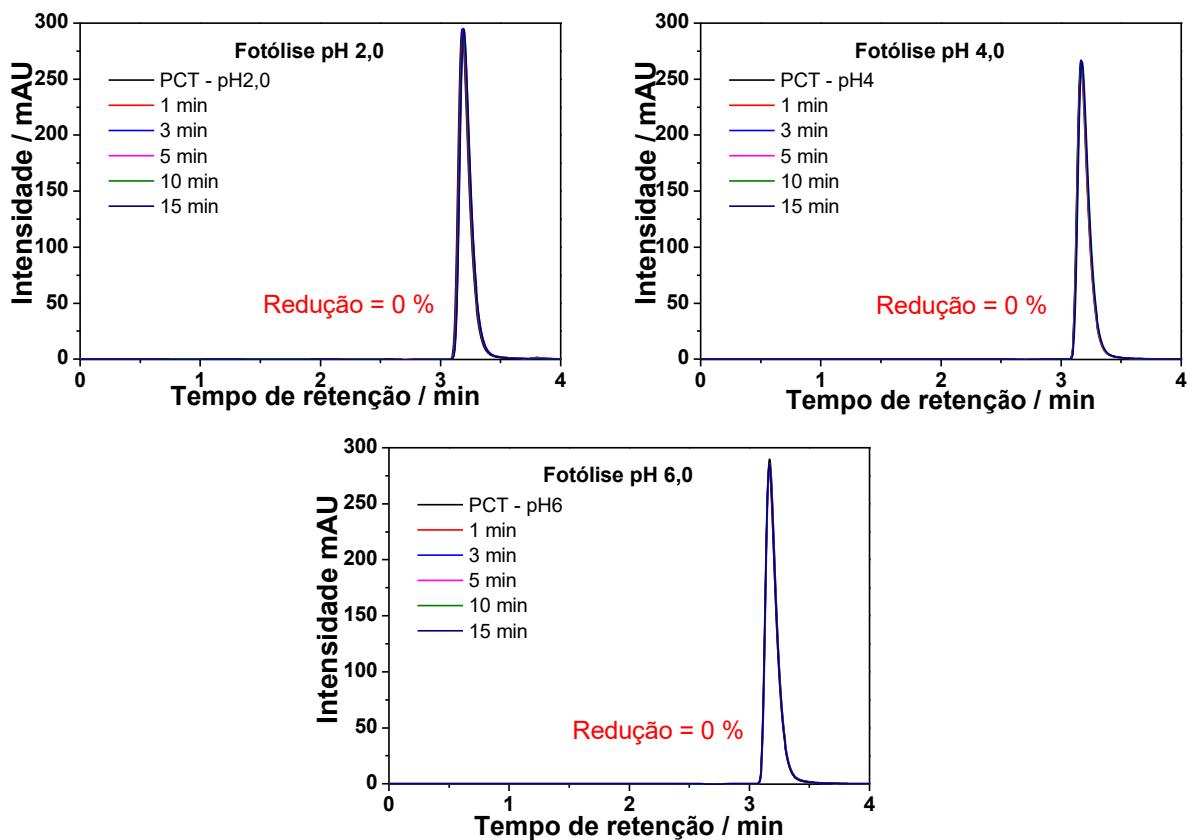
Figura 25. Cromatograma do paracetamol em pH=6,0 nas diferentes concentrações e respectiva curva analítica obtida.



5.2.3. Fotólise

O primeiro estudo conduzido foi referente a fotólise, ou seja, a influência somente da radiação na degradação do paracetamol. As amostras foram expostas durante 15 minutos sob a radiação UVA utilizando uma lâmpada fluorescente de 25 W. As alíquotas foram coletadas em tempos pré-estabelecidos e submetidas a análise por CLAE. Na Figura 26, estão reunidos os gráficos referentes a cada tratamento em três valores de pH: 2,0; 4,0 e 6,0. Como pode-se observar, somente a radiação não é suficiente para promover qualquer alteração na estrutura do paracetamol nos três valores de pH estudados.

Figura 26. Cromatogramas referentes a fotólise do paracetamol. Condições experimentais: PCT 20 mg L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 25 mL, valores de pH estudados: 2,0; 4,0 e 6,0, lâmpada UVA de 25 W. Alíquotas retiradas nos tempos de 0, 1, 3, 5, 10 e 15 minutos.

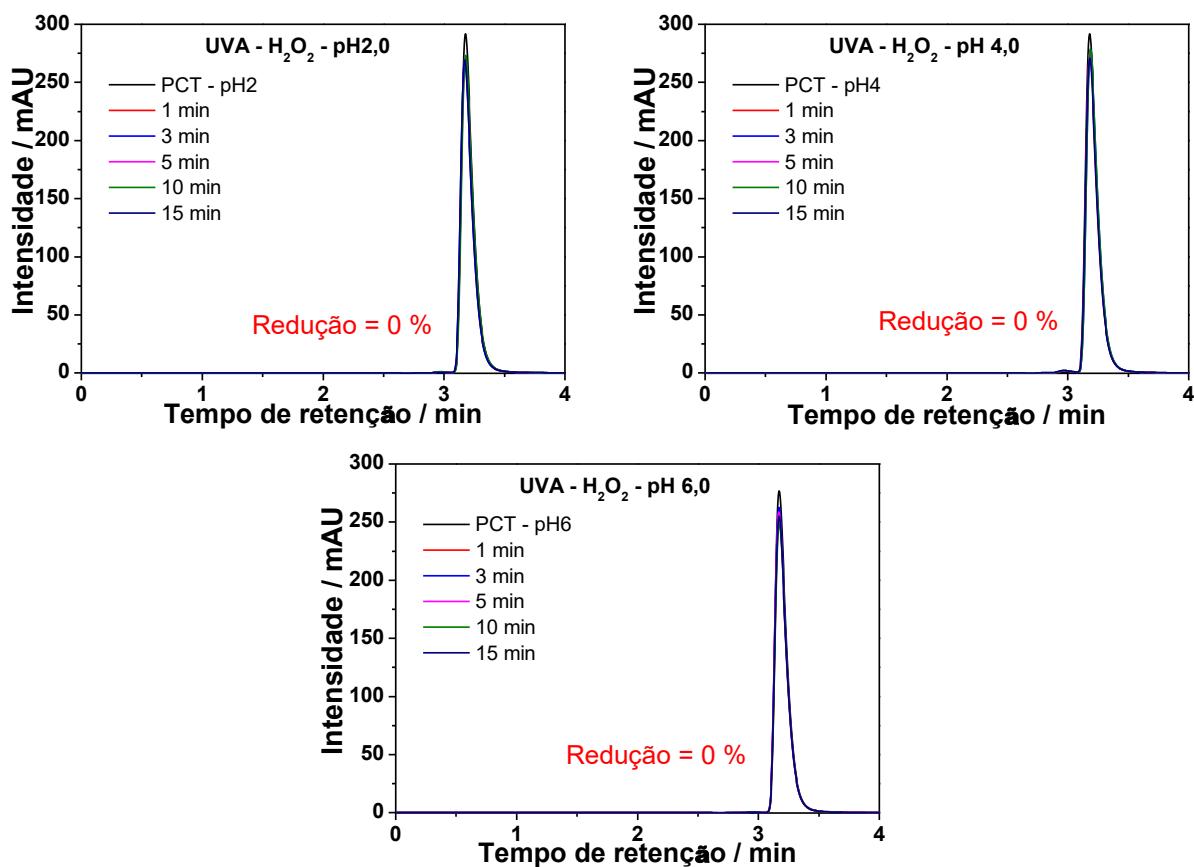


5.2.4. UVA/H₂O₂

A presença de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) no meio pode realizar a degradação por ser um dos oxidantes mais versáteis,⁴⁵ o qual é capaz de produzir radicais com capacidade de

degradar diversos compostos orgânicos, como o paracetamol.⁷² Sabe-se que para esse processo de degradação ocorrer a lâmpada utilizada deve emitir energia com comprimento de onda inferior a 400 nm, abrindo assim a possibilidade de fotólise das moléculas de H₂O₂.¹⁶⁷ Neste trabalho, a radiação utilizada foi a UVA (325-404 nm) durante os processos de fotocatálise heterogênea. A Figura 27 mostra que para todos os valores de pH estudados não ocorreu uma degradação efetiva do paracetamol.

Figura 27. Cromatogramas referentes a degradação UVA/H₂O₂ do paracetamol. Condições experimentais: PCT 20 mg L⁻¹, concentração de H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 25 mL, valores de pH estudados: 2,0; 4,0 e 6,0, lâmpada UVA de 25 W. Alíquotas retiradas e nos tempos de 0, 1, 3, 5, 10 e 15 minutos.



5.2.5. Planejamento Fatorial para degradação do paracetamol empregando o HCFZn

Para a construção dos planejamentos fatoriais foram variados a massa do photocatalisador (1, 3 e 5 mg) e o valor de pH do meio reacional (2,0, 4,0 e 6,0) para cada composto. O tempo de reação estipulado foi de 5 minutos, visando realizar um screening das melhores condições

de degradação. Com isso, os planejamentos podem indicar se a presença do óxido de grafeno ou dos nanotubos de carbono tem influência positiva no processo.

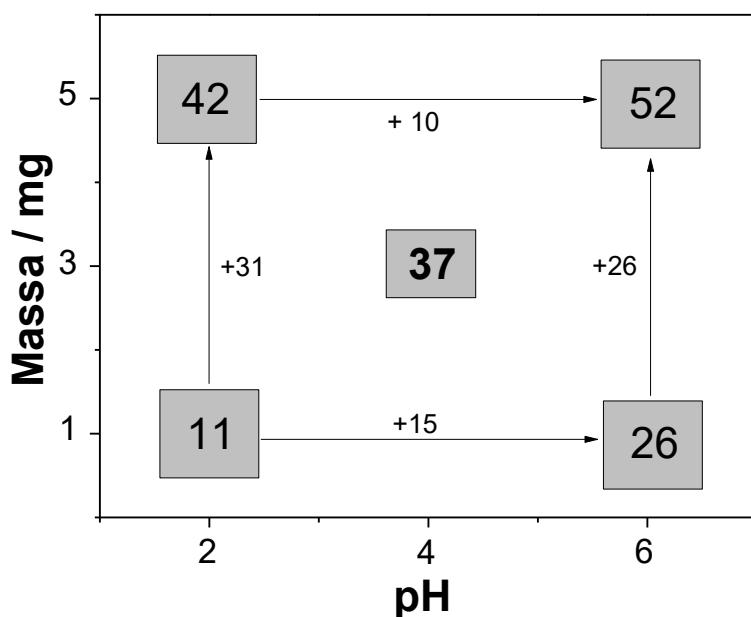
A Tabela 7 mostra que apenas 5 minutos de tratamento é suficiente para que seja observada uma tendência de degradação mais eficiente em pH 6 e massa de 5 mg do catalisador (52% de resposta). O ponto central foi realizado em triplicata, o que possibilitou o cálculo do desvio experimental.

Tabela 7. Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central em triplicata para o HCFZn (Paracetamol: 20 mg L⁻¹; Radiação UVA, volume: 25 mL e tempo de degradação: 5 minutos).

Variável	(-)	(0)	(+)
pH	2,0	4,0	6,0
Massa de HCFZn / mg	1	3	5
Experimento	Massa de HCFZn	pH	Resposta (%)
1	-	-	11
2	+	-	42
3	-	+	26
4	+	+	52
5	0	0	36
6	0	0	37
7	0	0	38

Para o HCFZn observa-se que com o aumento da massa e do valor de pH ocorre uma resposta melhor para a degradação do paracetamol. Este comportamento fica mais evidente quando os efeitos de primeira e segunda ordem são analisados na Figura 28. Um aumento mais expressivo da resposta ocorre na direção dos níveis inferiores (-1) para os níveis superiores (+1) para a massa de catalisador. Matematicamente este valor pode ser expresso como um aumento positivo de 31% em relação a massa do catalisador quando utilizamos pH= 2,0. Para o valor de pH 6,0 este aumento é de 26% quando variamos a massa de 1,0 mg para 5,0 mg.

Figura 28. Representação geométrica dos efeitos de interação entre as massas e os valores de pH avaliados no planejamento factorial 2² para o HCFZn.



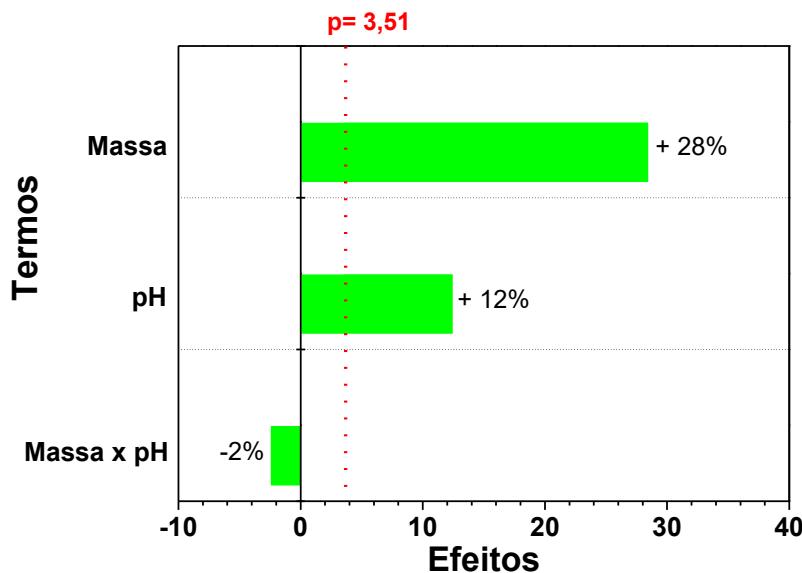
Os resultados obtidos pelo planejamento factorial 2² com ponto central em triplicata para o HCFZn podem ser representados pela Equação 27, onde R(%) no modelo estatístico representa a porcentagem de degradação do paracetamol, a constante é a média global, os coeficientes estão relacionados aos principais efeitos, e a interação dos fatores, x₁ e x₂ são a massa do catalisador e o pH, respectivamente.

$$R(\%) = 32,75 + 14,25x_1 + 6,25x_2 - 1,25x_1x_2$$

27

Esses resultados podem ser melhor visualizados analisando o gráfico de Pareto na Figura 29, que contém os resultados calculados para os efeitos, onde observa-se que a massa do catalisador apresenta maior influência no processo de degradação (+28%) seguido do valor de pH (+12%). Os resultados apontam que os efeitos principais são significativos, o efeito de interação não é significativo (hipótese nula é aceita), ou seja, se comportam como fatores independentes (pH e massa do catalisador), pois como apresentado na Figura 28, nota-se que para níveis superiores de pH, ocorre um aumento na degradação do paracetamol. O estudo dos efeitos demonstrou que dependendo das condições experimentais escolhidas, a degradação poderá ocorrer em qualquer valor de pH, mas que respostas mais efetivas serão obtidas em pH=6,0.

Figura 29. Gráfico de Pareto dos efeitos obtido através do planejamento fatorial 2^2 para o HCFZn.

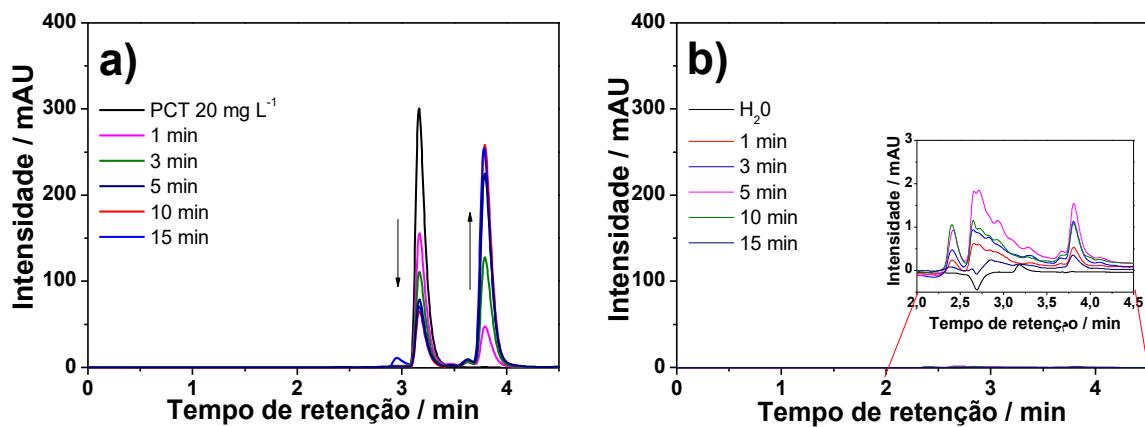


5.2.6. Adsorção do paracetamol empregando HCFZn

O estudo da adsorção do paracetamol no hexacianoferrato de zinco é importante no processo de degradação, pois a adsorção pode promover um contato maior do paracetamol com a superfície do catalisador, facilitando assim o processo de degradação, uma vez que os radicais e/ou buracos formados na superfície do catalisador promoverão a degradação com maior efetividade. Nesse estudo, a solução de paracetamol foi acondicionada sem a presença de luz e nas condições descritas na Figura 30.

Como observado na Figura 30-a, desde os tempos iniciais avaliados do processo de adsorção, ocorre uma diminuição do pico em 3,1 minutos, atribuído ao paracetamol, e o surgimento de outro pico em 3,9 minutos no comprimento de onda monitorado na CLAE (243 nm), indicando que pode estar acontecendo um processo de degradação do paracetamol, mesmo sem a presença de luz e do peróxido. À medida que o pico em 3,1 minutos diminui, surge outro pico em 3,9 minutos de retenção, o qual aumenta em intensidade consideravelmente até 15 minutos. O composto está ficando mais hidrofóbico. O surgimento do pico em 3,9 minutos também poderia estar relacionado com uma presença residual do catalisador ou um subproduto gerado a partir dele, porém, como mostra a Figura 30-b, quando esse mesmo estudo de adsorção foi realizado sem a presença do paracetamol não são observados picos de intensidade significativa nessa faixa de análise.

Figura 30. a) Processo de adsorção do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn, b) somente HCFZn em H_2O . Condições experimentais: PCT 20,0 mg L^{-1} , volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valores de pH 6,0 (pH natural do paracetamol), massa de HCFZn puro: 5,0 mg.

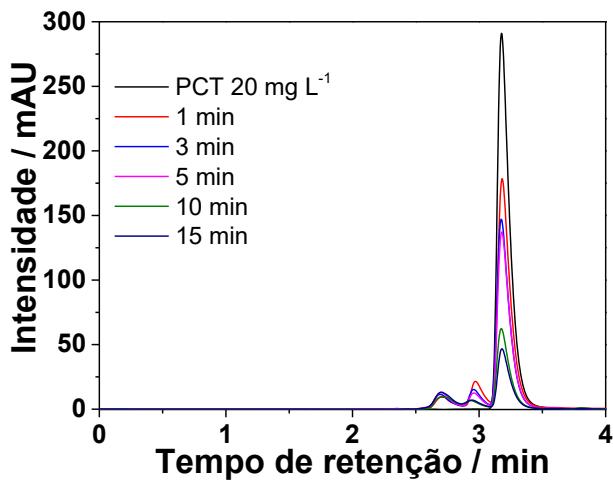


5.2.7. Cinética de degradação do paracetamol empregando HCFZn

A partir da escolha da melhor condição para a degradação do paracetamol (massa do catalisador de 5,0 mg e valor de pH=6,0, foi realizado o estudo da cinética de degradação. A Figura 31 mostra que o composto de HCFZn consegue promover a degradação do paracetamol já nos primeiros minutos de reação, com redução significativa da intensidade do pico (78 %) com apenas 15 minutos de tratamento. Esse resultado é bastante expressivo, tendo em vista que os outros métodos de tratamento relatados na introdução fazem uso de valores muito mais elevados de massa de catalisador e/ou fontes de radiação muito mais energéticas.

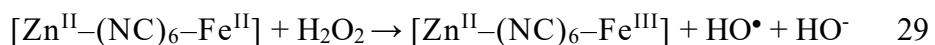
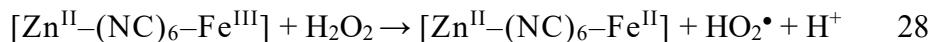
Diferentemente do que ocorreu no processo de adsorção, não é observado nenhum pico adicional no cromatograma, indicando que a presença do catalisador juntamente com a radiação e o peróxido de hidrogênio promovem uma degradação mais efetiva da molécula de paracetamol.

Figura 31. Cromatograma do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn puro. Condições experimentais: PCT 20,0 mg L⁻¹, H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valores de pH=6,0.

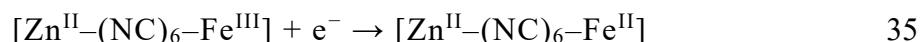


O mecanismo proposto para a degradação do paracetamol pode contemplar as reações abaixo, uma vez que o HCFZn pode se comportar tanto como fotocatalisador, quanto reagente tipo-Fenton, de acordo com as equações abaixo:¹²⁸

Reagente tipo-Fenton:



Fotocatalisador:



5.2.8. Planejamento Fatorial para degradação do paracetamol empregando HCFZn/OG

O composto de HCFZn/OG também foi avaliado através do planejamento factorial 2² com ponto central em triplicata (Tabela 8), com as mesmas condições experimentais utilizadas

no planejamento do HCFZn. Os resultados indicaram que a massa tem grande influência no aumento da degradação do paracetamol, pois com apenas 5 minutos de tratamento, utilizando 5,0 mg de HCFZn/OG e em pH 6,0, ocorreu uma degradação de 75% do fármaco. O valor da área superficial elevada, garante o uso de pequenas massas de catalisador, obtendo-se valores significativos de degradação.

Tabela 8. Planejamento Fatorial 2² com ponto central em triplicata para o HCFZn/OG (Paracetamol: 20,0 mg L⁻¹; Radiação UVA, volume: 25,0 mL e tempo de 5 minutos)

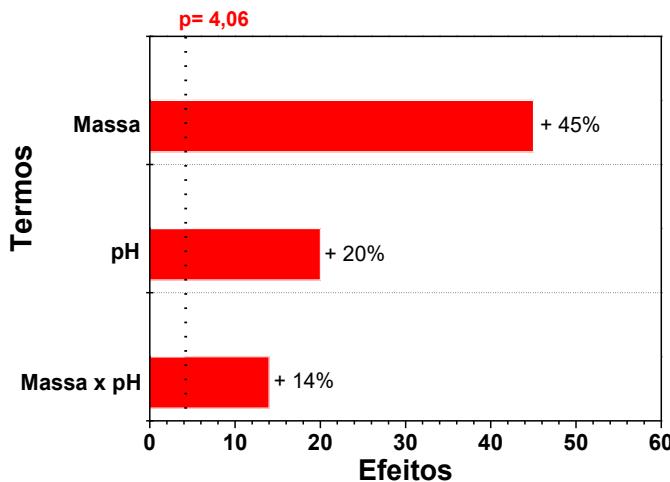
Variável	(-)	(0)	(+)
pH	2,0	4,0	6,0
Massa de HCFZn/OG / mg	1	3	5
Experimento	Massa de HCFZn/OG	pH	Resposta (%)
1	-	-	10
2	+	-	41
3	-	+	16
4	+	+	75
5	0	0	49
6	0	0	49
7	0	0	51

Analizando os resultados obtidos para os efeitos de primeira ordem no gráfico de Pareto da Figura 32, o aumento de 1,0 para 5,0 mg de massa do catalisador, aumenta em média 45% a taxa de degradação do paracetamol, comparado com o valor de pH, onde a taxa de degradação tem um aumento de 20%. Ou seja, os níveis superiores (+1), tanto para a massa quanto para o valor de pH apresentam as condições mais favoráveis para a degradação do paracetamol. Os cálculos envolvendo os efeitos de segunda ordem nos revelaram que a interação entre o valor de pH e a massa é estatisticamente significativa, pois quando se utilizam os níveis superiores para ambos (+1), a resposta aumenta consideravelmente.

Os fatores analisados para o catalisador HCFZn/OG, podem ser descritos pelo modelo estatístico representado pela equação 36, onde R(%) representa a porcentagem de degradação do paracetamol, a constante é a média global, os coeficientes estão relacionados aos principais efeitos e interação dos fatores, x₁ e x₂ são a massa do catalisador e o pH, respectivamente.

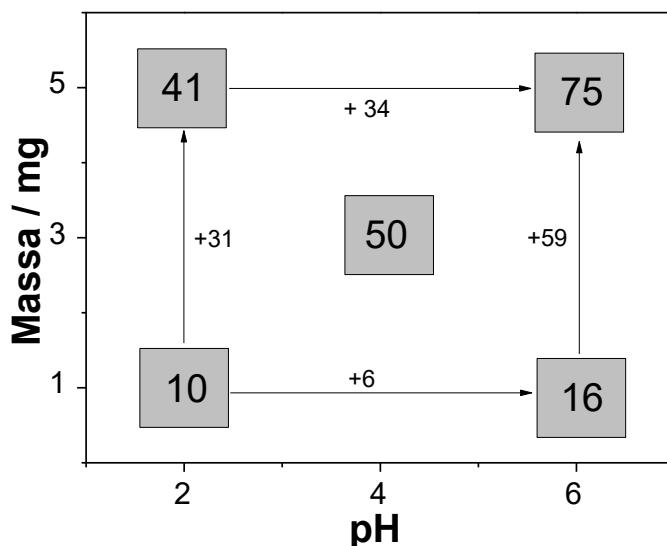
$$R(%) = 35,50 + 22,5x_1 + 10,0x_2 + 7,0x_1x_2$$

Figura 32. Gráfico de Pareto dos efeitos obtido através do planejamento fatorial 2^2 com ponto central em triplicata para o composto HCFZn/OG.



Esse comportamento fica mais evidente analisando-se o gráfico da Figura 33, pois ao se fixar o valor de pH em 2,0 e aumentar a massa do catalisador de 1 para 5 mg, a degradação aumenta em 31%, e quando se mantém o valor de pH em 6,0 e aumenta-se a massa de 1,0 para 5,0 mg, a resposta aumenta 59%. Esse resultado mostra a importância de utilizar o planejamento factorial, que avalia a interação entre a massa e o valor do pH, pois com poucos experimentos pôde-se explorar uma faixa de pH entre 2,0 e 6,0 e massa de HCFZn/OG entre 1,0 e 5,0 mg.

Figura 33. Gráfico para a representação geométrica dos efeitos de interação entre as massas e os valores de pH avaliados no planejamento fatorial $2^2 + 1$ ponto central para o catalisador HCFZn/OG.

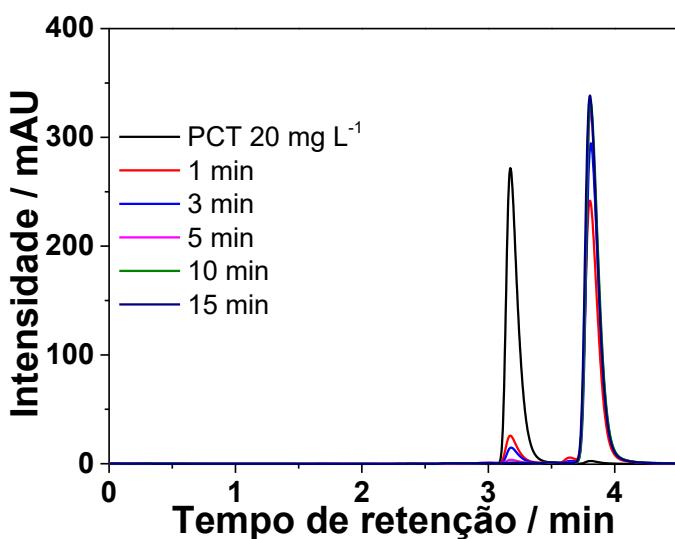


5.2.9. Adsorção do paracetamol empregando HCFZn/OG

A adsorção do paracetamol no nanocompósito HCFZn/OG foi avaliada utilizando as melhores condições de valor de pH (6,0) e massa de catalisador (5 mg) obtidas por meio do planejamento fatorial. Da mesma maneira que para o HCFZn, o processo de adsorção utilizando o nanocompósito resultou na diminuição do pico em menor tempo de retenção atribuído ao paracetamol e surgimento de um pico em 3,9 minutos, todavia, esse processo ocorre de maneira muita mais rápida, indicando uma maior eficiência de adsorção, e possível degradação, quando na presença do óxido de grafeno.

A literatura relata que devido à alta área superficial e a estrutura porosa, materiais carbonáceos apresentam uma alta capacidade de adsorção, e por essa razão têm sido empregados como adsorventes de compostos orgânicos poluentes.¹⁶⁸ Grupos funcionais presentes na superfície do grafeno e a presença de efeitos de borda (defeitos) podem facilitar as interações específicas adsorvente-adsorvato, sejam elas do tipo π - π “stacking”, eletrostáticas, de Van der Waals ou ligações de hidrogênio. Essa alta adsorção do material quando da presença do OG através da presença de efeitos de borda, pode ser considerada como o efeito principal, tendo em vista a grande presença de defeitos na nanoestrutura de carbono utilizada nesse trabalho, como atestado nos estudos envolvendo espectroscopia Raman (Figura 34).

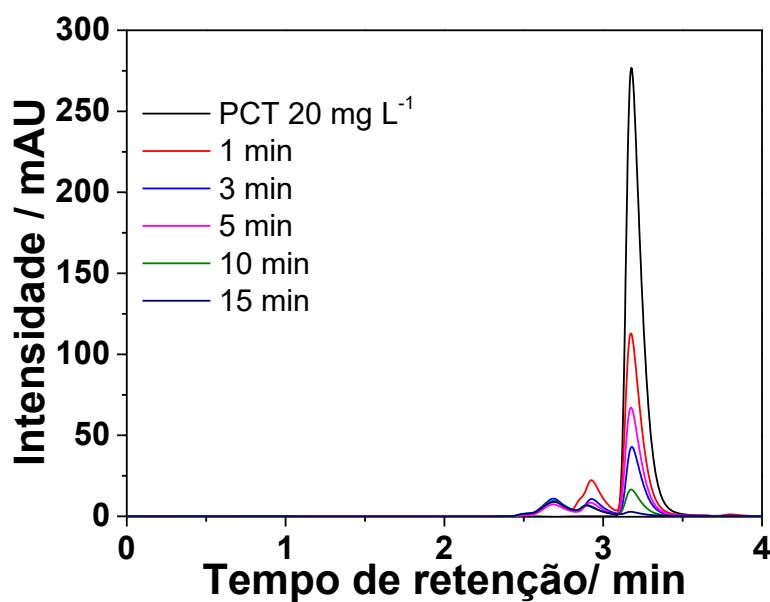
Figura 34. Processo de adsorção do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn/OG. Condições experimentais: PCT 20,0 mg L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valores de pH=6,0, massa de HCFZn/OG: 5,0 mg.



5.2.10. Cinética de degradação do paracetamol empregando HCFZn/OG

A partir da escolha da melhor condição para a degradação do paracetamol obtida no planejamento fatorial ($\text{pH}=6$ e massa de 5 mg), foi realizada a cinética de degradação utilizando o nanocompósito HCFZn/OG (Figura 35). Ao contrário do que foi observado na adsorção, nenhum pico foi detectado em maior tempo de retenção por CLAE. Surgem dois picos de degradação do paracetamol em 2,7 e em 2,9 minutos de retenção. O catalisador HCFZn/OG consegue promover a degradação do paracetamol de maneira muito eficiente, conforme pode-se observar, o cromatograma é completamente modificado com apenas 15 minutos de tratamento, atingindo aproximadamente 98% de degradação. A literatura mostra que materiais a base de grafeno podem incrementar o processo de degradação devido à uma maior eficiência de absorção da luz, com consequente prevenção de recombinação elétron/buraco.¹⁶⁹

Figura 35. Cromatograma da cinética de degradação do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn/OG. Condições experimentais: PCT 20 mg L^{-1} , H_2O_2 : $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, volume da solução no reator fotoquímico: 25 mL, valor de pH 6,0 (pH natural do paracetamol), massa de HCFZn/OG: 5,0 mg.



5.2.11. Planejamento Fatorial para degradação do paracetamol empregando HCFZn/NTC

O composto HCFZn/NTC também foi utilizado como catalisador através do

planejamento fatorial 2^2 com ponto central em triplicata (Tabela 9), utilizando as mesmas condições experimentais dos compostos anteriores. A modificação do HCFZn com os nanotubos de carbono promoveu uma degradação eficiente do paracetamol no tempo monitorado, sendo que com apenas 5 minutos de tratamento, utilizando 5,0 mg de HCFZn/NTC e com valor de pH 6,0, ocorreu a degradação de 90% do paracetamol.

O ponto central confirma a tendência de utilizar os níveis superiores (+1) tanto para a massa de HCFZn/NTC quanto para o valor de pH, obtendo-se assim as condições ideais para a degradação do paracetamol.

Tabela 9. Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central em triplicata para o HCFZn/NTC (Paracetamol: 20,0 mg L⁻¹; H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹, Radiação UVA, volume: 25 mL e tempo de degradação: 5 min)

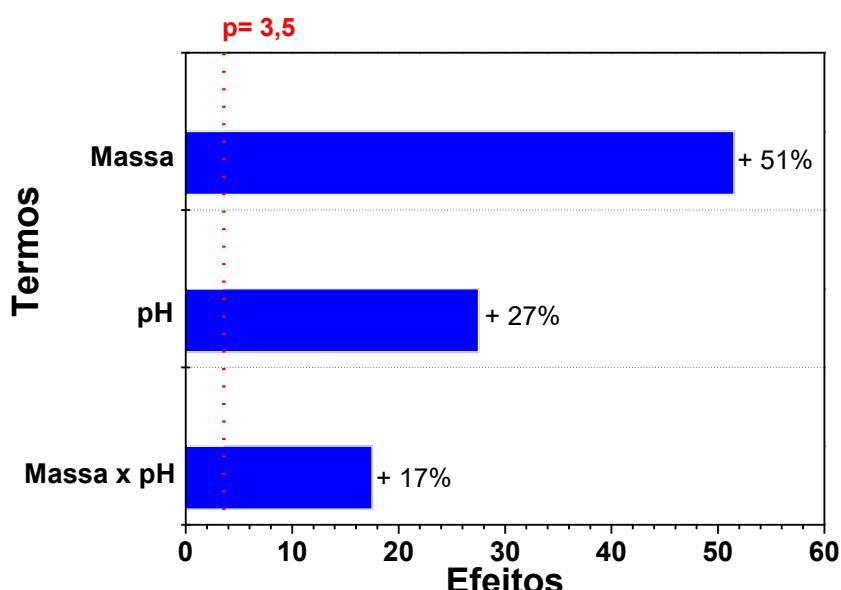
Variável	(-)	(0)	(+)
pH	2,0	4,0	6,0
Massa HCFZn/NTC / mg	1	3	5
Experimento	Massa de HCFZn/NTC	pH	Resposta (%)
1	-	-	11
2	+	-	45
3	-	+	21
4	+	+	90
5	0	0	60
6	0	0	61
7	0	0	62

Quando os efeitos principais são analisados através do gráfico de Pareto (Figura 36), o aumento da taxa de degradação em 51%, em média, é observado quando se aumenta a massa do catalisador de 1 (-1) para 5 (+1) mg (Figura 35). Ocorre, em média, um aumento de 27,5% da taxa de degradação do paracetamol quando o valor de pH aumenta de 2 (-1) para 6 (+1), ou seja, os níveis superiores (+1), tanto para a massa quanto para o valor de pH, apresentam as condições mais favoráveis para a degradação do paracetamol. Os cálculos envolvendo os efeitos de segunda ordem mostram que a interação entre o valor de pH e a massa é estatisticamente significativa (+17,5%), pois quando se utilizam os níveis superiores para ambos (+1), a resposta aumenta consideravelmente, atingindo consideráveis 90% de degradação em apenas 5 minutos de tratamento.

O modelo estatístico obtido para a degradação do paracetamol com HCFZn/NTC, pode ser descrito pela equação 37, onde R(%) representa a porcentagem de degradação do paracetamol, a constante é a média global, os coeficientes estão relacionados aos principais efeitos e interação dos fatores, x_1 e x_2 são a massa do catalisador e o pH, respectivamente.

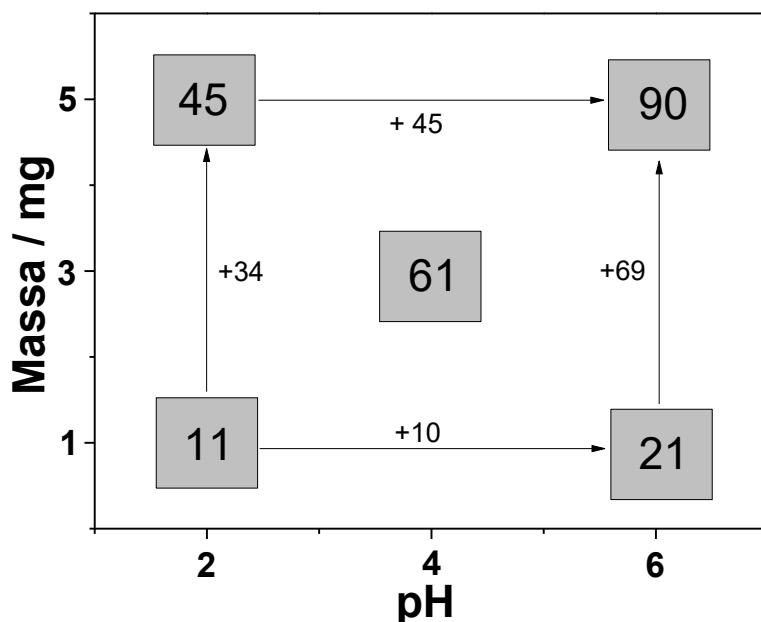
$$R(\%) = 41,75 + 25,75x_1 + 13,75x_2 + 8,75x_1x_2 \quad 37$$

Figura 36. Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores massa e pH na degradação do fármaco paracetamol obtidos através do planejamento fatorial 2^2 empregando o composto HCFZn/NTC.



O gráfico da representação geométrica desses dados (Figura 37) permite visualizar os fatores nos níveis estudados: quando fixa-se o valor de pH em 2,0 e aumenta-se a massa do catalisador de 1,0 para 5,0 mg a degradação aumenta 34%, e quando mantém-se o valor de pH próximo de 6,0 e aumenta-se a massa de 1,0 para 5,0 mg, a resposta aumenta 69%. Através de replicatas autênticas do ponto central, foi possível estimar o desvio entre as medidas experimentais e observar que com 3,0 mg de catalisador a degradação aumentou em relação a apenas 1,0 mg, e que o pH tem grande influência no estudo, com degradação superior quando utilizada a massa de 5,0 mg em pH 2,0.

Figura 37. Gráfico para a representação geométrica dos efeitos de interação entre as massas e os valores de pH avaliados no planejamento fatorial 2² para o HCFZn/NTC.

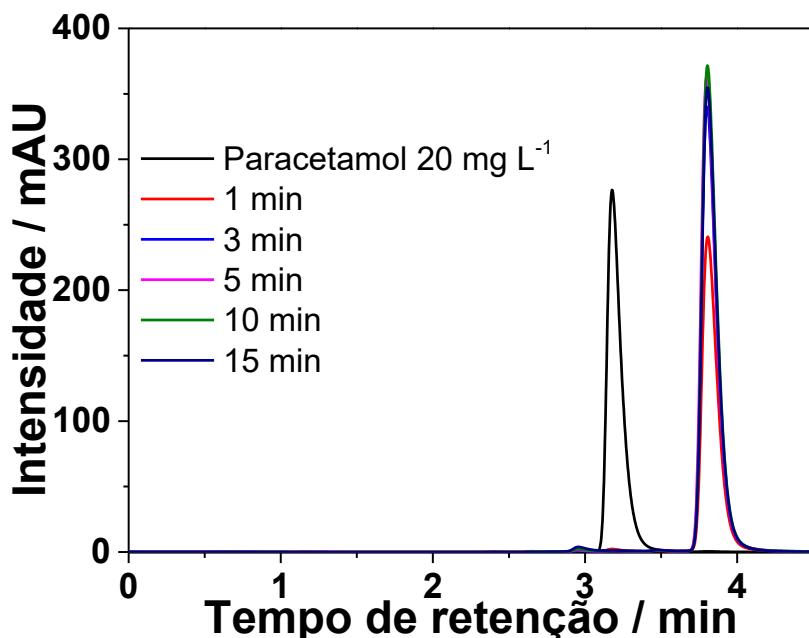


5.2.12. Adsorção do paracetamol empregando HCFZn/NTC

Ao analisar por CLAE as alíquotas retiradas durante o processo de adsorção, observou-se a presença de um pico intenso em 4,0 minutos (Figura 38), como foi observado para o catalisador modificado com óxido de grafeno, porém de maneira mais rápida. Mesmo sem a presença da radiação, o composto HCFZn/NTC pode estar agindo como catalisador uma vez que rapidamente o pico em 3,1 minutos não é mais observado. Os resultados relacionados ao processo de adsorção para os nanocompósitos HCFZn/OG e HCFZn/NTC não se mostram consoantes com os dados de área superficial obtidos por BET, que mostraram uma diminuição da área quando da presença dos materiais a base de carbono. Esse resultado pode indicar que o processo de adsorção do paracetamol nos nanocompósitos ocorre por via química (devido ao alto valor da área superficial indicando uma maior disponibilidade de sítios de interação dos materiais carbonáceos, acelerando o processo de transferência de elétrons), em detrimento à um processo puramente físico.

Os resultados indicam que tanto os nanotubos de carbono, quanto o óxido de grafeno atuam no processo de adsorção de uma forma complementar ao HCFZn, com sítios próprios e interações específicas com o fármaco paracetamol.

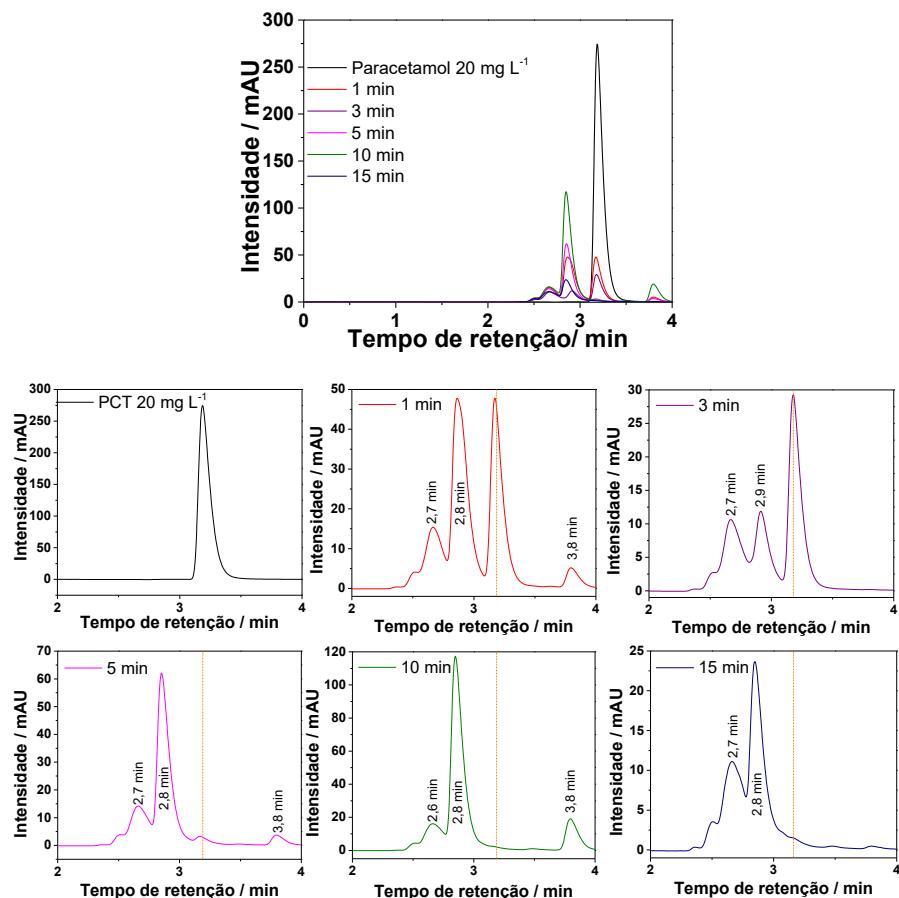
Figura 38. Cromatograma do processo de adsorção do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn/NTC. Condições experimentais: PCT 20,0 mg L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valor de pH 6,0 (pH natural do paracetamol), massa de HCFZn/NTC: 5,0 mg.



5.2.13. Cinética de degradação do paracetamol empregando HCFZn/NTC

As melhores condições obtidas pelo planejamento fatorial (pH=6 e massa de 5 mg) foram utilizadas para realizar a cinética de degradação do paracetamol fazendo uso do nanocompósito HCFZn/NTC. Os cromatogramas mostrados na Figura 39 revelam que em poucos minutos o pico referente ao paracetamol tem sua intensidade diminuída significativamente, surgindo 3 novos picos em 2,7, 2,8 min e 3,8 min de retenção, após 1 minuto de início do estudo de degradação. A intensidade do pico monitorado em 3,1 minutos, referente ao paracetamol fica abaixo do limite de quantificação com apenas 5 minutos de tratamento. Nota-se também que esse catalisador apresentou maior número de intermediários detectáveis no comprimento de onda monitorado por CLAE (243 nm), com relação ao HCFZn puro e ao HCFZn/OG.

Figura 39. Cromatogramas da degradação do paracetamol utilizando o catalisador HCFZn/NTC. Condições experimentais: PCT 20,0 mg L⁻¹, H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 2,05 mL, valor de pH da solução: 6,0, massa de HCFZn/NTC: 5,0 mg.



A grande eficiência do nanocompósito HCFZn/NTC no processo de degradação pode estar relacionada com uma diminuição do potencial de oxidação do paracetamol e consequente maior interação dos nanotubos de carbono com a molécula, aumentando a taxa de transferência eletrônica na superfície dos NTCs, facilitando assim a remoção do elétron do HOMO do paracetamol.¹⁷⁰

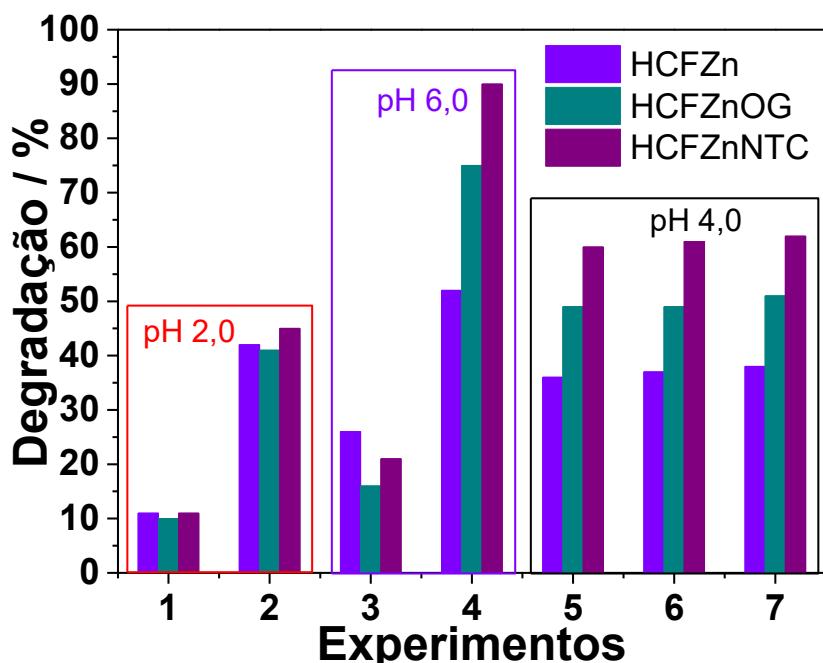
Os produtos de degradação do paracetamol após 10 minutos de exposição indicam uma redução significativa do composto.

5.2.14. Resumo sobre a degradação do paracetamol utilizando como catalisadores HCFZn, HCFZn/OG e o HCFZn/NTC.

Os resultados obtidos mostraram que todos os catalisadores foram eficientes na

degradação do paracetamol. Os planejamentos fatoriais realizados permitiram explorar a faixa de pH mais estável para os compostos de hexacianoferrato, obtendo a melhor condição para o tratamento photocatalítico. A Figura 40 mostra a comparação entre os diferentes materiais com respeito a porcentagem de degradação.

Figura 40. Efeito da massa dos photocatalisadores (HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC) e do pH da solução. Condições experimentais: PCT 20,0 mg L⁻¹, H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valor de pH da solução: 2,0; 4,0 e 6,0, massa dos catalisadores: 1,0; 3,0 e 5,0 mg. Tempo 5 minutos.



A Tabela 10 mostra que a modificação do HCFZn com os materiais carbonáceos foi importante para promover a degradação do paracetamol de forma mais eficaz. Essa maior eficiência proporcionada pela presença dos nanotubos de carbono e do óxido de grafeno pode estar relacionada com um aumento da taxa de transferência eletrônica, com consequente favorecimento do processo redox e maior eficiência na separação dos pares elétron/buraco. Adicionalmente, os anéis aromáticos com elétrons π deslocalizados presentes nos materiais de carbono podem adsorver moléculas como O₂, H₂O e o paracetamol, aumentando a atividade catalítica.¹⁷¹⁻¹⁷⁵

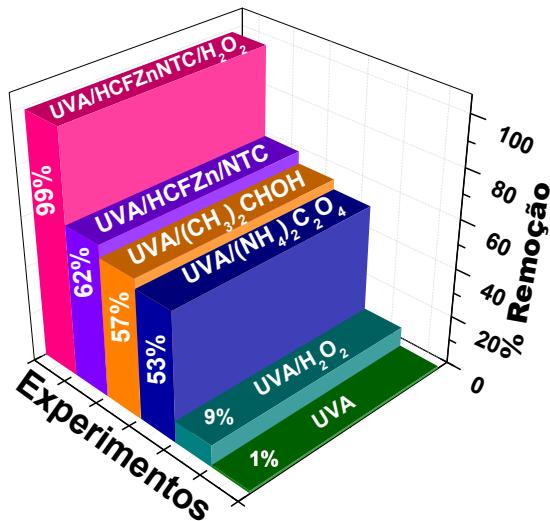
Tabela 10. Porcentagem de degradação obtida para o HCFZn, HCFZn/OG e para o HCFZn/NTC (5,0 mg), em pH=6,0.

Compósito	Concentração final	Porcentagem de degradação (5min)
HCFZn	4,3 mg L⁻¹	78
HCFZn/OG	^a 0,23 mg L⁻¹	98
HCFZn/NTC	^a 0,14 mg L⁻¹	99

^aabaixo do LQ (limite de quantificação – LQ=0,468 mg L⁻¹).

Com o intuito de verificar a via de degradação, experimentos foram conduzidos com oxalato de amônio para a captura do buraco (h^+) e a presença de álcool isopropílico para a captura do radical hidroxila (HO^\cdot), com os dados apresentados na Figura 41.

Figura 41. Degradação do paracetamol por diferentes processos. Condições experimentais: PCT 20,0 mg L⁻¹, H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹, Isopropanol: 1,0 mmol L⁻¹, Oxalato de amônio: 1,0 mmol L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valor de pH da solução: 6,0, massa do catalisador: 5,0 mg. Alíquota retiradas no tempo de 15 minutos.

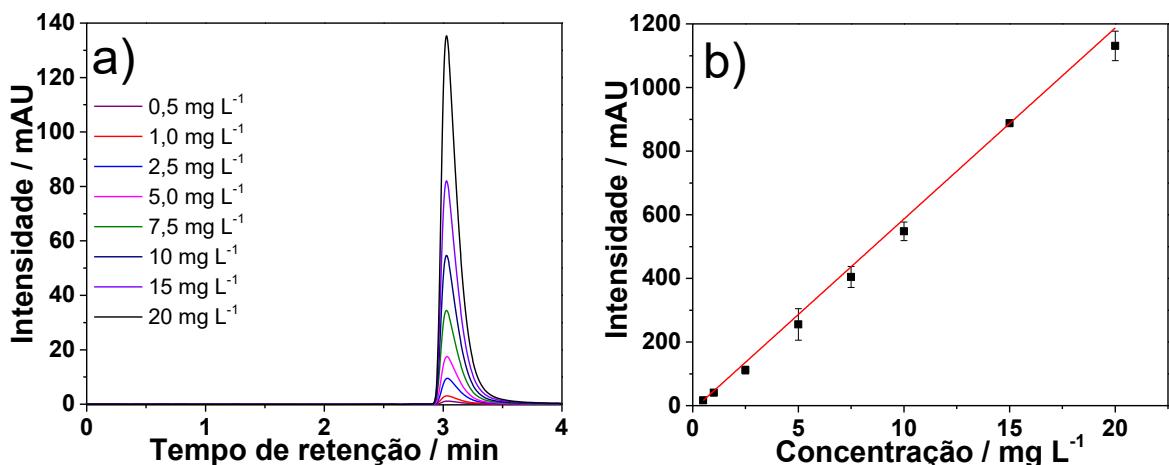


Os experimentos revelaram que ambas as espécies h^+ e HO^\cdot desempenham um papel importante no processo de degradação, pois quando os reagentes inibidores dessas espécies são adicionados, ocorre uma diminuição da degradação do paracetamol, utilizando o HCFZN/NTC, da ordem de 46 e 42%, respectivamente (Figura 41). Outro experimento controle realizado fez o uso somente de H₂O₂ e radiação UVA, sem a presença do catalisador, condição essa que não é eficaz para a degradação do PCT em 15 minutos de tratamento, com apenas 9% de eficácia.

5.3. Aplicação dos materiais como fotocatalisadores na degradação da ranitidina

Assim como nos estudos envolvendo o paracetamol, os experimentos iniciais foram conduzidos com o intuito de estudar o comportamento da ranitidina em solução e os parâmetros relevantes no processo de degradação. Na Figura 42, estão apresentados os cromatogramas e a curva analítica da ranitidina realizada em pH= 6,0 na faixa de 0,5 a 20 mg L⁻¹. Os dados obtidos da curva analítica revelaram um coeficiente de correlação linear de 0,9999, e valores de limite de detecção e quantificação de 0,066 e 0,197 mg L⁻¹, respectivamente, indicando um adequado ajuste ao modelo linear.

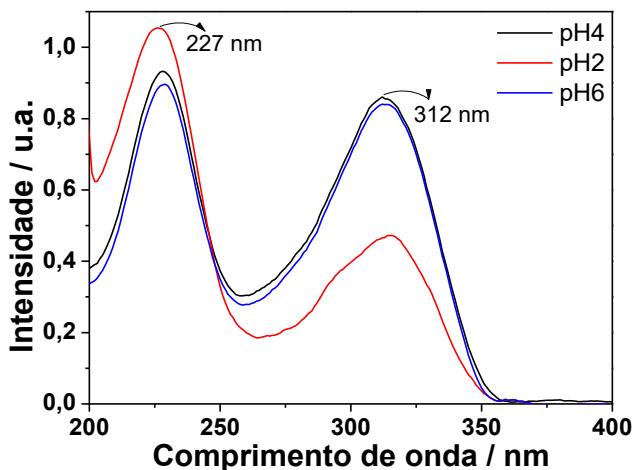
Figura 42. a) Cromatogramas e b) curva analítica em pH= 6,0 da ranitidina nas diferentes concentrações.



Na Figura 43 são apresentados os espectros de UV-Vis da ranitidina nos valores de pH 2,0; 4,0 e 6,0. Podemos observar as duas bandas características do composto, sendo uma em 312 nm atribuída ao grupo nitroetenodiamina e outra centrada em 227 nm, referente ao grupo furanil.²⁷ Nota-se que a banda em 312 nm sofre uma diminuição de intensidade e efeito batocrômico em pH= 2,0 o que está relacionado com a modificação por protonação do cromóforo conjugado 2-nitroetenodiamina, enquanto a banda em 227 nm aumenta de intensidade.^{176,177}

O carbânion estabilizado por ressonância presente na ranitidina permite o equilíbrio ácido-base com o valor de pKa= 2,7 , ou seja, quando o valor de pH é maior que o pKa predomina a espécie aniônica na solução e quando o pH é menor que o valor de pKa, a espécie neutra é predominante, onde o grupo nitro se encontra disponível para a redução.^{177,178}

Figura 43. Espectros UV-Vis para a ranitidina em pH 2,0, pH 4,0 e em pH 6,0.



5.3.1. Fotólise

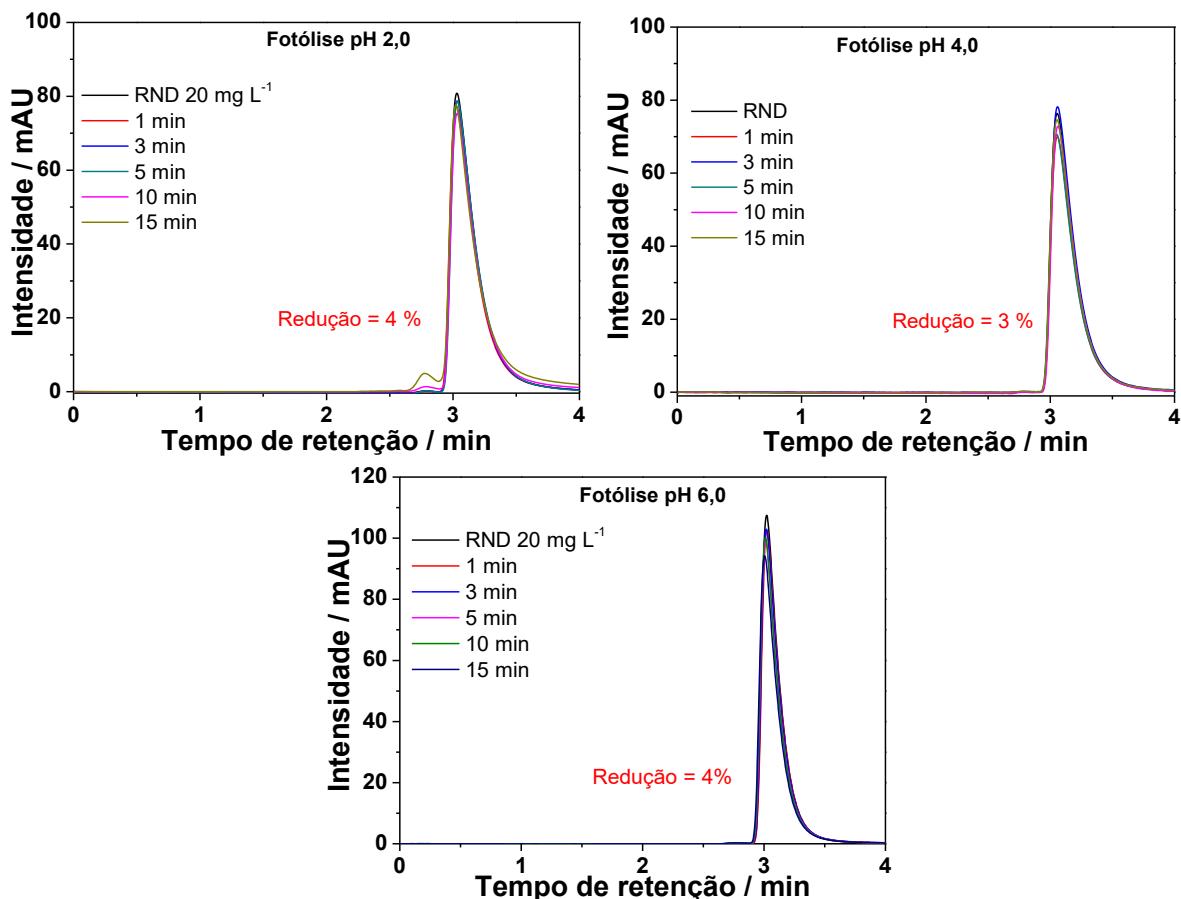
A influência da radiação UVC foi investigada por Rivas e colaboradores, onde uma lâmpada de baixa pressão de mercúrio de 15 W irradiou uma solução de ranitidina (10^{-4} mol L⁻¹) durante 60 minutos, demonstrando sua alta foto-reatividade, com degradação de praticamente 100% do composto.¹⁷⁹ A fotólise da ranitidina pode levar a formação de subprodutos persistentes com toxicidade elevada a serem dispostos no meio ambiente.³⁰

Durante a irradiação UV, poluentes orgânicos são propensos a sofrer reações de foto-hidrólise, foto-eliminação, foto-oxidação e fotorredução.¹⁸⁰ Durante esse processo, a ranitidina em seu estado excitado torna-se susceptível à rápida transformação química pela quebra das ligações C-S e C-N.³⁵

Durante os processos oxidativos, compostos contendo nitrogênio podem gerar íons amônio e nitrato.¹⁸¹ A liberação direta de nitrogênio como amônia geralmente resulta na formação de íons amônio, enquanto a liberação do grupo nitro leva à formação de íons nitrito, que são geralmente oxidados para formar íons nitrato.¹⁸² Grupos nitro também podem ser convertidos em íons nitrato.³⁵

A influência da radiação no processo de degradação da ranitidina foi estudada neste trabalho expondo uma solução com concentração de 20,0 mg L⁻¹ durante 15 minutos usando uma lâmpada UVA de 25 W, em pH= 6,0. As alíquotas foram coletadas em tempos pré-estabelecidos e submetidos à análise por CLAE (Figura 44). Os dados analisados a partir dos cromatogramas demonstraram que a ranitidina é pouco degradada durante os 15 minutos de exposição à radiação UVA (aproximadamente 4%).

Figura 44. Cromatograma referente a fotólise da ranitidina. Condições experimentais: RND: 20,0 mg L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valor de pH: 6,0, lâmpada de luz negra de 25 W. Alíquotas retiradas nos tempos de 0, 1, 3, 5, 10 e 15 minutos.

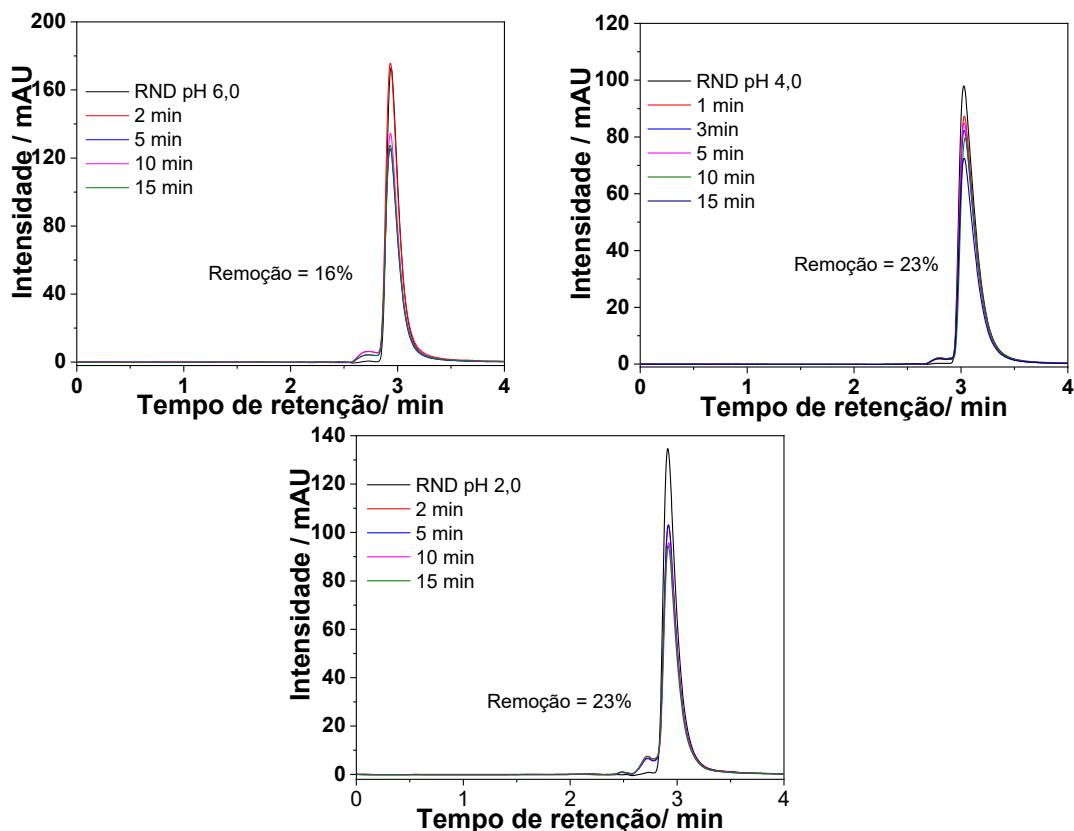


5.3.2. Sistema UVA/H₂O₂

A presença de peróxido de hidrogênio pode realizar a degradação da ranitidina, por ser um dos oxidantes mais utilizados nesses processos,⁴⁵ produzindo radicais capazes de degradar diversos compostos orgânicos. Sabe-se que para isso, a lâmpada utilizada deve emitir energia com comprimento de onda inferior a 400 nm que são capazes de fotolizar as moléculas de H₂O₂.¹⁶⁷

A Figura 45 reúne os cromatogramas para a degradação da ranitidina, nos valores de pH 2,0, 4,0 e 6,0. Neste sistema, os experimentos apresentaram valores similares de degradação: 16% para o valor de pH 6,0 e 23% para os valores de pH 2,0 e 4,0.

Figura 45. Cromatogramas obtidos após a aplicação do sistema UVA/H₂O₂ para a ranitidina em diferentes valores de pH. Condições experimentais: RND: 20,0 mg L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, lâmpada de luz negra de 25 W. Alíquotas retiradas nos tempos de 0, 1, 3, 5, 10 e 15 minutos.

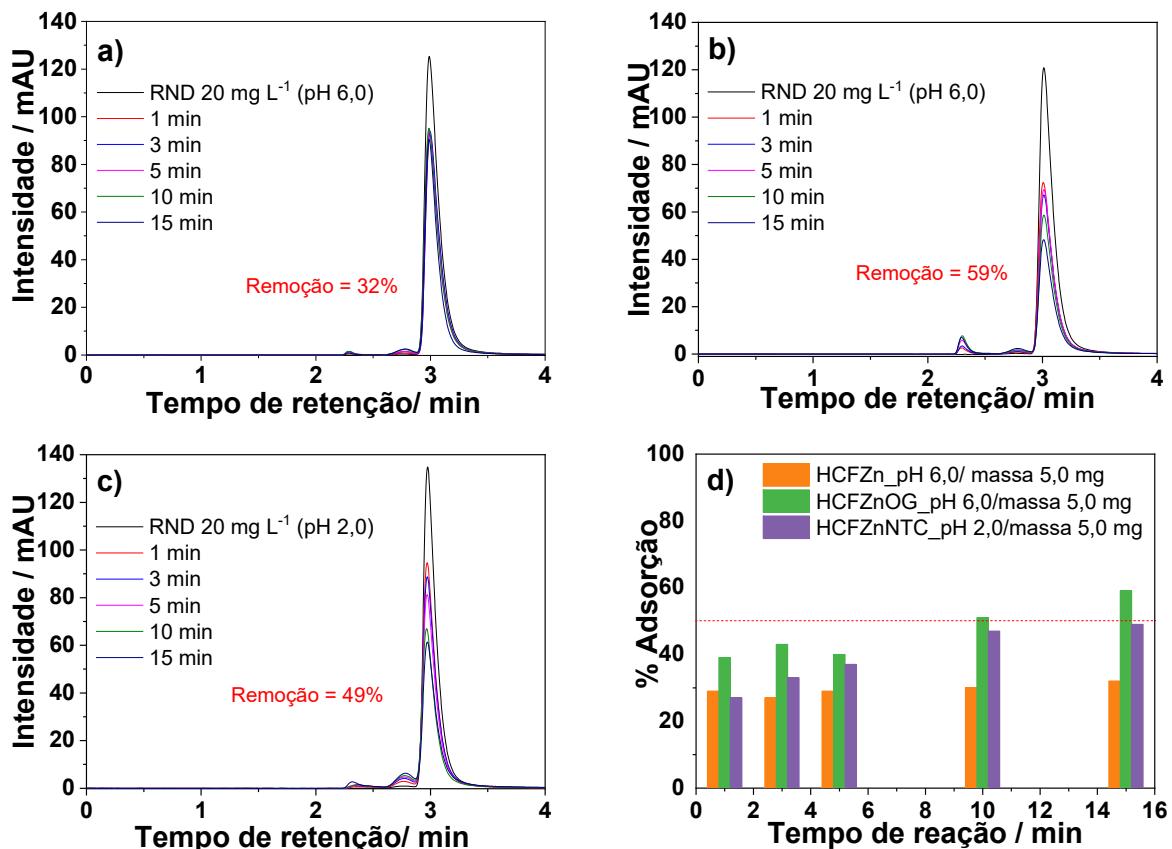


5.3.3. Adsorção da ranitidina empregando HCFZn puro, HCFZn/OG e HCFZn/NTC

Estudos conduzidos por Das e colaboradores demonstraram que o óxido de grafeno pode ser usado como um excelente adsorvente, removendo 99% de uma solução de 10 mg L⁻¹ de ranitidina em 1 hora de tratamento.³⁰

Como pode-se observar na Figura 46, o nanocompósito HCFZn/OG obteve os melhores resultados de adsorção, com 59% de remoção em apenas 15 minutos. O composto que apresentou menor adsorção foi o HCFZn puro, cerca de 32% e o HCFZn/NTC apresentou 49% de adsorção. Esses resultados evidenciam que a presença de materiais carbonáceos aumenta a capacidade de adsorção do material, como discutido anteriormente na degradação do paracetamol. São observados produtos de degradação da RND com pouca intensidade em tempos de retenção inferior ao tempo de retenção da ranitidina.

Figura 46. Cromatogramas do processo de adsorção da ranitidina utilizando os catalisadores a) HCFZn puro, b) HCFZn/OG, c) HCFZn/NTC e d) gráfico comparativo entre os catalisadores com a porcentagem de adsorção. Condições experimentais: RND 20,0 mg L⁻¹, massa do catalisador: 5,0 mg, volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL. Alíquotas retiradas nos tempos de 1, 3, 5, 10 e 15 minutos e filtradas em membrana de nylon de 0,22 µm.



5.3.4. Planejamento Fatorial para degradação da ranitidina empregando HCFZn

A partir de dados prévios da literatura optou-se por valores de pH 2,0; 4,0 e 6,0 para serem explorados no planejamento fatorial. A concentração de 20,0 mg L⁻¹ de ranitidina foi a mais adequada para avaliar os efeitos destes parâmetros, com um tempo relativamente curto de estudo.

A Tabela 11 reúne as respostas de degradação para os parâmetros escolhidos nos diversos níveis estudados. Para o primeiro experimento da Tabela 11 observa-se que os níveis inferiores (-1) para ambos os fatores, levaram a pior resposta para a degradação da ranitidina, aproximadamente 15%. Para os níveis superiores (+1) observa-se um aumento na resposta, degradando 78% da ranitidina. A interação dos parâmetros em ambos os níveis, experimentos 2 e 3, revelam um aumento na resposta, respectivamente cerca de 66 e 44% de degradação da ranitidina. Os experimentos de 5 a 7 referentes ao ponto central, evidenciam a tendência de

utilizar a maior massa de catalisador, com degradação média de 66%, apresentando um desvio experimental de 3,5%.

Tabela 11. Planejamento Fatorial 2² com ponto central em triplicata para o HCFZn.

Condições: Ranitidina: 20,0 mg L⁻¹; Radiação UVA, H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹, volume: 25,0 mL e tempo de degradação: 10 minutos.

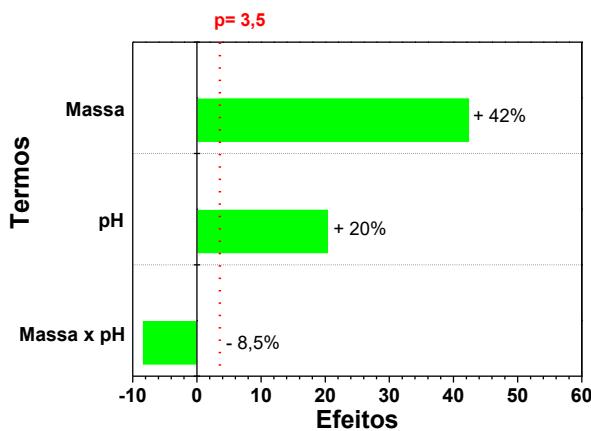
Variável	(-)	(0)	(+)
pH	2,0	4,0	6,0
Massa de HCFZn / mg	1	3	5
Experimento	Massa de HCFZn	pH	Resposta (%)
1	-	-	15
2	+	-	66
3	-	+	44
4	+	+	78
5	0	0	67
6	0	0	66
7	0	0	65

Quando avaliamos os parâmetros estudados através dos cálculos dos efeitos principais, estes se mostram positivos para ambos, a massa do catalisador e valor de pH. A massa tem um efeito mais significativo na degradação, com um aumento na degradação de aproximadamente 42 % e o valor de pH apresenta aumento de 20 %, quando sai do nível inferior para o nível superior dos fatores como demonstrado no gráfico de Pareto (Figura 47). Porém, quando avalia-se o efeito de interação, observa-se uma redução de 15 % na resposta. Portanto, a maior massa deve ser utilizada para obter-se uma melhor resposta no processo de degradação. Existe um efeito de interação significativo entre a massa e o pH, quando os fatores estão no mesmo nível (++) ou (--) as respostas tendem a ser menor que quando estão em níveis diferentes (-+)(+-).

O modelo estatístico obtido para a degradação ranitidina com HCFZn, pode ser descrito pela equação 38, onde R(%) representa a porcentagem de degradação da ranitidina, a constante é a média global, os coeficientes estão relacionados aos principais efeitos e interação dos fatores, x₁ e x₂ são a massa do catalisador e o pH, respectivamente.

$$R(%) = 50,75 + 21,25x_1 + 10,25x_2 - 4,25x_1x_2 \quad 38$$

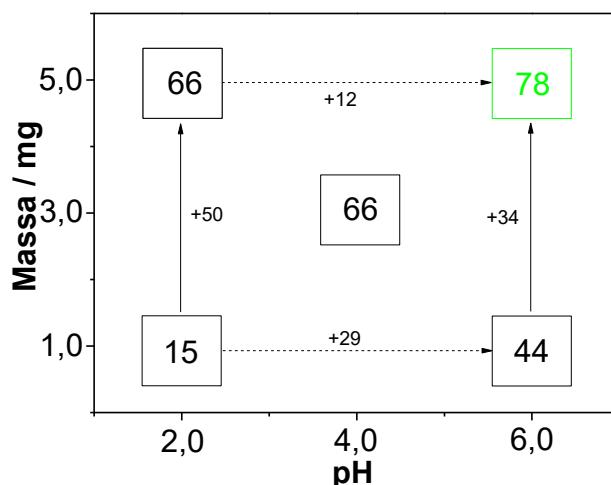
Figura 47. Resultados dos efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 empregando o composto HCFZn.



Através do gráfico de representação geométrica (Figura 48), fica mais claro analisar os dados expressos matematicamente acima. Quando se fixa o valor do pH em 2,0 e aumenta-se a massa de 1,0 para 5,0 mg, a resposta aumenta em 50%. Um aumento de 34%, também ocorre quando fixamos o valor de pH em 6,0 e variamos a massa de 1,0 para 5,0 mg.

Fixando a quantidade de massa em 1,0 mg e variando o valor de pH do nível inferior (- 1) para o nível superior (+2), a resposta aumenta em 29 %. Para a massa de 5,0 mg o aumento é de 12%. Por isso, o resultado obtido para a interação é negativo, e com isso a escolha do nível superior para a massa (5,0 mg), faz o aumento na resposta não ser tão expressivo quando o valor do pH vai do nível inferior para o nível superior (aumento de 12%), quando comparado com o aumento que ocorre com a variação da massa do catalisador (aumento de 50%).

Figura 48. Representação geométrica dos efeitos de interação entre as massas e os valores de pH avaliados no planejamento fatorial 2^2 para o HCFZn.

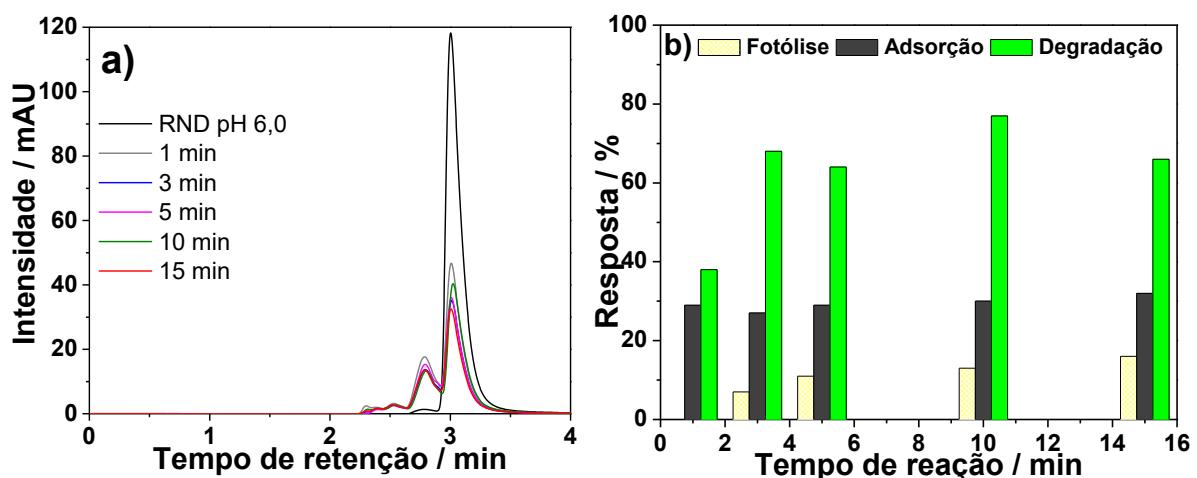


A partir deste estudo as condições ideais para aplicar na degradação da ranitidina foram: massa de 5,0 mg de HCFZn e 6,0 para o valor de pH.

5.3.5. Fotocatálise da Ranitidina empregando HCFZn

A Figura 49 mostra o cromatograma obtido para a cinética de degradação, utilizando o compósito HCFZn, na melhor condição dentre as previamente estudadas. Como pode-se observar, em apenas 1 minuto de fotocatálise, o pico presente em 3 minutos referente a ranitidina é rapidamente reduzido, formando um intermediário em 2,7 minutos e outro com pouca intensidade em 2,5 minutos de retenção, nessas condições cromatográficas. Após o período de 15 minutos do processo de degradação, obtém-se uma diminuição na área do pico referente a ranitidina de 66%. Comparando os processos de adsorção e degradação (Figura 49-b), observamos que a degradação oscila entre uma queda e um aumento sútil na porcentagem de degradação durante o processo, isto ocorre, provavelmente por intermediários formados durante a fotocatálise apresentarem estruturas similares a ranitidina, ocorrendo a detecção no mesmo tempo de retenção, ocasionando uma rápida redução na porcentagem de degradação em 5 e 15 minutos.

Figura 49. a) Cinética de degradação da ranitidina utilizando o catalisador HCFZn, b) gráfico de comparação dos processos de fotólise, adsorção e cinética de degradação da ranitidina. Condições experimentais: RND 20,0 mg L⁻¹, H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valor de pH= 6,0, massa de HCFZn puro: 5,0 mg. Aliquotas retiradas nos tempos de 1, 3, 5, 10 e 15 minutos.



5.3.6. Planejamento Fatorial para degradação da ranitidina empregando HCFZn/OG

Os mesmos parâmetros e níveis foram explorados no estudo para avaliar as melhores condições para a degradação da ranitidina utilizando como catalisador o HCFZn/OG. As respostas para os experimentos foram reunidas na Tabela 12.

O primeiro experimento da Tabela 12 indica que nos níveis inferiores (-1) para ambos os fatores (massa do catalisador e valor de pH), ocorre uma degradação de aproximadamente 37%. Para os níveis superiores de pH e catalisador (+1) observa-se um aumento na resposta, degradando 80% da ranitidina. Com a interação dos parâmetros em ambos os níveis, experimentos 2 e 3, obtém a mesma resposta para a degradação da ranitidina, 66 e 67%, respectivamente. O ponto central demonstra a tendência do aumento no valor de pH em melhorar a degradação da ranitidina, assim como o aumento da massa do catalisador. O erro experimental foi calculado em 2%.

Tabela 12. Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central em triplicata para o HCFZn/OG (Ranitidina: $20,0 \text{ mg L}^{-1}$; Radiação UVA, H_2O_2 : $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; volume: $25,0 \text{ mL}$ e tempo de 10 minutos).

Variável	(-)	(0)	(+)
	pH	2,0	4,0
Massa de HCFZn/OG / mg	1	3	5
Experimento	Massa de HCFZn/OG	pH	Resposta (%)
1	-	-	37
2	+	-	66
3	-	+	67
4	+	+	80
5	0	0	73
6	0	0	73
7	0	0	74

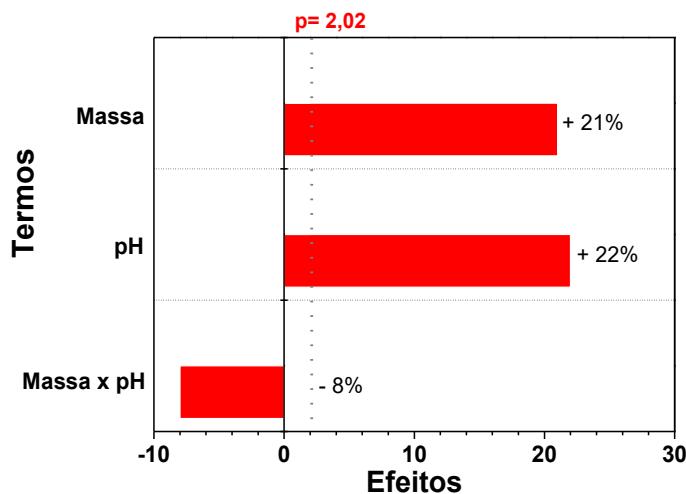
Os efeitos principais estudados (massa de HCFZn/OG e valor de pH do meio), possuem influência positiva na resposta para a degradação da ranitidina, com praticamente a mesma ordem de grandeza do efeito na resposta de degradação, +21% para a massa e 22% para o valor

de pH. Os efeitos de segunda ordem, revelam que a interação desses parâmetros tem efeito negativo, com uma redução de -8 % na resposta (gráfico de Pareto na Figura 50), ou seja, a resposta tende a reduzir 8% em média quando os fatores são ajustados em níveis distintos (-+)(+-).

O modelo estatístico obtido para a degradação ranitidina com HCFZn/OG, pode ser descrito pela equação 39, onde R(%) representa a porcentagem de degradação da ranitidina, a constante é a média global, os coeficientes estão relacionados aos principais efeitos e interação dos fatores, x_1 e x_2 são a massa do catalisador e o pH, respectivamente.

$$R(%) = 62,5 + 10,5x_1 + 11,0x_2 - 4,0x_1x_2 \quad 39$$

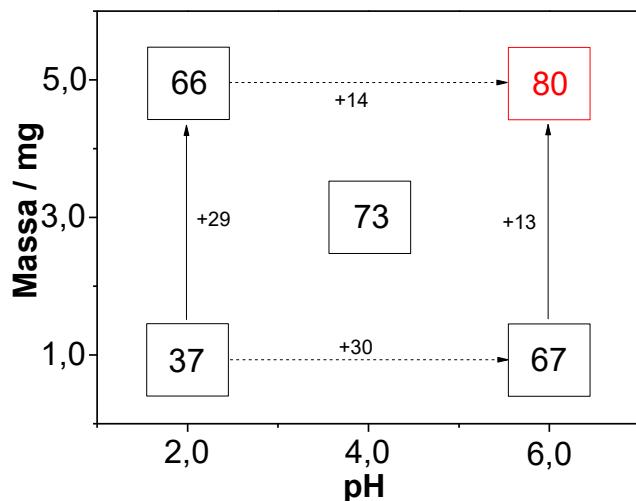
Figura 50. Efeitos das variáveis massa e pH na degradação da ranitidina por HCFZn/OG para o planejamento factorial 2^2 com ponto central em triplicata.



O gráfico da interpretação geométrica dos efeitos, mostrado na Figura 51, permite observar que quando fixa-se o valor do pH em 2,0 e aumenta-se a massa de 1,0 para 5,0 mg a resposta aumenta em 29%, e quando fixa-se o valor de pH em 6,0 o aumento é de 13%. Um aumento de 30% ocorre quando fixa-se a massa em 1,0 mg e variamos o valor de pH de 2,0 para 6,0. Mantendo a massa em 5,0 mg, observa-se um aumento de 14%.

Quando ambos os níveis são superiores (+1), a resposta da degradação da ranitidina aumenta, por isso, para as cinéticas de degradação as melhores condições estabelecidas serão maior massa e maior valor de pH (5,0 mg de massa de HCFZn/OG e valor de pH= 6,0).

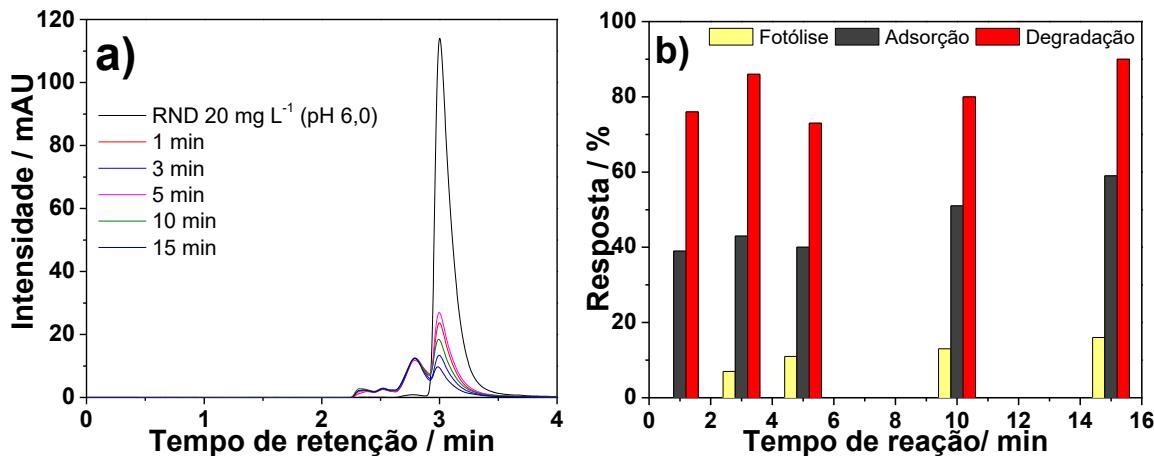
Figura 51. Representação geométrica dos efeitos de interação entre as massas e os valores de pH na degradação da ranitidina empregando o HCFZn/OG.



5.3.7. Fotocatálise da ranitidina empregando o HCFZn/OG

A Figura 52-a mostra a cinética de degradação da ranitidina utilizando o nanocompósito HCFZn/OG usando 5 mg de catalisador e em pH= 6. Observa-se durante o processo de degradação uma rápida diminuição do pico referente a ranitidina, com a presença de intermediários em 2,7 minutos. Nota-se na Figura 52-b, que a presença do catalisador com a adição do peróxido de hidrogênio promove a degradação de 90% da ranitidina após 15 minutos de degradação, resultado esse que é superior aos processos de fotólise (16%) e adsorção (59%).

Figura 52. a) Cromatograma da ranitidina utilizando o catalisador HCFZn/OG b) Gráfico de comparação dos processos de fotólise, adsorção e cinética de degradação da ranitidina. Condições experimentais: RND 20,0 mg L⁻¹, H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valor de pH= 6,0, massa de HCFZn/OG: 5,0 mg. Alíquotas retiradas nos tempos de 1, 3, 5, 10 e 15 minutos.



5.3.8. Otimização dos fatores de degradação da ranitidina empregando HCFZn/NTC

Os dados obtidos para o planejamento fatorial envolvendo a degradação da ranitidina empregando HCFZn/NTC estão reunidos na Tabela 13. O experimento 1 avalia os níveis inferiores (-1) para ambos os fatores (massa do catalisador e valor de pH), levando a degradação de aproximadamente 56% da ranitidina. Para os níveis superiores (+1) observa-se um aumento discreto na resposta, degradando 69% da ranitidina.

Tabela 13. Planejamento Fatorial 2² com ponto central em triplicata para o HCFZn/NTC (Ranitidina: 20,0 mg L⁻¹; Radiação UVA, H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹ volume: 25 mL e tempo de degradação: 10 minutos).

Variável	(-)	(0)	(+)
	pH	2,0	4,0
Massa HCFZn/NTC / mg	1	3	5
Experimento	Massa de HCFZn/NTC	pH	Resposta (%)
1	-	-	56
2	+	-	77
3	-	+	52
4	+	+	69
5	0	0	72
6	0	0	73
7	0	0	72

A interação dos parâmetros em ambos os níveis, experimentos 2 e 3, demonstram a forte influência do valor de pH no processo de degradação, onde o nível superior (+1) valor de pH

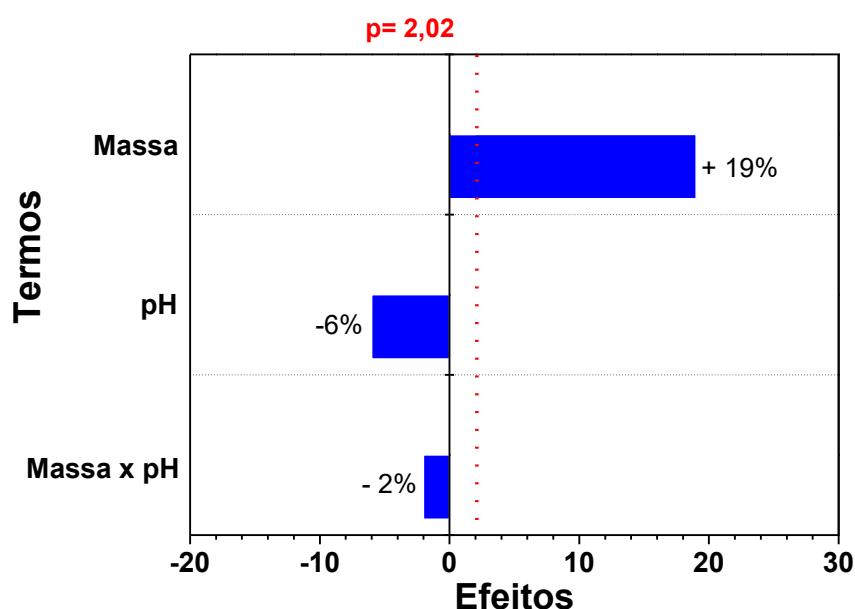
6,0 degrada 52% e o nível inferior (-1) remove 77% da ranitidina. O experimento utilizando a massa de 3,0 mg e o valor de pH= 4,0 (realizado em triplicata nos experimentos de 5 a 7), demonstram uma tendência de aumento no valor do pH, com uma relativa redução na degradação da ranitidina (média de 72%), quando comparamos com o experimento 2, com valor de pH 2,0, e que proporcionou 77% de degradação do composto.

Os efeitos principais estudados (massa de HCFZn/NTC e valor de pH), apresentados na Figura 53, possuem influência positiva na resposta para a degradação da ranitidina, com efeito de +19% para a massa e -6% para o efeito do valor de pH. Os efeitos de segunda ordem revelam que a interação desses parâmetros não possui efeito significativo na resposta, ou seja, para obter-se as condições ideais deve-se utilizar a maior massa de HCFZn/NTC (5,0 mg) e o menor valor de pH (2,0).

A degradação da ranitidina com HCFZn/NTC pode ser descrito pelo modelo estatístico representado na equação 40, onde R(%) representa a porcentagem de degradação da ranitidina, a constante é a média global, os coeficientes estão relacionados aos principais efeitos e interação dos fatores, x_1 e x_2 são a massa do catalisador e o pH, respectivamente.

$$R(\%) = 63,5 + 9,5x_1 - 3x_2 - 1,0x_1x_2 \quad 40$$

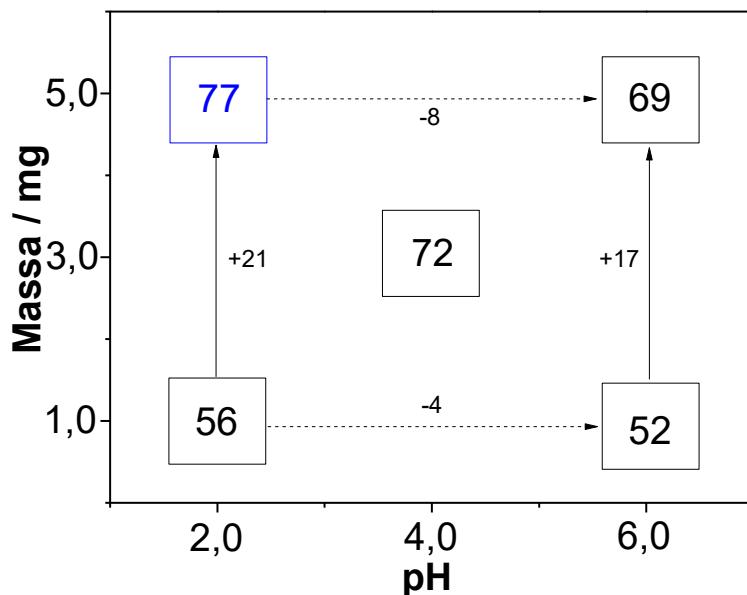
Figura 53. Efeitos das variáveis massa e pH na degradação da ranitidina empregando o composto HCFZn/NTC.



O gráfico da representação geométrica dos efeitos (Figura 54) para o catalisador

HCFZn/NTC demonstra que a massa possui grande influência positiva na resposta para a degradação da ranitidina, pois quando fixamos o valor de pH em 2,0 e variamos a massa de 1,0 para 5,0 mg, o aumento na degradação é de 21%, sendo que um aumento de 17% também é obtido quando fixamos o valor de pH em 6,0. Dessa maneira, o estudo envolvendo o planejamento fatorial é justificado, pois quando se fixa a massa em 1,0 mg e varia-se o valor de pH de 2,0 para 6,0, ocorre uma redução na degradação da ranitidina em 4%. O mesmo ocorre quando se fixa a massa em 5,0 mg e varia-se o pH, pois quando se passa do nível inferior (-1) para o nível superior (+1) se reduz em 8% a eficiência do processo photocatalítico. As condições ideais para o uso do catalisador HCFZn/NTC na degradação da solução de ranitidina 20 mg L^{-1} devem envolver a maior massa de catalisador (5,0 mg) e o menor valor de pH (2,0), além da presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio.

Figura 54. Gráfico para a representação geométrica dos efeitos de interação entre as massas e os valores de pH avaliados no planejamento fatorial 2^2 com ponto central em triplicata para o HCFZn/NTC.

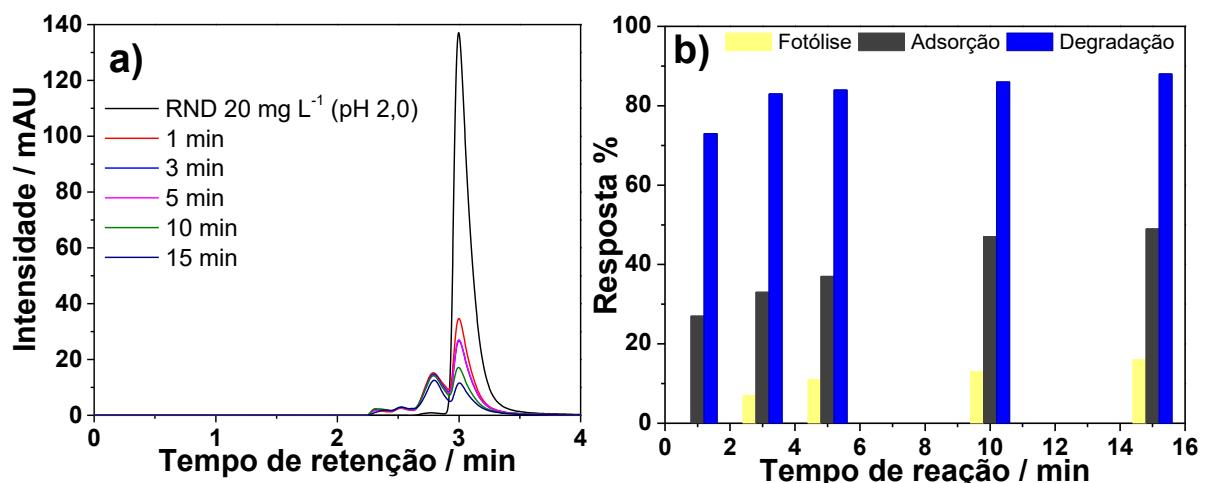


5.3.9. Fotocatálise da ranitidina empregando o HCFZn/NTC.

Observa-se na Figura 55-a que os cromatogramas utilizando o HCFZn/NTC como catalisador apresentam uma cinética rápida, de 73% de degradação da solução de ranitidina em apenas um minuto de tratamento, com posterior decréscimo na velocidade de reação, atingindo 89% de degradação em 15 minutos de tratamento. Em 2,7 minutos é detectado um pico referente a formação de subprodutos de degradação detectados nessas condições cromatográficas, e que

persistem durante todo o estudo cinético. A Figura 55-b mostra a grande eficácia do tratamento utilizando o nanocompósito HCFZn/NTC quando comparado com os processos de adsorção e fotólise.

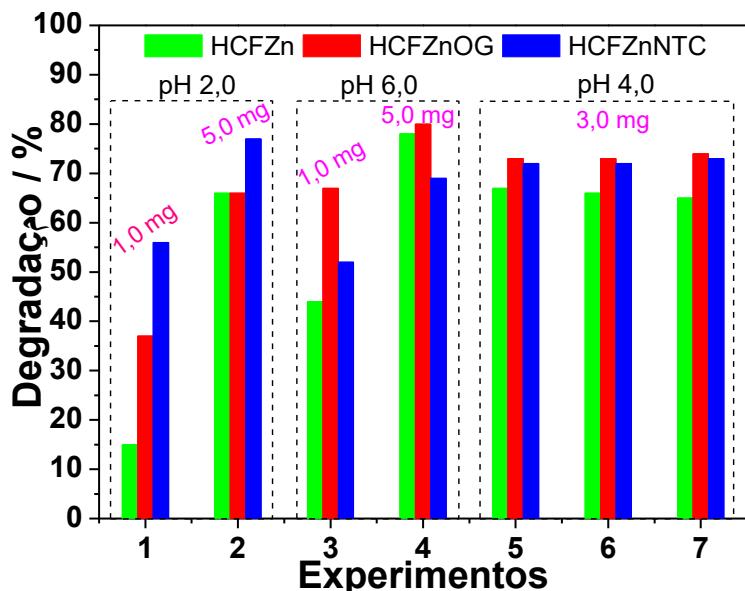
Figura 55. a) Cromatograma da separação da ranitidina e subprodutos submetida à degradação por processo de photocatálise com HCFZn/NTC sob diferentes tempos de exposição. b) Comparativo dos processos de fotólise, adsorção e cinética de degradação da ranitidina empregando o HCFZn/NTC. Condições experimentais: RND 20,0 mg L⁻¹, H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valores de pH 2,0, massa de HCFZn/NTC: 5,0 mg. Alíquotas retiradas nos tempos de 1, 3, 5, 10 e 15 minutos.



5.3.10. Considerações finais sobre os planejamentos fatoriais utilizando como catalisadores HCFZn, HCFZn/OG e o HCFZn/NTC

Como os estudos demonstraram, o cuidado em selecionar as melhores condições experimentais é fundamental para obter-se os melhores parâmetros de degradação para cada catalisador. A Figura 56 reúne os dados experimentais obtidos nos planejamentos experimentais para os três catalisadores. Observa-se que as melhores condições de degradação utilizando o HCFZn foram o valor de pH 6,0 e a maior massa de catalisador (5,0 mg), com remoção de 78%. Para o nanocompósito de HCFZn/OG a melhor condição experimental também correspondeu a maior massa de catalisador e pH=6,0 com 80% de degradação. Para o HCFZn/NTC o melhor resultado foi utilizando a maior massa de catalisador (5,0 mg) e o valor de pH 2,0.

Figura 56. Taxa de degradação da ranitidina por fotocatálise em função do pH e das massas dos catalisadores HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC. Condições experimentais: RND 20,0 mg L⁻¹, H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valores de pH da solução: 2,0; 4,0 e 6,0, massa dos catalisadores: 1,0; 3,0 e 5,0 mg. Alíquotas retiradas no tempo de 5 minutos.



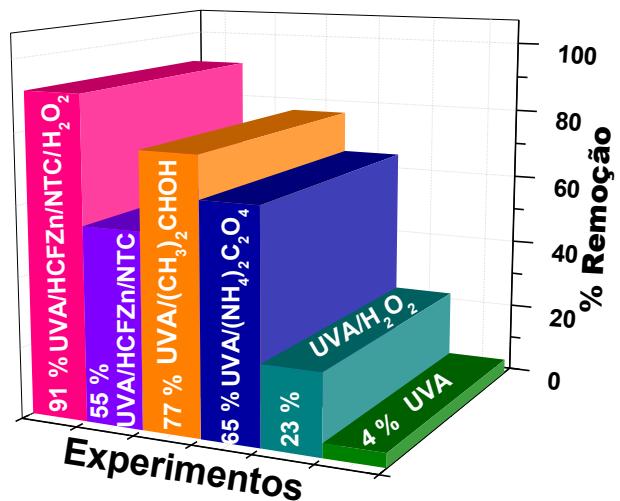
A Tabela 14 referente ao tempo de degradação de 15 minutos utilizando as melhores condições experimentais para cada fotocatalisador demonstra que a modificação do HCFZn com os materiais carbonáceos foi de grande importância para promover a degradação de forma mais eficaz. Porém deve-se analisar com cuidado esses dados, uma vez que durante a cinética do HCFZn, observa-se um aumento na degradação em 10 minutos de tratamento (77 %) e em 15 minutos uma redução da degradação (66 %), uma possibilidade é a formação de algum subproduto que é detectado por CLAE no mesmo tempo de retenção da ranitidina, o que explicaria um aumento da intensidade do pico neste tempo de retenção.

Tabela 14. Resultados obtidos para a cinética de degradação da ranitidina para o HCFZn, HCFZn/OG e para o HCFZn/NTC. Condições (Ranitidina: 20,0 mg L⁻¹; Radiação UVA, H₂O₂: 1,0 mmol L⁻¹; volume: 25,0 mL e tempo de degradação: 15 minutos).

Compósito	Concentração final	Porcentagem de degradação (15 min)
HCFZn	6,8 mg L ⁻¹	66 % (pH = 6,0)
HCFZn/OG	2,1 mg L ⁻¹	90 % (pH = 6,0)
HCFZn/NTC	1,8 mg L ⁻¹	91 % (pH = 2,0)

Com o intuito de verificar a via de degradação, experimentos controle foram conduzidos com oxalato de amônio para a captura do buraco (h^+) e a presença de álcool isopropílico para a captura do radical hidroxila (HO^\bullet), os quais estão mostrados na Figura 57. O uso dos sequestrantes permitiu observar que ambos o HO^\bullet e o h^+ atuam no processo de degradação da ranitidina, sendo a maior contribuição referente ao HO^\bullet , pois quando os reagentes inibidores dessas espécies são adicionados ocorre um diminuição da degradação da ranitidina, utilizando o HCFZn/NTC, da ordem de 14 % (álcool isopropílico) e 26 % (oxalato de amônio), respectivamente. Ou seja, o HCFZn/NTC atua de forma eficaz tanto na via oxidativa, quanto na via redutiva na degradação photocatalítica da ranitidina. A diminuição não tão considerável na degradação da ranitidina quando da presença dos agentes sequestrantes, pode indicar a presença de espécies radicais adicionais no meio que também contribuem para a degradação, como $\text{O}_2^\bullet^-$ e HO_2^\bullet . A influência do H_2O_2 juntamente com a radiação UVA na degradação da ranitidina também foi monitorada, contribuindo com 23 % da redução da concentração em 15 minutos de tratamento.

Figura 57. Degradação da ranitidina por photocatálise com HCFZn/NTC na presença de inibidores. Condições experimentais: RND 20,0 mg L⁻¹, H_2O_2 : 1,0 mmol L⁻¹, Isopropanol: 1,0 mmol L⁻¹, Oxalato de amônio: 1,0 mmol L⁻¹, volume da solução no reator fotoquímico: 25,0 mL, valor de pH da solução: 2,0, massa do catalisador: 5,0 mg. Alíquotas retiradas no tempo de 15 minutos.



5. CONCLUSÕES

As sínteses do hexacianoferrato de zinco e dos nanocompósitos de HCFZn/OG e HCFZn/NTC foram realizadas com sucesso utilizando a técnica de coprecipitação. Os materiais foram caracterizados por diversas técnicas, o que permitiu observar as características estruturais, espectroscópicas e morfológicas. Os dados obtidos por difratometria de raios X mostraram que todas as amostras são cristalinas, com uma mesma estrutura romboédrica indexada a fórmula $Zn^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$. A técnica de espectroscopia IV permitiu observar as bandas características do hexacianoferrato (HCF) nas regiões de $2187/2101\text{ cm}^{-1}$ ($\nu C\equiv N$); 553 cm^{-1} ($\delta Fe-CN$) e 439 cm^{-1} ($\nu Fe-C$). Pela espectroscopia Raman confirmou-se a presença do hexacianoferratos, com bandas centradas em 2116 , 2161 e 2204 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento $C\equiv N$. Essa técnica também comprovou a presença dos materiais de carbono, com observação das bandas características D e G. Nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar micropartículas de HCFZn ($\sim 2,0\text{ }\mu\text{m}$), que diminuem de tamanho na presença dos nanomateriais de carbono, os quais atuam como sítios de nucleação e crescimento do hexacianoferratos de zinco. Os cálculos de *band gap* para os diferentes materiais também foram realizados, com valores variando de $3,27$ a $3,37\text{ eV}$.

Os diferentes materiais preparados foram avaliados como catalisadores na degradação do paracetamol e da ranitidina. Para estabelecer as melhores condições de massa do catalisador e valor de pH, utilizou-se o planejamento fatorial 2^2 com ponto central em triplicata para cada composto, com a resposta sendo acompanhada através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. A melhor condição estabelecida para o HCFZn puro degradou 78% do paracetamol e 66% da ranitidina, empregando-se a massa de $5,0\text{ mg}$ e $pH=6,0$. Porém, para os nanocompósitos HCFZn/OG e HCFZn/NTC resultados superiores a 90% de degradação para ambos os fármacos foram alcançadas com massa de $5,0\text{ mg}$. Para o HCFZn/NTC na degradação da ranitidina, o menor valor de pH ($2,0$) foi a condição mais adequada. A alta área superficial apresentada pelo HCFZn ($896\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) e os respectivos nanocompósitos HCFZn/OG ($692\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) e HCFZn/NTC ($473\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), podem explicar o excelente desempenho photocatalítico. No caso dos nanocompósitos, os excelentes resultados obtidos podem ter origem na alta capacidade de adsorção dos materiais de carbono como no aumento da taxa de transferência eletrônica, com consequente favorecimento do processo redox e maior eficiência na separação dos pares elétron/buraco.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Investigar e propor o mecanismo de degradação para os diferentes fármacos.
- Utilizar os compostos de HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC na degradação de outros poluentes, estudando a influência do tratamento de plasma no desempenho de cada material.
- Utilizar outras técnicas de caracterização para os compostos HCFZn, HCFZn/OG e HCFZn/NTC possibilitando explicar quimicamente a principal via de degradação do paracetamol e da ranitidina.
- Aplicação dos materiais preparados como adsorventes de diferentes espécies de interesse.
- Desenvolvimento de eletrodos para a aplicação dos materiais em dispositivos armazenadores de energia, como baterias e supercapacitores.

7. REFERÊNCIAS

- [1] UNITED NATIONS. In: **World Population Prospects 2019**. Department of Economic and Social Affairs. World Population Prospects 2019., n. 141, , 2019.
- [2] MALATO, S. *et al.* Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. **Catalysis Today**, 76, n. 2–4, p. 209–220 , 2002. [http://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00220-1](http://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00220-1)
- [3] UNITED NATIONS. **Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável**. a/Res/70/1, p. 1–49 , 2015.
- [4] ANDERSON, K.; RYAN, B.; SONNTAG, W.; KAVVADA, A.; FRIEDL, L. Earth observation in service of the 2030 Agenda for Sustainable Development. **Geo-Spatial Information Science**, 20, n. 2, p. 77–96 , 2017. <http://doi.org/10.1080/10095020.2017.1333230>
- [5] HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, 131, n. 1–2, p. 5–17 , 2002. [http://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00041-3](http://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00041-3)
- [6] SHARMA, S.; BHATTACHARYA, A. Drinking water contamination and treatment techniques. **Applied Water Science**, 7, n. 3, p. 1043–1067 , 2017. <http://doi.org/10.1007/s13201-016-0455-7>
- [7] HOLM, J. V.; RUEGGE, K.; BJERG, P. L.; CHRISTENSEN, T. H. Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic Compounds in the Groundwater Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark). **Environmental Science & Technology**, 29, n. 5, p. 1415–1420 , 1995. <http://doi.org/10.1021/es00005a039>
- [8] REDDERSEN, K.; HEBERER, T.; DÜNNBIER, U. Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. **Chemosphere**, 49, n. 6, p. 539–544 , 2002. [http://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00387-9](http://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00387-9)

- [9] KÜMMERER, K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. **Chemosphere**, 45, n. 6–7, p. 957–969 , 2001. [http://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00144-8](http://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00144-8)
- [10] HERNANDO, M.; MEZCUA, M.; FERNANDEZALBA, A.; BARCELO, D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, 69, n. 2, p. 334–342 , 2006. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.037>
- [11] SEBBEN, V. C.; LUGOCH, R. DE W.; SCHLINKER, C. S.; ARBO, M. D.; VIANNA, R. L. Validação de metodologia analítica e estudo de estabilidade para quantificação sérica de paracetamol. **Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**, 46, n. 2, p. 143–148 , 2010. <http://doi.org/10.1590/S1676-24442010000200012>
- [12] NEAMȚU, M.; BOBU, M.; KETTRUP, A.; SIMINICEANU, I. Ozone photolysis of paracetamol in aqueous solution. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, 48, n. 10, p. 1264–1271 , 2013. <http://doi.org/10.1080/10934529.2013.776898>
- [13] WHO. **World health organization model list of essential medicines**. Mental and Holistic Health: Some International Perspectives, p. 119–134 , 2019.
- [14] SEBASTINE, I. M.; WAKEMAN, R. J. Consumption and Environmental Hazards of Pharmaceutical Substances in the UK. **Process Safety and Environmental Protection**, 81, n. 4, p. 229–235 , 2003. <http://doi.org/10.1205/095758203322299743>
- [15] BORGES, R. *et al.* Avanços Químicos No Planejamento e Desenvolvimento De Derivados Do Paracetamol. **Química Nova**, 41, n. 10, p. 1167–1177 , 2018. <http://doi.org/10.21577/0100-4042.20170282>
- [16] MARTINELLO, T. **Desenvolvimento de comprimidos de paracetamol de 500 mg fabricados por compressão direta utilizando o planejamento estatístico de mistura**. São Paulo, 2005. 134 p. (Dissertação de mestrado).

- [17] LEYVA, E.; MOCTEZUMA, E.; BAINES, K. M.; NORIEGA, S.; ZARAZUA, E. A Review on Chemical Advanced Oxidation Processes for Pharmaceuticals with Paracetamol as a Model Compound. Reaction Conditions, Intermediates and Total Mechanism. **Current Organic Chemistry**, 22, n. 1, p. 2–17 , 2017. <http://doi.org/10.2174/1385272821666171019145520>
- [18] BEDNER, M.; MACCREHAN, W. A. Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. **Environmental Science and Technology**, 40, n. 2, p. 516–522 , 2006. <http://doi.org/10.1021/es0509073>
- [19] ZHANG, X.; WU, F.; WU, X. W.; CHEN, P.; DENG, N. Photodegradation of acetaminophen in TiO₂ suspended solution. **Journal of Hazardous Materials**, 157, n. 2–3, p. 300–307 , 2008. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.098>
- [20] YANG, L.; YU, L. E.; RAY, M. B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. **Water Research**, 42, n. 13, p. 3480–3488 , 2008. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.023>
- [21] FRANÇA, M. D. **Degradação de Paracetamol Empregando Tecnologia Oxidativa Avançada Baseada em Fotocatálise Heterogênea Usando Irradiação Artificial e Solar**. 2011. 122 p. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal de Uberlândia - Uberlândia, 2011.
- [22] TAMBOSI, J. L.; YAMANAKA, L. Y.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. DE F. P. M.; SCHRÖDER, H. F. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). **Química Nova**, 33, n. 2, p. 411–420 , 2010. <http://doi.org/10.1590/S0100-40422010000200032>
- [23] LETSINGER, S. *et al.* Spatial and temporal occurrence of pharmaceuticals in UK estuaries. **Science of the Total Environment**, 678, p. 74–84 , 2019. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.182>
- [24] NEBOT, C.; FALCON, R.; BOYD, K. G.; GIBB, S. W. Introduction of human

- pharmaceuticals from wastewater treatment plants into the aquatic environment: A rural perspective. **Environmental Science and Pollution Research**, 22, n. 14, p. 10559–10568 , 2015. <http://doi.org/10.1007/s11356-015-4234-z>
- [25] VULLIET, E.; CREN-OLIVÉ, C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. **Environmental Pollution**, 159, n. 10, p. 2929–2934 , 2011. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.033>
- [26] AMIN, A. S.; AHMED, I. S.; DESSOUKI, H. A.; GOUDA, E. A. Utility of oxidation-reduction reaction for the determination of ranitidine hydrochloride in pure form, in dosage forms and in the presence of its oxidative degradates. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 59, n. 4, p. 695–703 , 2003. [http://doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00226-3](http://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00226-3)
- [27] MIRMEHRABI, M.; ROHANI, S.; MURTHY, K. S. K.; RADATUS, B. Solubility, dissolution rate and phase transition studies of ranitidine hydrochloride tautomeric forms. **International Journal of Pharmaceutics**, 282, n. 1–2, p. 73–85 , 2004. <http://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2004.05.031>
- [28] GRANT, S. M.; LANGTRY, H. D.; BROGDEN, R. N. Ranitidine: An Updated Review of its Pharmacodynamic and Pharmacokinetic Properties and Therapeutic Use in Peptic Ulcer Disease and Other Allied Diseases. **Drugs**, 37, n. 6, p. 801–870 , 1989. <http://doi.org/10.2165/00003495-198937060-00003>
- [29] COELHO, P. **Desenvolvimento de formulações de liberação modificada de ranitidina**. Faculdade de Farmácia Universidade do Porto, p. 264 , 2007.
- [30] DAS, P.; DAS, P. Graphene oxide for the treatment of ranitidine containing solution: Optimum sorption kinetics by linear and non linear methods and simulation using artificial neural network. **Process Safety and Environmental Protection**, 102, p. 589–595 , 2016. <http://doi.org/10.1016/j.psep.2016.05.018>
- [31] BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V. Estudo da

- degradação de ranitidina via H₂O₂ eletrogerado/fenton em um reator eletroquímico com eletrodos de difusão gasosa. **Química Nova**, 32, n. 1, p. 125–130 , 2009. <http://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100024>
- [32] JATTINAGOUDAR, L. N.; NANDIBEWOOR, S. T.; CHIMATADAR, S. A. Investigation of electron-transfer reaction between alkaline hexacyanoferrate(III) and ranitidine hydrochloride - A histamine H₂ receptor antagonist, in the presence of homogenous ruthenium(III) catalyst. **Journal of Sulfur Chemistry**, 36, n. 6, p. 637–652 , 2015. <http://doi.org/10.1080/17415993.2015.1078804>
- [33] CAREY, P. F.; MARTIN, L. E.; OWEN, P. E. Determination of ranitidine and its metabolites in human urine by reversed-phase ion-pair high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, 225, n. 1, p. 161–168 , 1981. [http://doi.org/10.1016/S0378-4347\(00\)80255-8](http://doi.org/10.1016/S0378-4347(00)80255-8)
- [34] PARK, J.; MOON, G.; SHIN, K.-O.; KIM, J. Oxalate-TiO₂ complex-mediated oxidation of pharmaceutical pollutants through ligand-to-metal charge transfer under visible light. **Chemical Engineering Journal**, 343, p. 689–698 , 2018. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.078>
- [35] ELIAS, M. T.; CHANDRAN, J.; ARAVIND, U. K.; ARAVINDAKUMAR, C. T. Oxidative degradation of ranitidine by UV and ultrasound: Identification of transformation products using LC-Q-ToF-MS. **Environmental Chemistry**, 16, n. 1, p. 41–54 , 2019. <http://doi.org/10.1071/EN18155>
- [36] GARZA-CAMPOS, B. R. *et al.* Coupling of solar photoelectro-Fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine. **Chemosphere**, 97, p. 26–33 , 2014. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.044>
- [37] NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, 98, n. 1–3, p. 33–50 , 2003. [http://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](http://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0)

- [38] TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004, v. 3, 83 p. Caderno Temático, , 2004.
- [39] PELAEZ, M. *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, 125, p. 331–349 , 2012. <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
- [40] NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, 21, n. 1, p. 69–72 , 1998. <http://doi.org/10.1590/S0100-40421998000100011>
- [41] CRUZ, L. H. DA. **Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados de Poluentes Emergentes**. Paraná, 2012 (Tese de doutorado). Universidade Federal do Paraná.
- [42] AMORIM, C. C. DE; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. DE F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 14, n. 4, p. 543–550 , 2009. <http://doi.org/10.1590/S1413-41522009000400014>
- [43] PUPO NOGUEIRA, R. F.; TROVÓ, A. G.; DA SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; DE OLIVEIRA, M. C. Fundaments and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. **Química Nova**, 30, n. 2, p. 400–408 , 2007. <http://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>
- [44] HURTADO, L. *et al.* Paracetamol mineralization by Photo Fenton process catalyzed by a Cu/Fe-PILC under circumneutral pH conditions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 373, n. September 2018, p. 162–170 , 2019. <http://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.01.012>
- [45] MATTOS, I. L. DE; SHIRASHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, 26, n. 3, p. 373–380 , 2003. <http://doi.org/10.1590/S0100-40422003000300015>

- [46] HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, 13, n. 5–7, p. 361–377 , 1993. [http://doi.org/10.1016/0956-053X\(93\)90070-D](http://doi.org/10.1016/0956-053X(93)90070-D)
- [47] MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Water Science and Technology**, 35, n. 4, , 1997. [http://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00041-3](http://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00041-3)
- [48] SIVRIOĞLU, Ö.; YONAR, T. Determination of the acute toxicities of physicochemical pretreatment and advanced oxidation processes applied to dairy effluents on activated sludge. **Journal of Dairy Science**, 98, n. 4, p. 2337–2344 , 2015. <http://doi.org/10.3168/jds.2014-8278>
- [49] MERAYO, N.; HERMOSILLA, D.; BLANCO, L.; CORTIJO, L.; BLANCO, Á. Assessing the application of advanced oxidation processes, and their combination with biological treatment, to effluents from pulp and paper industry. **Journal of Hazardous Materials**, 262, p. 420–427 , 2013. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.005>
- [50] MANSOUR, D. *et al.* Relevance of a combined process coupling electro-Fenton and biological treatment for the remediation of sulfamethazine solutions – Application to an industrial pharmaceutical effluent. **Comptes Rendus Chimie**, 18, n. 1, p. 39–44 , 2015. <http://doi.org/10.1016/j.crci.2014.05.005>
- [51] AYEKOE, C. Y. P.; ROBERT, D.; LANCINÉ, D. G. Combination of coagulation-flocculation and heterogeneous photocatalysis for improving the removal of humic substances in real treated water from Agbô River (Ivory-Coast). **Catalysis Today**, 281, p. 2–13 , 2017. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.024>
- [52] CAREY, J. H.; LAWRENCE, J.; TOSINE, H. M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 16, n. 6, p. 697–701 , 1976. <http://doi.org/10.1007/BF01685575>
- [53] MICHAEL, I.; HAPESHI, E.; MICHAEL, C.; FATTA-KASSINOS, D. Solar Fenton

- and solar TiO₂ catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: Evaluation of operational and kinetic parameters. **Water Research**, 44, n. 18, p. 5450–5462 , 2010. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.053>
- [54] PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. **Chemosphere**, 48, n. 10, p. 1047–1060 , 2002. [http://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00168-6](http://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00168-6)
- [55] HOFSTADLER, K.; BAUER, R.; NOVALIC, S.; HEISLER, G. New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO₂ Immobilized on Fused-Silica Glass Fibers: Photomineralization of 4-Chlorophenol. **Environmental Science & Technology**, 28, n. 4, p. 670–674 , 1994. <http://doi.org/10.1021/es00053a021>
- [56] GRELA, M.; LOEB, B.; RESTREPO, G. M.; LAGORIO, M.; SAN ROMÁN, E. **Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos.** In: **Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea**, 2001. La Prata: Digital Graf.
- [57] MALINI, T. P.; SELVI, J. A.; ARTHANAREESWARI, M.; KAMARAJ, P. Photocatalytic Degradation of Organo Phosphorus Herbicide Anilofos in Aqueous Solution Using TiO₂ (Degussa P25) Photocatalyst. **Materials Today: Proceedings**, 14, p. 574–579 , 2019. <http://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.181>
- [58] AL-MAMUN, M. R.; KADER, S.; ISLAM, M. S.; KHAN, M. Z. H. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 7, n. 5, p. 103248, 2019. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>
- [59] KUMAR, R.; KUMAR, G.; UMAR, A. Zinc Oxide Nanomaterials for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange: A Review. **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, 6, n. 8, p. 631–650 , 2014. <http://doi.org/10.1166/nnl.2014.1879>
- [60] PERALTA-ZAMORA, P. *et al.* Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere**, 36, n. 9, p. 2119–2133 , 1998. [http://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00401-7](http://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00401-7)

6535(97)10074-1

- [61] MEI, Y.; ZENG, J.; SUN, M.; MA, J.; KOMARNENI, S. A novel Fenton-like system of Fe₂O₃ and NaHSO₃ for Orange II degradation. **Separation and Purification Technology**, 230, n. July 2019, p. 115866 , 2020. <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115866>
- [62] FU, Y.; LI, Y.; HU, J.; LI, S.; QIN, G. Photocatalytic degradation of acetochlor by α-Fe₂O₃ nanoparticles with different morphologies in aqueous solution system. **Optik**, 178, p. 36–44 , 2019. <http://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.10.018>
- [63] YANG, X. *et al.* Synthesis and photocatalytic property of cubic phase CdS. **Solid State Sciences**, 92, n. April, p. 31–35 , 2019. <http://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.04.004>
- [64] ADHIKARI, S.; SARATH CHANDRA, K.; KIM, D. H.; MADRAS, G.; SARKAR, D. Understanding the morphological effects of WO₃ photocatalysts for the degradation of organic pollutants. **Advanced Powder Technology**, 29, n. 7, p. 1591–1600 , 2018. <http://doi.org/10.1016/j.apt.2018.03.024>
- [65] KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. DE; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, 25, n. 1, p. 78–82 , 2002. <http://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>
- [66] AUGUGLIARO, V. *et al.* Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 13, n. 3, p. 224–245 , 2012. <http://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.04.003>
- [67] BAIRD, N. C. Free Radical Reactions in Aqueous Solutions: Examples from Advanced Oxidation Processes for Wastewater from the Chemistry in Airborne Water Droplets. **Journal of Chemical Education**, 74, n. 7, p. 817 , 1997. <http://doi.org/10.1021/ed074p817>

- [68] BAHNEMANN, W.; MUNEER, M.; HAQUE, M. M. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. **Catalysis Today**, 124, n. 3–4, p. 133–148 , 2007. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.031>
- [69] KATAL, R.; DAVOOD ABADI FARAHANI, M. H.; JIANGYONG, H. Degradation of acetaminophen in a photocatalytic (batch and continuous system) and photoelectrocatalytic process by application of faceted-TiO₂. **Separation and Purification Technology**, 230, p. 115859 , 2020. <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115859>
- [70] BRILLAS, E. *et al.* Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Chemosphere**, 58, n. 4, p. 399–406 , 2005. <http://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2004.09.028>
- [71] SKOUMAL, M. *et al.* Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe²⁺, Cu²⁺ and UVA light. **Applied Catalysis B: Environmental**, 66, n. 3–4, p. 228–240 , 2006. <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.016>
- [72] ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; VOGNA, D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. **Water Research**, 37, n. 5, p. 993–1004 , 2003. [http://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00460-8](http://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00460-8)
- [73] MANU, B. A novel catalytic route to degrade paracetamol by Fenton process. **International Journal of Research in Chemistry and Environment**, 1, n. 1, p. 157–164 , 2011.
- [74] BRILLAS, E. A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-fenton and solar photoelectro-fenton. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 25, n. 3, p. 393–417 , 2014. <http://doi.org/10.5935/0103-5053.20130257>
- [75] SHANKER, U.; JASSAL, V.; RANI, M. Degradation of toxic PAHs in water and soil using potassium zinc hexacyanoferrate nanocubes. **Journal of Environmental Management**, 204, p. 337–348 , 2017. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.015>

- [76] JASSAL, V.; SHANKER1, U. Synthesis, Characterization and Applications of Nano-structured Metal Hexacyanoferrates: A Review. **Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 02, n. 02, p. 1–14 , 2015. <http://doi.org/10.4172/2380-2391.1000128>
- [77] MATSUMOTO, T. *et al.* Programmable spin-state switching in a mixed-valence spin-crossover iron grid. **Nature Communications**, 5, n. 1, p. 3865 , 2014. <http://doi.org/10.1038/ncomms4865>
- [78] WANG, Y. *et al.* A reduced graphene oxide/mixed-valence manganese oxide composite electrode for tailorable and surface mountable supercapacitors with high capacitance and super-long life. **Energy & Environmental Science**, 10, n. 4, p. 941–949 , 2017. <http://doi.org/10.1039/C6EE03773A>
- [79] PADIGI, P. *et al.* Prussian Green: A High Rate Capacity Cathode for Potassium Ion Batteries. **Electrochimica Acta**, 166, p. 32–39 , 2015. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.084>
- [80] SINGH, V.; MAJOR, D. T. Electronic Structure and Bonding in Co-Based Single and Mixed Valence Oxides: A Quantum Chemical Perspective. **Inorganic Chemistry**, 55, n. 7, p. 3307–3315 , 2016. <http://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02426>
- [81] MARKOVICH, I.; MANDLER, D. Effect of an alkylsilane monolayer on an indium-tin oxide surface on the electrochemistry of hexacyanoferrate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 484, n. 2, p. 194–202 , 2000. [http://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00084-X](http://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00084-X)
- [82] DE TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, K.; LEZNA, R. O. Metal Hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in Situ Characterization, and Applications. **Chemistry of Materials**, 15, n. 16, p. 3046–3062 , 2003. <http://doi.org/10.1021/cm0341540>
- [83] HELI, H.; MAJDI, S.; SATTARAHMADY, N. Ultrasensitive sensing of N-acetyl-l-cysteine using an electrocatalytic transducer of nanoparticles of iron(III) oxide core–cobalt hexacyanoferrate shell. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 145, n. 1, p. 185–

- 193 , 2010. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.11.065>
- [84] ZHANG, L.; CHEN, L.; ZHOU, X.; LIU, Z. Morphology-Dependent Electrochemical Performance of Zinc Hexacyanoferrate Cathode for Zinc-Ion Battery. **Scientific Reports**, 5, n. July, p. 1–11 , 2015. <http://doi.org/10.1038/srep18263>
- [85] JASSAL, V.; SHANKER, U.; KAITH, B. S.; SHANKAR, S. Green synthesis of potassium zinc hexacyanoferrate nanocubes and their potential application in photocatalytic degradation of organic dyes. **RSC Advances**, 5, n. 33, p. 26141–26149 , 2015. <http://doi.org/10.1039/c5ra03266k>
- [86] MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias E Materiais Utilizados Em Fotocatálise Heterogênea Para Geração De Hidrogênio Através Da Fotólise Da Água. **Quimica Nova**, 40, n. 5, p. 561–571 , 2017. <http://doi.org/10.21577/0100-4042.20170015>
- [87] RICCI, F.; PALLESCHEI, G. Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, 21, n. 3, p. 389–407 , 2005. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bios.2004.12.001>
- [88] JIANG, Y. *et al.* Functionalization of graphene with electrodeposited Prussian blue towards amperometric sensing application. **Talanta**, 85, n. 1, p. 76–81 , 2011. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.03.028>
- [89] LIAN, C.-S.; WANG, J.-T.; DUAN, W.; CHEN, C. Phonon-mediated high-T c superconductivity in hole-doped diamond-like crystalline hydrocarbon. **Scientific Reports**, 7, n. 1, p. 1464 , 2017. <http://doi.org/10.1038/s41598-017-01541-6>
- [90] HEMBACHER, S.; GIESSIBL, F. J.; MANNHART, J.; QUATE, C. F. Revealing the hidden atom in graphite by low-temperature atomic force microscopy. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 100, n. 22, p. 12539 LP – 12542 , 2003.
- [91] BOZDAGANYAN, M. E.; OREKHOV, P. S.; SHAYTAN, A. K.; SHAITAN, K. V. Comparative Computational Study of Interaction of C₆₀-Fullerene and Tris-Malonyl-

- C₆₀-Fullerene Isomers with Lipid Bilayer: Relation to Their Antioxidant Effect. **PLOS ONE**, 9, n. 7, p. e102487 , 2014.
- [92] HUSSAIN, M.; NAEEM, M. N.; SHAHZAD, A.; HE, M. Vibrational behavior of single-walled carbon nanotubes based on cylindrical shell model using wave propagation approach. **AIP Advances**, 7, n. 4, p. 45114 , 2017. <http://doi.org/10.1063/1.4979112>
- [93] IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, 354, n. 6348, p. 56–58 , 1991. <http://doi.org/10.1038/354056a0>
- [94] PENG, B. *et al.* Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. **Nature Nanotechnology**, 3, n. 10, p. 626–631 , 2008. <http://doi.org/10.1038/nnano.2008.211>
- [95] HONG, S.; MYUNG, S. Nanotube electronics: A flexible approach to mobility. **Nature Nanotechnology**, 2, n. 4, p. 207–208 , 2007. <http://doi.org/10.1038/nnano.2007.89>
- [96] POP, E.; MANN, D.; WANG, Q.; GOODSON, K.; DAI, H. Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature. **Nano Letters**, 6, n. 1, p. 96–100 , 2006. <http://doi.org/10.1021/nl052145f>
- [97] SOUZA FILHO, A. G. DE; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de Carbono. **Química Nova**, 30, n. 7, p. 1695–1703 , 2007. <http://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700037>
- [98] ZAMORA-LEDEZMA, C. *et al.* Conductivity anisotropy of assembled and oriented carbon nanotubes. **Physical Review E**, 84, n. 6, p. 062701 , 2011. <http://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.062701>
- [99] MENG, L.; FU, C.; LU, Q. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. **Progress in Natural Science**, 19, n. 7, p. 801–810 , 2009. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.08.011>
- [100] ZHOU, Y.; AZUMI, R. Carbon nanotube based transparent conductive films: progress,

- challenges, and perspectives. **Science and Technology of Advanced Materials**, 17, n. 1, p. 493–516 , 2016. <http://doi.org/10.1080/14686996.2016.1214526>
- [101] HAN, Q.; CHEN, N.; ZHANG, J.; QU, L. Graphene/graphitic carbon nitride hybrids for catalysis. **Materials Horizons**, 4, n. 5, p. 832–850 , 2017. <http://doi.org/10.1039/C7MH00379J>
- [102] MITTAL, M.; KUMAR, A. Carbon nanotube (CNT) gas sensors for emissions from fossil fuel burning. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 203, p. 349–362 , 2014. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.080>
- [103] ELEFTHERIOU, C. G. *et al.* Carbon nanotube electrodes for retinal implants: A study of structural and functional integration over time. **Biomaterials**, 112, p. 108–121 , 2017. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.10.018>
- [104] PENG, L.-M.; ZHANG, Z.; WANG, S. Carbon nanotube electronics: recent advances. **Materials Today**, 17, n. 9, p. 433–442 , 2014. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.008>
- [105] CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, 81, n. 1, p. 109–162 , 2009.
- [106] MARTÍN, A.; ESCARPA, A. Graphene: The cutting-edge interaction between chemistry and electrochemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 56, p. 13–26 , 2014. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.12.008>
- [107] GRANADEIRO, C. M. *et al.* Photoluminescent bimetallic-3-hydroxypicolinate/graphene oxide nanocomposite. **RSC Advances**, 2, n. 25, p. 9443 , 2012. <http://doi.org/10.1039/c2ra21388e>
- [108] ZHAO, D.; SHENG, G.; CHEN, C.; WANG, X. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible irradiation on graphene@TiO₂ dyade structure. **Applied Catalysis B: Environmental**, 111–112, p. 303–308 , 2012. <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.012>

- [109] NEZAKATI, T.; COUSINS, B. G.; SEIFALIAN, A. M. Toxicology of chemically modified graphene-based materials for medical application. **Archives of Toxicology**, 88, n. 11, p. 1987–2012 , 2014. <http://doi.org/10.1007/s00204-014-1361-0>
- [110] ABOUTALEBI, S. H. *et al.* Comparison of GO, GO/MWCNTs composite and MWCNTs as potential electrode materials for supercapacitors. **Energy & Environmental Science**, 4, n. 5, p. 1855 , 2011. <http://doi.org/10.1039/c1ee01039e>
- [111] MORALES-NARVÁEZ, E.; MERKOÇI, A. Graphene oxide as an optical biosensing platform. **Advanced Materials**, 24, n. 25, p. 3298–3308 , 2012. <http://doi.org/10.1002/adma.201200373>
- [112] KULKARNI, D. D.; CHOI, I.; SINGAMANENI, S. S.; TSUKRUK, V. V. Graphene Oxide–Polyelectrolyte Nanomembranes. **ACS Nano**, 4, n. 8, p. 4667–4676 , 2010. <http://doi.org/10.1021/nn101204d>
- [113] AMBROSI, A. *et al.* Graphene and its electrochemistry – an update. **Chemical Society Reviews**, 45, n. 9, p. 2458–2493 , 2016. <http://doi.org/10.1039/C6CS00136J>
- [114] LIU, S.-Q.; CHENG, S.; FENG, L.-R.; WANG, X.-M.; CHEN, Z.-G. Effect of alkali cations on heterogeneous photo-Fenton process mediated by Prussian blue colloids. **Journal of Hazardous Materials**, 182, n. 1–3, p. 665–671 , 2010. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.083>
- [115] LI, C. H.; NANBA, Y.; ASAKURA, D.; OKUBO, M.; TALHAM, D. R. Li-ion and Na-ion insertion into size-controlled nickel hexacyanoferrate nanoparticles. **RSC Advances**, 4, n. 48, p. 24955–24961 , 2014. <http://doi.org/10.1039/c4ra03296a>
- [116] RANI, M.; RACHNA; SHANKER, U. Metal hexacyanoferrates nanoparticles mediated degradation of carcinogenic aromatic amines. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, 10, p. 36–50 , 2018. <http://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.04.005>

- [117] JANA, S.; MONDAL, A. Fabrication of SnO₂ /α-Fe₂O₃, SnO₂ /α-Fe₂O₃-PB Heterostructure Thin Films: Enhanced Photodegradation and Peroxide Sensing. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 6, n. 18, p. 15832–15840 , 2014. <http://doi.org/10.1021/am5030879>
- [118] LI, X. *et al.* Excellent photo-Fenton catalysts of Fe-Co Prussian blue analogues and their reaction mechanism study. **Applied Catalysis B: Environmental**, 179, p. 196–205 , 2015. <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.033>
- [119] WANG, N. *et al.* Prussian Blue Microcrystals with Morphology Evolution as a High-Performance Photo-Fenton Catalyst for Degradation of Organic Pollutants. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 11, n. 1, p. 1174–1184 , 2019. <http://doi.org/10.1021/acsmami.8b14987>
- [120] WANG, S.; GU, M.; XU, J.; HAN, L.; YI, F.-Y. Morphological control of lanthanide ferrocyanides and their highly efficient catalytic degradation performance toward organic dyes under dark ambient conditions. **Dalton Transactions**, 47, n. 17, p. 5933–5937 , 2018. <http://doi.org/10.1039/C8DT00925B>
- [121] SHARMA, O.; SHARMA, M. K. Copper hexacyanoferrate(II) as photocatalyst:Decolorisation of neutral red dye. **International Journal of ChemTech Research**, 5, n. 6, p. 2706–2716 , 2013.
- [122] SHARMA, O.; SHARMA, M. K. Use of cobalt hexacyanoferrate(II) semiconductor in photocatalytic degradation of neutral red dye. **International Journal of ChemTech Research**, 5, n. 4, p. 1615–1622 , 2013.
- [123] OMPRAKASH, S.; KUMAR, M.; KUMAR, S. M. Use of Nickel Hexacyanoferrate(II) Semiconductor in Photocatalytic Degradation of Neutral Red Dye. **International Journal of Research in Chemistry and Environment**, 3, n. 2, p. 113–119 , 2013.
- [124] SHARMA, O.; SHARMA, M.; UPADHYAY, D. P.; SHARMA, M. K. Photochemical degradation of AmidoBlack-10b using nickel hexacyanoferrate (II) as semiconductor. **Journal of Industrial Pollution Control**, 28, n. 2, p. 171–176 , 2012.

- [125] UPADHYAY, R.; SHARMA, O. P.; JAKAR, S.; SHARMA, R. K.; SHARMA, M. K. Photocatalytic degradation of azure B using copper hexacyanoferrate (II) as semiconductor. **International Journal of Chemical Sciences**, 11, n. 1, p. 331–340 , 2013.
- [126] TAK, P.; AMETA, A.; AMETA, R.; SHARMA, V. K.; PUNJABI, P. B. Use of Copper Hexacyanoferrate (Ii) As a Photocatalyst for Degradation of Bismark Brown. **International Journal of Chemical Science**, 8, n. 1, p. 351–361 , 2010.
- [127] TAK, PARAS; AMETA, RAKSHIT; SHARMA, JAGDISH CHANDRA; JHALA, YUVRAJ; PUNJABI, P. B. Photocatalytic degradation of rose bengal in presence of copper hexacyanoferrate (II). **International Journal of Chemical Sciences**, 7, n. 4, p. 2736–2746 , 2009.
- [128] LI, X. *et al.* Prussian blue/TiO₂ nanocomposites as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of organic pollutants in water. **Catalysis Science & Technology**, 5, n. 1, p. 504–514 , 2015. <http://doi.org/10.1039/C4CY00947A>
- [129] NOSSOL, E.; NOSSOL, A. B. S.; ZARBIN, A. J. G.; BOND, A. M. Carbon nanotube/Prussian blue nanocomposite film as a new electrode material for environmental treatment of water samples. **RSC Advances**, 3, n. 16, p. 5393–5400, 2013. <http://doi.org/10.1039/c3ra40397a>
- [130] RACHNA; RANI, M.; SHANKER, U. Degradation of tricyclic polyaromatic hydrocarbons in water, soil and river sediment with a novel TiO₂ based heterogeneous nanocomposite. **Journal of Environmental Management**, 248, p. 109340 , 2019. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109340>
- [131] RACHNA; RANI, M.; SHANKER, U. Sunlight mediated improved photocatalytic degradation of carcinogenic benz[α]anthracene and benzo[α]pyrene by zinc oxide encapsulated hexacyanoferrate nanocomposite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 381, n. January, p. 111861 , 2019. <http://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111861>

- [132] RACHNA; RANI, M.; SHANKER, U. Enhanced photocatalytic degradation of chrysene by Fe₂O₃@ZnHCF nanocubes. **Chemical Engineering Journal**, 348, p. 754–764, 2018. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.185>
- [133] RANI, M.; SHANKER, U. Insight in to the degradation of bisphenol A by doped ZnO@ZnHCF nanocubes: High photocatalytic performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, 530, p. 16–28 , 2018. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.06.070>
- [134] LEE, H.-K.; LEE, H.-J.; CHOI, J.-W.; OH, W.; CHOI, S.-J. Selective removal of cesium ions from aqueous solutions by zinc hexacyanoferrate functionalized magnetic carbon nanotube composites as adsorbent. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 314, n. 3, p. 2357–2363, 2017. <http://doi.org/10.1007/s10967-017-5516-3>
- [135] SUBRAMANI, K.; SATHISH, M. Facile synthesis of ZnO nanoflowers/reduced graphene oxide nanocomposite using zinc hexacyanoferrate for supercapacitor applications. **Materials Letters**, 236, p. 424–427, 2019. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.111>
- [136] JAYALAKSHMI, M.; SCHOLZ, F. Performance characteristics of zinc hexacyanoferrate/Prussian blue and copper hexacyanoferrate/Prussian blue solid state secondary cells. **Journal of Power Sources**, 91, n. 2, p. 217–223, 2000. [http://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00475-4](http://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00475-4)
- [137] FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria i: Calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, 22, n. 5, p. 724–731, 1999. <http://doi.org/10.1590/s0100-40421999000500016>
- [138] VANINI, G. *et al.* Multivariate optimisation of ICP OES instrumental parameters for Pb/Ba/Sb measurement in gunshot residues. **Microchemical Journal**, 120, p. 58–63, 2015. <http://doi.org/10.1016/j.microc.2015.01.003>
- [139] DAMASCENO, D. *et al.* Análise multivariada de imagens na química: Um experimento para determinação do pH de águas potáveis. **Química Nova**, 38, n. 6, p. 836–841 , 2015. <http://doi.org/10.5935/0100-4042.20150082>

- [140] AMARAL, B. DO. Avaliação do método QuEChERS para extração de contaminantes de preocupação emergente em diferentes matrizes ambientais. (Tese de doutorado), 2018. Universidade Federal do Paraná.
- [141] BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *In: Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.
- [142] TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Quimica Nova**, 29, n. 2, p. 338–350, 2006. <http://doi.org/10.1590/s0100-40422006000200026>
- [143] BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *In: Como Fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2 ed. Campinas: Editora Unicamp , 2001.
- [144] BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Ed. da UNICAMP, 2. ed., , 1996.
- [145] LIMA, A. P. *et al.* Investigation on acid functionalization of double-walled carbon nanotubes of different lengths on the development of amperometric sensors. **Electrochimica Acta**, 299, p. 762–771, 2019. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.042>
- [146] TRINDADE SOARES, P. H.; NOSSOL, E. Self-Recharging Reduced Graphene Oxide-Prussian Blue Electrodes for Transparent Batteries. **ACS Applied Nano Materials**, 2, n. 4, p. 2241–2249, 2019. <http://doi.org/10.1021/acsnm.8b02122>
- [147] RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, J. *et al.* An atypical coordination in hexacyanometallates: Structure and properties of hexagonal zinc phases. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 68, n. 9, p. 1630–1642, 2007. <http://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.03.054>
- [148] MORAES, M. B.; CIVIDANES, L.; THIM, G. Synthesis of Graphene Oxide and

Functionalized CNT Nanocomposites Based on Epoxy Resin. **Journal of Aerospace Technology and Management**, 10, 2018. <http://doi.org/10.5028/jatm.v10.944>

- [149] XIONG, J. *et al.* The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite. **Carbon**, 44, n. 13, p. 2701–2707, 2006. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.04.005>
- [150] CHEN, J. *et al.* Engineering graphene/carbon nanotube hybrid for direct electron transfer of glucose oxidase and glucose biosensor. **Journal of Applied Electrochemistry**, 42, n. 10, p. 875–881 , 2012. <http://doi.org/10.1007/s10800-012-0461-x>
- [151] TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, 53, n. 3, p. 1126–1130 , 1970. <http://doi.org/10.1063/1.1674108>
- [152] DONG, X. *et al.* Synthesis of graphene–carbon nanotube hybrid foam and its use as a novel three-dimensional electrode for electrochemical sensing. **Journal of Materials Chemistry**, 22, n. 33, p. 17044, 2012. <http://doi.org/10.1039/c2jm33286h>
- [153] REINA, A. *et al.* Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. **Nano Letters**, 9, n. 1, p. 30–35 , 2009. <http://doi.org/10.1021/nl801827v>
- [154] MAŽEIKIENĖ, R.; NIAURA, G.; MALINAUSKAS, A. Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide at Prussian blue modified electrode: An in situ Raman spectroelectrochemical study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 660, n. 1, p. 140–146 , 2011. <http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.06.022>
- [155] VASHNIA, S.; TAVAKOLI, H.; CHERAGHALI, R.; SEPEHRIAN, H. Zinc hexacyanoferrate loaded mesoporous MCM-41 as a new adsorbent for cesium: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Desalination and Water Treatment**, 55, n. 5, p. 1220–1228, 2014. <http://doi.org/10.1080/19443994.2014.924031>
- [156] RANI, M.; SHANKER, U. Removal of carcinogenic aromatic amines by metal hexacyanoferrates nanocubes synthesized via green process. **Journal of Environmental**

Chemical Engineering, 5, n. 6, p. 5298–5311 , 2017.
<http://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.028>

- [157] AMGARTEN, D. R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso.** (Dissertação de mestrado). 80 p. 2006. Universidade Federal de Campinas. São Paulo.
- [158] BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, 62, n. 7, p. 1723–1732 , 1940. <http://doi.org/10.1021/ja01864a025>
- [159] 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**, 54, n. 11, p. 2201–2218 , 1982. <http://doi.org/10.1351/pac198254112201>
- [160] NG, C. W.; DING, J.; GAN, L. M. Structure and magnetic properties of Zn-Fe cyanide. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 34, n. 8, p. 1188–1192 , 2001. <http://doi.org/10.1088/0022-3727/34/8/309>
- [161] CAI, D.; SONG, M. Recent advance in functionalized graphene/polymer nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, 20, n. 37, p. 7906–7915 , 2010. <http://doi.org/10.1039/c0jm00530d>
- [162] LIU, Y. *et al.* Synthesis of porous carbon nanotubes foam composites with a high accessible surface area and tunable porosity. **Journal of Materials Chemistry A**, 1, n. 33, p. 9508–9516 , 2013. <http://doi.org/10.1039/c3ta10695k>
- [163] KUBELKA, P. **An Article on Optics of Paint Layers.** 31, n. 1930, p. 1–16 , 1931.
- [164] WOJDEŁ, J. C.; BROMLEY, S. T. Band gap variation in Prussian Blue via cation-induced structural distortion. **Journal of Physical Chemistry B**, 110, n. 48, p. 24294–24298 , 2006. <http://doi.org/10.1021/jp064517u>
- [165] ALIJI, I.; NAJDOSKI, M.; VELEVSKA, J. A Simple Chemical Method for Deposition of Electrochromic Cobalt International Journal of Sciences : A Simple Chemical Method

for Deposition of Electrochromic Cobalt Hexacyanoferrate Thin Films. **International Journal of Sciences: Basic and Applied Research**, 40, n. 1, p. 242–257, 2018.

- [166] MOCTEZUMA, E.; LEYVA, E.; AGUILAR, C. A.; LUNA, R. A.; MONTALVO, C. Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, 243, p. 130–138, 2012. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.010>
- [167] RUAS, D. B. **Aplicação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV como pós-tratamento de reator anaeróbio em efluentes de indústrias de celulose kraft branqueada**. p. 137, 2008 (Dissertação de mestrado). Universidade de São Carlos, São Paulo.
- [168] FRAGA, T. J. M.; CARVALHO, M. N.; GHISLANDI, M. G.; MOTTA SOBRINHO, M. A. DA. Functionalized Graphene-Based Materials as Innovative Adsorbents of Organic Pollutants: A Concise Overview. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 36, n. 1, p. 1–31, 2019. <http://doi.org/10.1590/0104-6632.20190361s20180283>
- [169] LI, C.; HU, R.; LU, X.; BASHIR, S.; LIU, J. L. Efficiency enhancement of photocatalytic degradation of tetracycline using reduced graphene oxide coordinated titania nanoplatelet. **Catalysis Today**, 2019. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.038>
- [170] YADAV, M. *et al.* Sensitive Determination of Acetaminophen in the Presence of Dopamine and Pyridoxine Facilitated by their Extent of Interaction with Single-walled Carbon Nanotubes. **Electroanalysis**, 2019. <http://doi.org/10.1002/elan.201900178>
- [171] SAMPAIO, M. J.; BENYOUNES, A.; SERP, P.; FARIA, J. L.; SILVA, C. G. Photocatalytic synthesis of vanillin using N-doped carbon nanotubes/ZnO catalysts under UV-LED irradiation. **Applied Catalysis A: General**, 551, n. August 2017, p. 71–78 , 2018. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.12.002>
- [172] ZHANG, M. *et al.* Nitrogen-Doped 3D Graphene/MWNTs Nanoframework-Embedded Co₃O₄ for High Electrochemical Performance Supercapacitors. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, 5, n. 6, p. 5099–5107 , 2017. <http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00453>

- [173] XIA, X. H. *et al.* Self-supported hydrothermal synthesized hollow Co₃O₄ nanowire arrays with high supercapacitor capacitance. **Journal of Materials Chemistry**, 2011. doi:10.1039/c1jm10946d <http://doi.org/10.1039/c1jm10946d>
- [174] HUANG, Y.; HU, X.; QIAN, Y.; HUANG, S.; LI, D. Improved photodegradation performance of zinc oxide/carbon nanotubes/reduced graphene oxide composites. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, 27, n. 8, p. 619–625, 2019. <http://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1623790>
- [175] GONG-XUAN; LANZHOU, M. S. Photocatalyst Based on Graphene. **Analysis and Testing Technology and Instruments**, p. 215–229, 2014.
- [176] CHOLERTON, T. J.; HUNT, J. H.; KLINKERT, G.; MARTIN-SMITH, M. Spectroscopic studies on ranitidine—its structure and the influence of temperature and pH. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, 1984. doi:10.1039/P29840001761 <http://doi.org/10.1039/P29840001761>
- [177] DUMANOVIC, D.; JURANIĆ, I.; DŽELETOVIĆ, D.; VASIĆ, V. M.; JOVANOVIĆ, J. Protolytic constants of nizatidine, ranitidine and N,N'-dimethyl-2-nitro-1,1-ethenediamine; spectrophotometric and theoretical investigation. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 15, n. 11, p. 1667–1678, 1997. [http://doi.org/10.1016/S0731-7085\(96\)01977-2](http://doi.org/10.1016/S0731-7085(96)01977-2)
- [178] MARCOLINO-JR, L. H. **Eletrodos Voltamétricos E Amperométricos Para a Determinação De Espécies De Interesse Farmacêutico**. 166 p., (Tese de doutorado). 2007. Universidade de São Carlos, São Carlos.
- [179] RIVAS, J.; GIMENO, O.; CARBAJO, M.; BORRALHO, T. Aqueous ranitidine elimination in photolytic processes. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, 42, n. 6, p. 541–543 , 2010.
- [180] FANG, J.-Y.; LING, L.; SHANG, C. Kinetics and mechanisms of pH-dependent degradation of halonitromethanes by UV photolysis. **Water Research**, 47, n. 3, p. 1257–

1266 , 2013. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.050>

- [181] LOW, G. K. C.; MCEVOY, S. R.; MATTHEWS, R. W. Formation of Nitrate and Ammonium Ions in Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Containing Nitrogen Atoms. **Environmental Science and Technology**, 25, n. 3, p. 460–467 , 1991. <http://doi.org/10.1021/es00015a013>
- [182] CALZA, P.; PELIZZETTI, E.; MINERO, C. The fate of organic nitrogen in photocatalysis: an overview. **Journal of Applied Electrochemistry**, 35, n. 7–8, p. 665–673 , 2005. <http://doi.org/10.1007/s10800-005-1626-7>