



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE
UBERLÂNDIA**

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**DEGRADAÇÃO DE PARACETAMOL
EMPREGANDO TECNOLOGIA OXIDATIVA
AVANÇADA BASEADA EM FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA USANDO IRRADIAÇÃO
ARTIFICIAL E SOLAR**

Marcela Dias França

Uberlândia – MG

2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE
UBERLÂNDIA**

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Degradação de Paracetamol empregando
Tecnologia Oxidativa Avançada baseada em
fotocatálise heterogênea usando irradiação
artificial e solar**

Marcela Dias França*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Título de MESTRE EM QUÍMICA
(área de concentração FÍSICO-QUÍMICA)

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

*(Bolsista FAPEMIG)

Uberlândia – MG

2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – MESTRADO
E-mail: cpqquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385

ALUNO(A): MARCELA DIAS FRANÇA
NÚMERO DE MATRÍCULA: 10922QMI012
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

***“Degradação de paracetamol empregando tecnologia
oxidativa avançada baseada em fotocatalise heterogênea,
usando irradiações artificial e solar”***

ORIENTADOR(A):

PROF. DR. ANTONIO EDUARDO DA HORA MACHADO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro da TV Universitária, no Campus Santa Mônica, no dia 29 de julho de 2011, às 9h00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado
(IQUFU)

Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó
(IQUFU)

Prof. Dr. Jacques Antonio de Miranda
(UFBA)

Uberlândia, 29 de julho de 2011.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela conclusão de mais uma etapa da minha vida.

À minha querida família. Meu pai pelo incentivo e confiança, à minha mãe que sempre me apoiou, e que às vezes acreditou mais em mim do que eu mesma. Ao meu Irmão que esteve do meu lado durante todo esse período, que passou comigo os momentos bons e também os difíceis, sem ele essa trajetória teria sido no mínimo mais complicada.

Ao meu noivo, pelas palavras de apoio, pelo carinho e compreensão. E por me fazer acreditar que tudo vai dar certo.

À minha avó que nos deixou há quatro anos, mas que com certeza ficaria muito orgulhosa com essa conquista.

Ao meu estimado orientador, Professor Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado, pela oportunidade e confiança, e também pela dedicação e disponibilidade em compartilhar suas experiências científicas.

Ao Paulo Souza Muller Júnior, pela amizade e apoio. E ainda pela contribuição significativa neste trabalho.

Ao Dr. Valdemir Velani, que me co-orientou durante a Iniciação Científica, com quem eu aprendi muito.

Aos meus colegas de trabalho do LAFOT, Karen, Fernanda, Danielle, Lidiane, Larice, Paulo Batista, Danilo, Weverson, pela amizade e contribuições científicas.

Aos meus amigos de graduação Patrícia, Pâmela, Paolla, Eduardo, João Carlos, Marco Aurélio e Sinval, pelas horas de estudo em grupo, distração e principalmente pela amizade.

Ao Sr. Antonio Machado pelo apoio e incentivo.

Ao professor Dr. Manuel Gonzalo Hernandez Terrones diretor do IQUFU, pelo incentivo e amizade.

À secretaria do IQUFU, Sra. Marilda Nunes de Melo Silva, pelas palavras de apoio deste o início de minha graduação.

Ao MSc. Flávio Santos Freitas (IQ-UNICAMP) e ao MSc. Leandro Gustavo da Silva (IQ e DEQ-UFU) pela atenção dada às análises dos materiais encaminhados.

À Juliane pelo auxílio nas análises de DRX.

Ao Professor Dr. Alam Gustavo Trovó pelo auxílio durante as análises no HPLC.

Ao Programa de Pós-graduação em Química desta Universidade, em especial ao professor e coordenador Dr. Reinaldo Ruggiero e a Sra. Mayta Mamede Negreto Peixoto, que contribuem significativamente para bom andamento dos trabalhos de pós-graduação.

A todos os membros da banca, pela atenção e pelas contribuições valiosas para conclusão deste trabalho.

À FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

Resumo

No presente trabalho avaliou-se a oxidação e a mineralização do paracetamol, baseada em processos oxidativos avançados, via fotocatalise heterogênea. Estudou-se a ação de dois fotocatalisadores: dióxido de titânio, e um compósito baseado na associação entre o dióxido de titânio e o corante ftalocianina de zinco.

Inicialmente foram realizados experimentos em escala de laboratório, com irradiação artificial usando lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W. Trabalhou-se com 4 L de solução contendo 10 mg L⁻¹ de paracetamol e 100 mg L⁻¹ do fotocatalisador, avaliando-se a mineralização e a oxidação do paracetamol. Foi avaliada a influência da concentração de peróxido de hidrogênio e do pH nas reações, a fim de encontrar as melhores condições experimentais. Os melhores resultados em escala de laboratório foram obtidos em pH natural (6,80) e empregando-se 33,00 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio. Nessas condições, para o TiO₂ P25, a oxidação com apenas 40 minutos de reação atingiu praticamente 100%, enquanto que a mineralização obtida com 2 h de reação foi de 78%. Para o compósito, a mineralização foi de 63% em 2h de reação, enquanto que uma oxidação de praticamente 100% foi alcançada com 60 minutos de reação.

Empregando um reator CPC (concentrador parabólico composto), para uma escala de trabalho ampliada, foram realizados ensaios fotocatalíticos utilizando radiação solar como fonte de radiação e 50 L de solução aquosa contendo paracetamol. Nesses experimentos, os ensaios foram realizados em pH 3,00 e pH natural. A concentração de peróxido de hidrogênio utilizada foi de 33,00 mg L⁻¹, adotada nos estudos em escala de laboratório. Em escala-piloto, as reações a pH 3,00 mostraram-se mais vantajosas, uma vez que em pH natural foi necessária a utilização de água deionizada no preparo da solução de paracetamol, uma vez que na água de torneira os íons carbonato presentes comprometeram a reação, muito provavelmente pelo consumo de radicais hidroxila. O compósito apresentou melhor eficiência na mineralização do paracetamol em relação aos experimentos em escala de bancada devido ao fato deste aproveitar radiação visível nos processos fotocatalíticos, aumentando a mineralização de 40% para 56%. Em pH natural, a mineralização diminuiu de 56% para 50%, e a oxidação foi mais lenta.

Diante disso, em escala expandida, considerando-se uma possível aplicação em escala real, o pH 3,00 se torna mais interessante, mesmo sendo necessária sua correção antes do descarte do efluente tratado no meio ambiente.

Abstract

In this work, the oxidation and mineralization of paracetamol, based in an advanced oxidative process promoted by heterogeneous photocatalysis, was evaluated. The action of two photocatalysts (titanium dioxide, and a composite based on the association between titanium dioxide and zinc phthalocyanine dye) was studied.

First of all, experiments in laboratory scale were performed using as radiation font a 400 W high pressure mercury lamp. The mineralization of paracetamol, promoted by both photocatalysts, was evaluated working with 4L of solution containing 10 mg L⁻¹ of paracetamol and 100 mg L⁻¹ of photocatalyst.

To find the best experimental conditions, the influence of hydrogen peroxide concentration and pH was evaluated for the reactions. The best results for the reactions in laboratory scale was obtained using 33,00 mg L⁻¹ of hydrogen peroxide in natural pH (6,80). Under these conditions, 100% oxidation was reached in just 40 minutes of reaction using TiO₂ P25, while the mineralization was 78%. Using the composite, the mineralization was 63% in 2 hours of reaction and a oxidation of almost 100% was reached after 60 minutes.

A CPC reactor (compound parabolic concentrator) was employed in the expanded work scale, using the sun as irradiation source. In this case the experiments were performed using 50 L of aqueous solution containing 10 mg L⁻¹ of paracetamol and 100 mg L⁻¹ of photocatalyst. The assays were done at pH 3,00 and natural pH (6,80). The used concentration of hydrogen peroxide was 33,00 mg L⁻¹, adopted after laboratory scale studies.

The reaction at pH 3,00 shows to be more advantageous, since under natural pH (6,80), the use of deionized water was necessary to prepare the solutions, probably because the deleterious action of carbonate ions, known hydroxyl radical scavengers.

Using solar irradiation, the reaction mediated by the composite was more efficient when compared with the assays under laboratory scale since the composite presents the advantage of promoting a better use of visible radiation. Under these conditions, the mineralization increased from 40% to 56% under pH 3,00. At natural pH the oxidation occurred more slowly and the mineralization decreased from 56% to 50%.

Thus, the use of pH 3,00 will be more interesting in real scale applications, even if it is necessary the pH correction before the discard of the treated effluent to the environment.

Índice

Lista de Figuras	13
Lista de Tabelas	18
Lista de Abreviações e símbolos	19
Abstract	8
1 - Introdução.....	21
1.1 - Aspectos gerais.....	21
1.2 - Fármacos no meio ambiente.....	24
1.3 - Rotas de entrada de fármacos no meio ambiente	27
1.4 - Paracetamol: consumo, descarte e contaminação	28
1.5 - Métodos de tratamento convencional disponíveis	29
1.6 – Fotólise direta com luz ultravioleta	31
1.7 – Processos Oxidativos Avançados	32
1.7.2 - Fotocatálise heterogênea	36
1.7.3 - Dióxido de titânio (TiO ₂)	40
1.7.3.1 - Modificações na estrutura do dióxido de titânio	41
1.8 - Radicais hidroxila: geração e quantificação.....	43
1.9 - Fotocatálise solar e os reatores Concentrador Parabólico Composto (CPC).	45
2 - Objetivos	46
3 – Materiais e métodos.....	47
3.1 – Reagentes e outros consumíveis	47
3.2 - Instrumentação	48
3.3 – Sistemas de fotodegradação.....	48
3.3.1 – Sistema de irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio	48
3.3.2 – Fotocatálise solar em planta piloto	50
3.4 – Experimentos de fotodegradação.....	51
3.4.2 – Sistema de irradiação solar em planta piloto	52
3.5 – Análises Químicas	53
3.5.1 – Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	53
3.5.2 – Espectrofotometria.....	53
3.5.3 – Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	54
3.5.4 - Determinação do peróxido de hidrogênio	55
3.5.5 – Neutralização do peróxido de hidrogênio.....	55

3.5.6 – Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	55
3.6 – Caracterização dos fotocatalisadores.....	56
3.6.1 - Medidas da área superficial específica (BET).....	56
3.6.2 - Estimativa do rendimento quântico de formação de radicais hidroxila (OH [•]) dos fotocatalisadores.....	56
3.6.3 – Difractometria de Raios - X (DRX)	58
3.7 – Ensaio de fotodegradação do paracetamol.....	58
3.7.1 – Experimentos controle	59
3.7.1.1 – Avaliação da adsorção do substrato nos fotocatalisadores	59
3.7.1.2 – Avaliação da influência da radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão na degradação do paracetamol.....	59
3.7.1.3 – Avaliação da fotodegradação do paracetamol usando somente peróxido de hidrogênio e radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão	59
3.7.1.3.1 - Avaliação da fotodegradação de paracetamol usando peróxido de hidrogênio na ausência de irradiação.....	60
3.8 - Ensaio de fotocatalise com irradiação artificial.....	60
3.8.1 - Avaliação dos fotocatalisadores TiO ₂ P25 Degussa, TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m na ausência de peróxido de hidrogênio e radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, na degradação do paracetamol	60
3.8.2 – Avaliação da fotodegradação do paracetamol utilizando TiO ₂ P25 Degussa, TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m na presença de peróxido de hidrogênio	60
3.8.3 – Avaliação do consumo de peróxido de hidrogênio na fotodegradação do paracetamol com o fotocatalisador TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m.....	60
3.8.4 – Avaliação do pH na fotodegradação do paracetamol com ambos os fotocatalisadores	61
3.9 – Ensaio de fotocatalise com radiação solar	61
3.9.1 - Avaliação da fotodegradação do paracetamol com o fotocatalisador TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m na ausência de peróxido de hidrogênio	61
3.9.2 - Avaliação da fotodegradação do paracetamol utilizando os fotocatalisadores TiO ₂ P25 e TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m na presença de peróxido de hidrogênio	61
3.9.3 - Avaliação da fotodegradação do paracetamol com o fotocatalisador TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m, com reposição peróxido de hidrogênio, em fotocatalise solar	62

3.9.4 – Avaliação da fotodegradação do paracetamol em pH natural com o fotocatalisador TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m	62
4 – Resultados e Discussão	62
4.1 - Caracterização dos fotocatalisadores	62
4.1.1 – Estimativa do rendimento quântico de formação de radicais hidroxila por parte dos fotocatalisadores.....	62
4.1.2 – Estimativa da área superficial dos fotocatalisadores	65
4.1.3 – Difractometria de raios - X (DRX).....	65
4.1.4 – Absorção óptica e estimativa dos <i>band gap</i> dos catalisadores	66
4.2 - Características do paracetamol.....	70
4.2.1 - Espectro de absorção UV/Visível do paracetamol.....	70
4.2.2 - Espectro no infravermelho (FTIR).....	72
4.3 – Validação da metodologia de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	73
4.4 - Influência do peróxido de hidrogênio nas análises espectrofotométricas	76
4.5 - Reator em escala de bancada.....	77
4.5.1 – Experimentos controle.....	77
4.5.1.1 – Avaliação da adsorção do substrato nos fotocatalisadores.....	77
4.5.1.2 – Avaliação da influência da radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W, na degradação do Paracetamol por fotólise direta	79
4.5.1.3 – Avaliação da fotodegradação de paracetamol usando peróxido de hidrogênio e radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio HP (H ₂ O ₂ /UV).....	80
4.5.1.4 – Avaliação da fotodegradação de paracetamol usando peróxido de hidrogênio na ausência de irradiação.....	82
4.5.2 - Avaliação dos fotocatalisadores e radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão na fotodegradação do paracetamol	83
4.5.3 – Efeito da adição de H ₂ O ₂ durante a fotodegradação do paracetamol por fotocatalise heterogênea	85
4.5.4 – Avaliação da quantidade de peróxido de hidrogênio na fotodegradação do paracetamol, empregando TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m como fotocatalisador.....	88
4.5.5 – Avaliação do pH na fotodegradação do paracetamol utilizando TiO ₂ /FtZn 2,5% ou TiO ₂ P25 como fotocatalisadores.....	91

4.5.5.1 - Influência do pH na fotodegradação do paracetamol sob a ação do fotocatalisador TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m, usando irradiação artificial	91
4.5.5.2 - Influência do pH na degradação do paracetamol sob a ação do fotocatalisador TiO ₂ P25	94
4.6 – Fotocatálise solar empregando o reator CPC	95
4.6.1 - Avaliação da fotodegradação do paracetamol com o fotocatalisador TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m na ausência de peróxido de hidrogênio, em fotocatálise solar	95
4.6.2 - Comparação da fotodegradação do paracetamol pelos fotocatalisadores TiO ₂ P25 e TiO ₂ /FtZn 2,5%, com adição de peróxido de hidrogênio, empregando radiação solar.....	96
4.6.3 - Avaliação da fotodegradação do paracetamol com o fotocatalisador TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m, com reposição de peróxido de hidrogênio	98
4.6.4 - Avaliação da fotodegradação do paracetamol com o fotocatalisador TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m, no reator CPC, nas condições otimizadas em escala de laboratório.....	99
4.7 – Ensaios de toxicidade	101
5 - Conclusões.....	103
6 - Referências	105
7 - Anexos	113
Anexo I. Laudo emitido sobre o paracetamol.....	114
Anexo II. Curva de calibração para a determinação do H ₂ O ₂ residual.....	115
Anexo III.Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo anatase.....	116
Anexo III.Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo rutilo.....	117
ANEXO IV. Curvas de calibração para determinação da concentração de paracetamol via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	118
Anexo V. Fotos ilustrativas dos testes de toxicidade.	119

Lista de Figuras

Figura 1. Distribuição da demanda de água por atividades humana.	22
Figura 2. Distribuição de recursos hídricos do planeta Terra.	22
Figura 3. Representação da estrutura do paracetamol.	28
Figura 4. Esquema mostrando a diferença entre materiais <i>condutores</i> , semicondutores e não condutores. Fonte: (Teixeira e Jardim, 2004).	37
Figura 5. Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor. Fonte: (Teixeira e Jardim, 2004).	38
Figura 6. Estruturas polimorfas do TiO ₂ . Fonte: (Santos, 2010).	40
Figura 7. Representação esquemática de um semicondutor com ação fotocatalítica associado a um corante fotossensibilizador. Fonte: (Galvez e Rodriguez, 2001).	43
Figura 8. Detalhe da superfície refletora do CPC. Fonte: (Mendonça Duarte, Xavier <i>et al.</i> , 2005).	46
Figura 9. Reator fotoquímico empregado em escala de laboratório.	49
Figura 10. Distribuição espectral da lâmpada de 400 W de alta pressão (HP), na faixa de 295-815 nm. Fonte: (Machado, França <i>et al.</i> , 2008).	50
Figura 11. Reator CPC construído e utilizado no Laboratório de Fotoquímica – IQUFU.	51
Figura 12. Difratoograma de raios-X dos fotocatalisadores TiO ₂ P25 e TiO ₂ /FtZn 2,5%.	66
Figura 13. Espectro de reflectância difusa dos fotocatalisadores TiO ₂ P25 (—), TiO ₂ /FtZn 2,5% (—) e da ftalocianina de zinco agregada (—).	69
Figura 14. Espectro de absorção do paracetamol em solução aquosa a pH 3,0. Sobreposto ao espectro experimental encontra-se o espectro teórico obtido empregando a versão dependente do tempo da Teoria do Funcional de Densidade.	71
Figura 15. Representação do modelo teórico empregado na simulação do espectro de absorção do paracetamol em meio aquoso acidificado. Todos os átomos envolvidos (Hidrogênio: branco; Oxigênio: vermelho; Carbono: cinza; Nitrogênio: azul) encontram-se numerados.	71
Figura 16. Espectro de infravermelho do paracetamol. A análise foi realizada utilizando-se um equipamento FTIR Prestige-Shimadzu com resolução de 4 cm ⁻¹ . Foram feitas 20 varreduras em pastilhas de KBr (1/100 m/m).	73

Figura 17. Espectro de absorção das soluções paracetamol e paracetamol/H ₂ O ₂ , e neutralização do H ₂ O ₂ com sulfito de sódio, mostrando a influência do H ₂ O ₂ nas medidas espectrofotométricas.	76
Figura 18. Adsorção do paracetamol nos fotocatalisadores TiO ₂ P25 (●) e TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m (■). Condições: Concentração de paracetamol = 10 mg L ⁻¹ ; Concentração dos fotocatalisadores = 100 mg L ⁻¹ ; pH 3,00. Experimento realizado com agitação, por 2 h no escuro.....	78
Figura 19. (A) – COD normalizado em função do tempo para a fotólise direta do paracetamol. (B) – Espectro de varredura das alíquotas recolhidas ao longo da fotólise. Reator em escala de laboratório. Condições experimentais: concentração de paracetamol = 10 mg L ⁻¹ ; pH = 3,00; Fonte irradiação: lâmpada de 400 W HP; Tempo de reação: 2 h.....	80
Figura 20. Redução do COD (■) e consumo de H ₂ O ₂ (●) em função do tempo, na fotodegradação do paracetamol na presença de peróxido de hidrogênio e ausência de fotocatalisador. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; Concentração de paracetamol = 10 mg L ⁻¹ ; pH = 3,00; Concentração de H ₂ O ₂ = 332 mg L ⁻¹ ; Fonte de irradiação: lâmpada de vapor de mercúrio 400 W HP.....	81
Figura 21. Redução do COD (■) e consumo de H ₂ O ₂ (●) em função do tempo, na fotodegradação do paracetamol na presença de peróxido de hidrogênio e ausência de fotocatalisador. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; Concentração de paracetamol = 10 mg L ⁻¹ ; pH = 3,00; Concentração de H ₂ O ₂ = 332 mg L ⁻¹ ; Sem irradiação.	82
Figura 22. Redução do COD em função do tempo de reação, em reação sem a adição de peróxido de hidrogênio: (●) TiO ₂ P25; (■) TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m. Reator em escala de laboratório, tempo de reação 2 h. Condições experimentais: concentração de paracetamol = 10 mg L ⁻¹ ; [fotocatalisadores] = 100 mg L ⁻¹ ; pH = 3,00; fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W HP.....	83
Figura 23. Espectros de absorção mostrando a degradação do paracetamol em função do tempo e do catalisador, na ausência de peróxido de hidrogênio: (A) TiO ₂ P25; (B) TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m. Reator em escala de laboratório, tempo de reação 2 h. Condições experimentais: Concentração de paracetamol = 10 mg L ⁻¹ ; [fotocatalisadores]: 100 mg L ⁻¹ ; pH = 3,00; fonte de irradiação: lâmpada de vapor de mercúrio HP de 400 W.....	84
Figura 24. Cinética de mineralização do paracetamol em reação sem a adição de peróxido de hidrogênio: (●) TiO ₂ P25; (■) TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m. Reator em escala de	

laboratório, tempo de reação 2 h. Condições experimentais: paracetamol = 10 mg L⁻¹; [fotocatalisadores] = 100 mg L⁻¹; pH = 3,00; na ausência de peróxido de hidrogênio, fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio 400 w HP. 85

Figura 25. (A) Redução do COD em função do tempo e (B) – Cinética de mineralização em reação com adição de peróxido de hidrogênio: (●) TiO₂ P25; (■) TiO₂/FtZn 2,5% m/m. Reator em escala de laboratório, tempo de reação 2 h. Condições experimentais: [paracetamol] = 10 mg L⁻¹; [fotocatalisadores]: 100 mg L⁻¹; pH = 3,00; Concentração de H₂O₂ = 332 mg L⁻¹; Fonte de irradiação: lâmpada de vapor de mercúrio HP de 400 W. 86

Figura 26. (A) - Consumo de H₂O₂ em função do tempo de irradiação e (B) – Cinética de consumo de H₂O₂: (●) TiO₂ P25; (■) TiO₂/FtZn 2,5% m/m. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório, tempo de reação 2 horas; [paracetamol]: 10 mg L⁻¹; [fotocatalisadores]: 100 mg L⁻¹; pH = 3,00; [H₂O₂] = 332,00 mg L⁻¹; Dose de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio HP de 400 W. 88

Figura 27. Redução de COD e consumo de H₂O₂ em função do tempo, em reator em escala de laboratório. Tempo de reação: 2 h. Condições experimentais: [paracetamol]: 10 mg L⁻¹; [fotocatalisador]: TiO₂/FtZn 2,5% m/m (100 mg L⁻¹); pH = 3,00; [H₂O₂] (30% v/v) = 332,00 mg L⁻¹; 166,00 mg L⁻¹; 33,00 mg L⁻¹; Fonte de irradiação: lâmpada de vapor de mercúrio HP de 400 W. 89

Figura 28. (A) Cinética de degradação do paracetamol e (B) Cinética de consumo do peróxido de hidrogênio adicionado. Condições experimentais: [paracetamol]: 10 mg L⁻¹; Fotocatalisador: TiO₂/FtZn 2,5% m/m (100 mg L⁻¹); pH = 3,00; [H₂O₂]: 332 mg L⁻¹ (■); 166,00 mg L⁻¹ (●); 33,00 mg L⁻¹ (▲); Fonte de irradiação: lâmpada HPLN de 400 W. 90

Figura 29. (A) Redução do COD e oxidação do paracetamol a pH natural (▼) em função do tempo a diferentes pH: pH 3,00 (▲); pH 6,80 (■); pH 8,00 (●). (B) – Cinéticas de mineralização a diferentes pH: pH 3,00 (▲); pH 6,80 (■); pH 8,00 (●). Condições experimentais: reator em escala de laboratório; tempo de reação igual a 2 h. Massa de paracetamol: 10 mg L⁻¹; fotocatalisador: TiO₂/FtZn 2,5% m/m = 100 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 33,00 mg L⁻¹; Fonte de irradiação: lâmpada de vapor de mercúrio HP de 400 W. 92

Figura 30. (A) - Consumo do H₂O₂ em função do tempo e do pH: pH 3,00 (▲); pH 6,80 (■); pH 8,00 (●). (B) – Cinética de consumo de H₂O₂: pH 3,00 (●); pH 6,80 (■); pH 8,00 – primeiro estágio (▲); pH 8,00 – segundo estágio (▼). Condições experimentais:

experimentos feitos em escala de laboratório. Tempo de reação 2 h. Massa de paracetamol = 10 mg L⁻¹; fotocatalisador: TiO₂/FtZn 2,5% m/m = 100 mg L⁻¹; pH = 3,00; 6,80 (natural) e 8,00; concentração de H₂O₂ = 33,00 mg L⁻¹, 30% v/v, fonte de irradiação: lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W HP..... 93

Figura 31. (A) – Variação do COD a pH natural (6,80) (■), oxidação (▲) e consumo do H₂O₂ (●) em função do tempo de reação, em reação mediada por TiO₂ P25. (B) – Cinética de consumo de H₂O₂ (●) e de mineralização (■). Condições experimentais: experimentos em escala de laboratório, tempo de reação 2 h; [paracetamol]: 10 mg L⁻¹; [fotocatalisador]: = 100 mg L⁻¹; pH = 6,80 (natural), concentração do H₂O₂ = 33,00 mg L⁻¹, 30% v/v; Fonte de irradiação: lâmpada de mercúrio de 400 W HP..... 94

Figura 32. (A) – Variação do COD (■) e oxidação do paracetamol (▲) durante fotocatalise solar sob a ação do compósito TiO₂/FtZn 2,5% m/m. (B) – Comportamento do espectro de absorção durante a reação fotocatalítica. Condições experimentais: reator CPC; Dose acumulada = 700 kJ m⁻²; [paracetamol]: 10 mg L⁻¹; [fotocatalisador]: 100 mg L⁻¹; pH = 3,00; Fonte de irradiação: Solar; Ausência de H₂O₂. 96

Figura 33. (A) – Variação do COD na presença de peróxido de hidrogênio: TiO₂/FtZn 2,5% m/m (●); TiO₂ P25 (■). (B) – Consumo de H₂O₂ durante a reação fotocatalítica: TiO₂/FtZn m/m 2,5% (●); TiO₂ P25 (■). Condições experimentais: Fotocatálise solar com reator CPC; Dose de energia acumulada: 700 kJ m⁻²; [paracetamol]: 10 mg L⁻¹; [fotocatalisador]: 100 mg L⁻¹; pH = 3,00; [H₂O₂]: 33,00 mg L⁻¹..... 97

Figura 34. Variação da concentração de paracetamol ao longo do experimento de fotodegradação, medida por CLAE, na reação induzida por radiação solar e mediada pelos dois fotocatalisadores: TiO₂ P25 (■); TiO₂/FtZn 2,5% m/m (▲). Condições experimentais: [paracetamol] = 10 mg L⁻¹; [fotocatalisador]: 100 mg L⁻¹; pH = 3,00; [H₂O₂] = 33,00 mg L⁻¹..... 98

Figura 35. Variação do COD (■), oxidação (▼) e consumo de H₂O₂ (●) em função do tempo, em degradação empregando reator CPC e radiação solar: 700 kJ m⁻² de dose de UVA acumulada. Condições experimentais: [paracetamol]: 10 mg L⁻¹; [fotocatalisador]: TiO₂/FtZn 2,5% m/m = 100 mg L⁻¹; pH = 3; concentração de H₂O₂ = 33,00 mg L⁻¹ (30% v/v), com adição de mais 33,00 mg L⁻¹ após 300 kJ m⁻² de dose acumulada. 99

Figura 36. (A) – Variação do COD (■), peróxido de hidrogênio (●), e oxidação (▲). (B) – Cinética de consumo de H₂O₂ (▲), mineralização (■) e de oxidação (●). Condições experimentais: Fotocatálise solar com reator CPC; Dose de energia

acumulada: 700 kJ m^{-2} ; [paracetamol]: 10 mg L^{-1} ; [fotocatalisador]: $\text{TiO}_2/\text{FtZn } 2,5\%$
 $\text{m/m} = 100 \text{ mg L}^{-1}$; pH = natural (6,80); $[\text{H}_2\text{O}_2]$: $33,00 \text{ mg L}^{-1}$ 101

Lista de Tabelas

Tabela 1. Concentração média de paracetamol encontrado nos ambientes aquáticos, em alguns países.	26
Tabela 2. Métodos convencionais de tratamento de água.	30
Tabela 3. Potencial de oxidação eletroquímica de diferentes oxidantes.	33
Tabela 4. Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	34
Tabela 5. Descrição dos reagentes utilizados.	47
Tabela 6. Rendimento quântico de produção de radicais hidroxila.....	63
Tabela 7. Área específica BET dos fotocatalisadores	65
Tabela 8. Porcentagem de fase anatase e tamanho do cristalito dos fotocatalisadores empregados neste estudo.	66
Tabela 9. Valores estimados para as energias de <i>band gap</i> estimadas para o TiO ₂ P25 e para o compósito TiO ₂ /FtZn 2,5%, com base nos espectros de absorção óptica apresentados na <i>Figura 13</i>	69
Tabela 10. Equação da curva analítica, coeficientes de correlação (R), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), para a determinação de paracetamol.	74
Tabela 11. Redução de COD e cinética de mineralização, para ambos os fotocatalisadores, na presença e na ausência de H ₂ O ₂	87
Tabela 12. Constantes de mineralização e consumo de H ₂ O ₂ , para o fotocatalisador TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m, de acordo com as variações na concentração do H ₂ O ₂	90
Tabela 13. Velocidade de mineralização do paracetamol a diferentes pH, sob a ação do compósito TiO ₂ /FtZn 2,5% m/m e H ₂ O ₂ (33 mg L ⁻¹). As reações ocorreram em escala de laboratório.	92

Lista de Abreviações e símbolos

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária;

BC - Banda de Condução;

BV – Banda de Valência;

CI – Carbono Inorgânico;

COD – Carbono Orgânico Dissolvido;

COT – Carbono Orgânico Total;

CPC – Concentrador Parabólico Composto;

CT – Carbono Total;

DDL – Diacetildihidrolutidina;

DRX – Difractometria de Raios-X

e^- – Elétron transferido para a banda de condução;

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto;

FTIR – Infravermelho por transformada de Fourier;

FtZn – Ftalocianina de zinco;

h^+ - Vacância produzida na banda de valência, com a transferência de elétron para a banda de condução;

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography* (Cromatografia líquida de alta eficiência);

HP – Alta pressão

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia;

LD – Limite de Detecção;

LQ – Limite de Quantificação;

LAFOT – Laboratório de Fotoquímica;

ONU – Organização das Nações Unidas;

OM – Orbital Molecular;

PI – Ponto Isoelétrico;

POA – Processos Oxidativos Avançados;

TC – Tamanho do Cristalito;

UV – Ultravioleta;

US – Ultrassom;

Vis – Visível;

$(\Phi_{\text{OH}\cdot})$ – Rendimento quântico de geração de radicais hidroxila;

λ - Comprimento de onda (nm).

1 - Introdução

1.1 - Aspectos gerais

Historicamente, a água tem exercido um importante papel no desenvolvimento da atividade humana. Atualmente, esta vem se consolidando como um recurso natural estratégico no cenário mundial para o desenvolvimento da economia moderna (Porto-Gonçalves, 2006).

O crescimento econômico extrapola o contexto urbano-industrial vivido no século passado. Na área rural, a superação de antigos paradigmas e a adoção de novas tecnologias tem impulsionado o aumento da produção agrícola. As pesquisas em genética e os modernos maquinários têm alavancado uma produtividade maior nas atividades ligadas à agricultura e à pecuária. Não obstante, a abertura de novas fronteiras agrícolas também tem sido responsável pela intensa atividade do setor, que cada vez mais tem a responsabilidade de suprir a crescente demanda por alimentos (Filho, 1994; Becker, 2001).

O Brasil possui uma posição privilegiada frente a outros países com relação à disponibilidade de recursos naturais: 17% da água potável do planeta encontram-se armazenados em bacias hidrográficas e aquíferos subterrâneos. A maior floresta de regime tropical do planeta se encontra no nosso território. Aliado a isso, o nosso território é privilegiado por um grande período de insolação anual e um regime de ventos e marés favoráveis à exploração energética. Esse conjunto de fatores credencia o Brasil como uma nação com grande potencial de desenvolvimento, uma vez que seus recursos naturais constituem um importante pilar tanto para o desenvolvimento industrial como agrícola.

O alargamento da fronteira agrícola, impulsionado pela crescente demanda por alimentos tem exercido uma grande pressão sobre os recursos naturais, especialmente sobre a água doce, cujo consumo tem aumentado em função da sua crescente utilização nos processos de irrigação e controle de pragas das lavouras. Segundo a ONU¹, os percentuais de demanda da água doce disponível estão agrupados na Figura 1.

¹ ONU, Manual de Educação para o Consumo Sustentável, 2000.

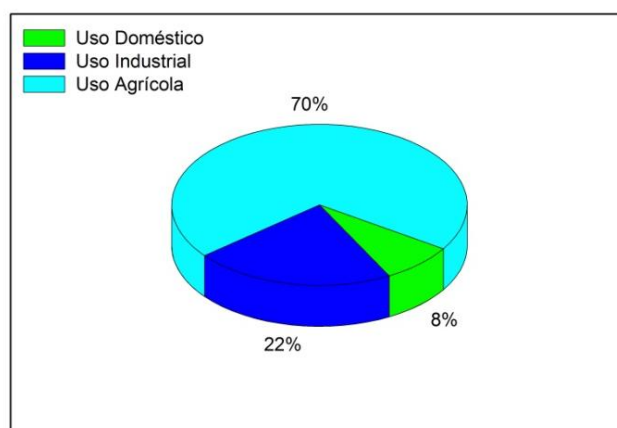


Figura 1. Distribuição da demanda de água por atividades humanas. Fonte: Secretaria de Recursos Hídricos, Ministério do Meio Ambiente.

A relação entre o rápido aumento da população mundial, aumento da produção industrial e expansão das fronteiras agrícolas possuem raízes no capital e no desenvolvimento tecnológico, impulsionando um intenso comércio mundial entre nações. Tudo isto tem ocorrido de forma contínua, crescente e acelerada, ocasionando o aumento da demanda mundial por água doce, cuja abundância e disponibilidade é bem pequena em termos percentuais, como pode ser visualizado na Figura 2.

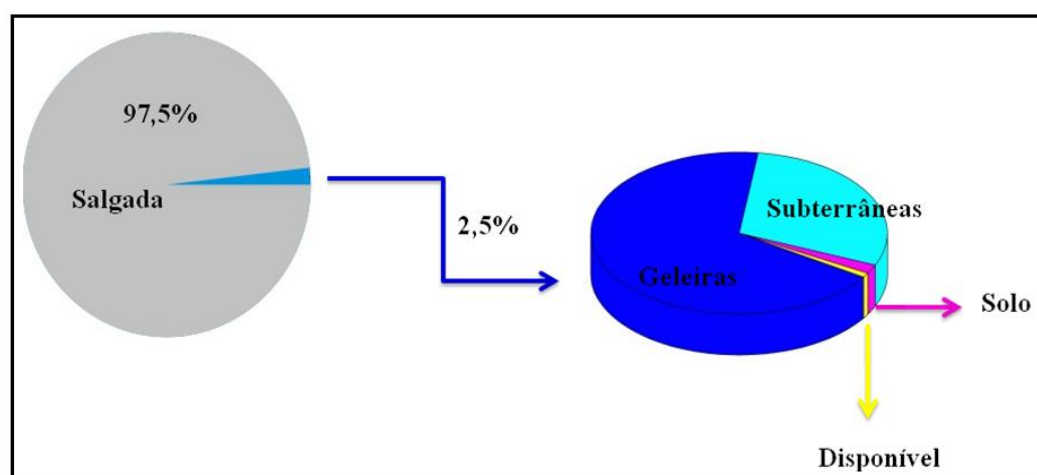


Figura 2. Distribuição de recursos hídricos do planeta Terra. Fonte: Secretaria de Recursos Hídricos, Ministério do Meio Ambiente.

A maior fonte de água encontra-se nos oceanos: 97,5% (água salgada). Resta o percentual de apenas 2,5% como água doce, distribuídos, aproximadamente da seguinte maneira: 68,9% em geleiras, calotas polares ou regiões montanhosas; 29,9% em águas

subterrâneas; 0,9% na umidade do solo, terrenos alagadiços e pântanos; 0,3% correspondente à água disponível na superfície do planeta, em rios e lagos.

Agravando a questão da disponibilidade da água doce no planeta está o fato de que, em diversas regiões, o acesso aos recursos hídricos naturais tem diminuído em função da seca de rios e lagos. O surgimento de novas áreas desérticas e alagamentos frequentes nas cidades são aspectos visíveis das alterações climáticas, alterações estas que guardam estreita relação com as enormes emissões de gases dos carros e das indústrias, que provocam alterações deletérias na camada de ozônio e tem contribuído para o aumento do efeito estufa no planeta (Porto-Gonçalves, 2006). A grande emissão de substâncias tóxicas na atmosfera e nos corpos hídricos tais como pesticidas, hormônios, fármacos, corantes, gorduras e surfactantes, entre outras, tem ocasionado, por seu turno, inúmeros problemas à sustentabilidade dos ecossistemas, sendo esses alguns exemplos relacionados à poluição gerada pela atividade humana (Torres e Costa, 2006).

Ressalta-se que, de forma geral, boa parte dos problemas é fruto do descarte *in natura* desses resíduos na água (esgotos, rios, oceano). Em algumas cidades, a emissão de corantes provenientes de indústrias de alimentos e têxteis ocorre principalmente nos rios, durante a noite, na tentativa de burlar as legislações vigentes. Os prejuízos ocasionados à biota por esse tipo de descarte são incalculáveis (Nogueira, 1995).

O tratamento das águas servidas é um dos principais exemplos do complexo problema do uso, descarte e recuperação da água. As novas políticas de utilização dos recursos hídricos e os efeitos da pressão exercida sobre o aumento na demanda do consumo de água e sua efetiva disponibilidade para esse fim, fazem com que novos e diferenciados processos de tratamento sejam buscados, planejados e aplicados, visando a reciclagem da água (Herrmann, Guillard *et al.*, 2002).

Novas abordagens para aprimorar o tratamento de efluentes são necessárias juntamente com ações coordenadas que visem minimizar a produção de resíduos orgânicos, principalmente os perigosos ou biorecalcitrantes. Com isso, o desenvolvimento e o emprego de novas tecnologias capazes de responder à demanda por processos ambientalmente seguros, ou seja, capazes de executar a mineralização desses compostos (Machado, Miranda *et al.*, 2003; Sattler, C., Funken, K. H. *et al.*, 2004; Wojnárovits, Palfi *et al.*, 2007) - não apenas transferindo-os de fase - são fundamentais para assegurar o desenvolvimento econômico seguro e responsável, garantindo a sustentabilidade do planeta.

Segundo o Programa Hidrológico Internacional da Organização das Nações Unidas (Annan, 2005), o incentivo a novas condutas ambientais, através de medidas econômicas e programas educacionais, é necessário para que sejam minimizados os impactos gerados pelo elevado consumo de água doce. Ações focalizadas sobre consumo e aproveitamento da água na atividade agrícola poderiam ser responsáveis por uma efetiva diminuição da enorme pressão sobre a demanda e as atuais reservas desse recurso.

Nessa perspectiva, o desenvolvimento de novas tecnologias, baseadas nos Processos Oxidativos Avançados (POA), tem contribuído de forma significativa para o tratamento de efluentes industriais e águas residuárias, especialmente aquelas contaminadas com substâncias biorrecalcitrantes (Hoffmann, Martin *et al.*, 1995; Sattler, C., Funken, K. H. *et al.*, 2004). A Fotocatálise Heterogênea (FH) faz parte do conjunto dos POA e se baseia em reações fotoquímicas desenvolvidas na superfície de óxidos semicondutores tais como o dióxido de titânio (TiO₂), quando exposto a radiação com energia adequada. Ao longo dos últimos 35 anos, a abertura dessa fronteira científica tem mobilizado um grande número de cientistas e profissionais, imbuídos na busca de novos materiais, processos, condutas e ações para esse fim (Fujishima e Honda, 1972; Fujishima e Zhang, 2006).

1.2 - Fármacos no meio ambiente

Uma grande quantidade de fármacos de diferentes classes é consumida anualmente no mundo. No Brasil a indústria farmacêutica apresentou um crescimento de 12% no ano de 2010 em relação a 2007. A diversidade de produtos produzidos tem aumentando a cada ano, segundo a Associação Brasileira da Indústria Farmoquímica (Abiquifi, 2010), mostrando ser este um setor de alta rentabilidade.

Dentre esses produtos incluem os fármacos: antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, antidepressivos, anticonvulsionantes, agentes quimioterápicos, anticoncepcionais e outros (Ternes, 1998; Jones, Voulvoulis *et al.*, 2007).

Em paralelo com o aumento desta produção vem o aumento do consumo, destacando-se a automedicação, contribuindo para agravar um dos maiores problemas da sociedade moderna: a contaminação ambiental (Homem, Alves *et al.*, 2010).

Os produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, e alguns subprodutos industriais têm sido considerados “contaminantes emergentes”, e há uma crescente preocupação em relação ao descarte desses produtos devido a sua liberação contínua no ambiente aquático, considerando ainda que sua persistência provoque efeitos ecotoxicológicos graves (Bound e Voulvoulis, 2004; Matamoros e Bayona, 2006). A freqüente ocorrência de fármacos no ambiente aquático e na água potável tem levantado a questão sobre o seu impacto no ambiente e na saúde pública. Os efeitos adversos causados por compostos farmacêuticos incluem toxicidade aquática, desenvolvimento de resistência em bactérias patogênicas, genotoxicidade e distúrbios endócrinos (Krümmerer, 2001).

A situação é alarmante quando, por exemplo, comparada aos pesticidas, já que estes são submetidos a controles minuciosos e já existem regras de descartes. Já os “contaminantes emergentes” vêm sendo lançados no ambiente e o seu descarte por não ser regulamentado, vem ocorrendo de forma indiscriminada (Daughton e Ternes, 1999; Jones, Voulvoulis *et al.*, 2007).

Os descartes desses contaminantes ocorrem de maneira contínua, sendo lançado diariamente no meio ambiente. Assim, mesmo que a concentração encontrada destes fármacos seja quase indetectável, os efeitos nos organismos aquáticos podem passar despercebidos por algum tempo. Entretanto, esses efeitos podem progredir para estágios irreversíveis, alterando a sucessão natural e ecológica (Bartha, Huber *et al.*, 2010).

Os compostos farmacêuticos são projetados para terem um modo específico de ação e serem persistentes, mantendo a estrutura química por tempo suficiente para a sua ação terapêutica, e assim persistem também no ambiente. Mesmo as drogas que possuem meia-vida curta, são passíveis de causar exposições crônicas, uma vez que sua introdução contínua no ambiente leva à bioacumulação (Andreozzi, Raffaele *et al.*, 2003). Além disso, mesmo que a concentração de alguns fármacos encontrados no ambiente seja baixa, a combinação deles pode ter efeitos pronunciados devido aos mecanismos de ação sinérgica (Reis Filho, Barreiro *et al.*, 2007).

Compostos farmacêuticos, dentre eles o paracetamol (Stumpf, Ternes *et al.*, 1999; Nikolaou, Meric *et al.*, 2007), *Tabela 1*, têm sido detectados em amostras ambientais, estações de tratamento de esgoto, águas superficiais do mar, e águas subterrâneas. As concentrações reportadas são da ordem de ng L^{-1} , $\mu\text{g L}^{-1}$, entretanto já foram encontrados compostos no meio ambiente em concentrações da ordem de mg L^{-1} . (Chen, Zhang *et al.*, 2010).

Tabela 1. Concentração média de paracetamol encontrado nos ambientes aquáticos, em alguns países.

Concentração média (ng L ⁻¹)	Ambiente	Referência
20	Água de rio/Japão	(Nakada, Komori <i>et al.</i> , 2007)
42	Água de rio/Espanha	(Gros, Petrovic <i>et al.</i> , 2006)
33	Água de rios e lagos/Coréia do Sul	(Kim, Choi <i>et al.</i> , 2007)
13	Água de rio/Alemanha	(Wiegel, Aulinger <i>et al.</i> , 2004)
59	Efuate de ETE/Espanha	(Bueno, Aguera <i>et al.</i> , 2007)
<20	Efuate de ETE/Reino Unido	(Roberts e Tomas, 2006)
10	Efluente de ETE/Coréia do Sul	(Kim, Choi <i>et al.</i> , 2007)

Fonte: (Trovó, 2009).

Em águas naturais, estes contaminantes surgem principalmente a partir do descarte de efluentes industriais e/ou domésticos e, mesmo sob baixas concentrações (ng L⁻¹ a pg L⁻¹), podem provocar efeitos nocivos em organismos vivos. Ainda, possuem o agravante de serem compostos muito polares e pouco voláteis, aumentando a mobilidade e a persistência no ambiente aquático. Em vista disso, alguns desses compostos já foram detectados em águas superficiais, subterrâneas e até mesmo em águas potáveis (Gebhardt e Schroder, 2007).

Poucos estudos têm abordado a ocorrência e os efeitos de contaminantes emergentes em águas brasileiras (Sodré, Locatelli *et al.*, 2010).

A presença de fármacos residuais no meio ambiente pode apresentar efeitos adversos em organismos aquáticos e terrestres, mesmo sendo projetados para atuarem nos seres humanos, pois os organismos aquáticos exibem os mesmos receptores, podendo afetar qualquer nível da hierarquia biológica, tais como célula, órgão, organismo, população e ecossistema (Suchara, 2007).

1.3- Rotas de entrada de fármacos no meio ambiente

Diferentes fontes podem ser indicadas para explicar o aparecimento desses compostos em ambientes aquáticos. Atualmente é completamente aceito que a principal fonte é representada por efluentes de ETE (Daughton e Ternes, 1999; Andreozzi, Raffaele *et al.*, 2003; Fent, Weston *et al.*, 2006; Nikolaou, Meric *et al.*, 2007). Isto porque grande parte dos medicamentos são parcialmente metabolizados e eliminados através das fezes e urina. No entanto, uma parte é eliminada na forma original e a outra na forma de metabólitos. As taxas de eliminação variam de acordo com a droga, indivíduo e dosagem (Kühne, Ihnen *et al.*, 2000).

Os fármacos são eliminados e canalizados pelo esgoto domésticos, sendo levados às estações de tratamento de esgoto, onde são tratados juntamente com outros constituintes orgânicos e inorgânicos (Tambosi, 2008). Entretanto, tem sido mostrado que alguns desses fármacos não são completamente removidos nas ETE, devido a sua resistência (Ternes, 1998; Fent, Weston *et al.*, 2006; Gebhardt e Schroder, 2007). Além disso, partes desses resíduos permanecem adsorvidos no lodo das estações de tratamento de esgoto durante e após o tratamento (Tusnelda e Fritz, 2003; Ellis, 2006).

A preocupação ambiental que surge com esses compostos, não é com uma contaminação aguda e pontual, uma vez que estes são encontrados em baixa concentração no meio ambiente. O problema enfrentado diz respeito a uma toxicidade crônica, uma vez que estes compostos estão sempre presente no meio, podendo levar a alterações nos corpos aquáticos ao longo do tempo (Zhang, Feng *et al.*, 2008).

No Brasil ainda presencia-se outra realidade. Segundo pesquisa publicada em 2010 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), referente a 2008, pouco mais da metade dos municípios brasileiros (55,2%) possui serviço de esgotamento sanitário por rede coletora, que é o sistema apropriado. É importante salientar que a estatística de acesso à rede coletora de esgoto refere-se apenas à existência do serviço no município, sem considerar a extensão da rede, a qualidade do atendimento, o número de domicílios atendidos, e se o esgoto, depois de recolhido, é devidamente tratado. Apenas 1/3 dos municípios brasileiros efetuavam, em 2008, tratamento do esgoto recolhido (Ibge, 2011). Com isso, 34,8 milhões de pessoas não são beneficiadas por coleta de esgoto, mesmo considerando que o município possua rede coletora de esgoto quando esta atende pelo menos a um distrito, ou parte dele, independente da extensão da rede, número de ligações ou de economias esgotadas.

A rota de principal destaque de contaminação das águas superficiais brasileiras pode ser considerada o lançamento *in natura*, uma vez que há um déficit de infraestrutura em saneamento básico, onde a maioria do esgoto é lançada a céu aberto (Melo, Trovó *et al.*, 2009).

Outras fontes incluem resíduos de fabrico, embora isto seja muito bem regulado, águas residuais de hospital e dos lixiviados provenientes aterros sanitários, onde fora da data de validade as drogas são descartadas no lixo doméstico (Holm, Rugge *et al.*, 1995).

1.4- Paracetamol: consumo, descarte e contaminação

Paracetamol ou acetaminofeno é um fármaco com propriedades analgésicas e antipiréticas, e apresenta efeito antiinflamatório menos potente. A origem das palavras *acetaminofeno* e *paracetamol* originam-se da nomenclatura IUPAC: **N-acetil-para-aminofenol** e **para-acetil-aminofenol**, a sua estrutura se encontra na *Figura 3*. Desde 1993, a IUPAC recomenda para este composto o nome sistemático *N*-(4-hidroxifenil) etanamida (Aniceto e Fattibelo-Filho, 2002). Este medicamento é utilizado nas seguintes formas de apresentação: cápsulas, comprimidos, gotas, xaropes e injetáveis.

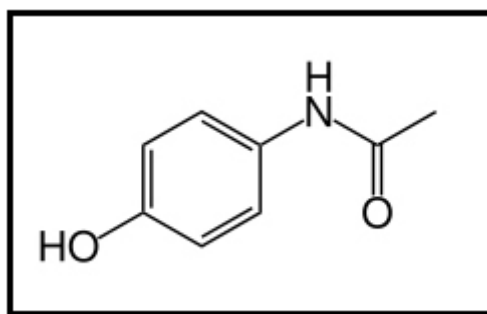


Figura 3. Representação da estrutura do paracetamol.

O paracetamol faz parte da composição de uma série de medicamentos usados contra a constipação comum e sintomas de gripe. As doses recomendadas são usualmente seguras, mas o seu baixo preço e a sua grande facilidade de aquisição pelos pacientes têm provocado o aparecimento de alguns casos de sobredosagem.

O paracetamol é altamente danoso para o fígado devido ao seu alto potencial hepatotóxico, não devendo ser utilizadas mais que 4000 mg diárias (8 comprimidos de 500 mg) (Humberto, 2007). A dose limite diária recomendada para crianças com menos de 37 kg é de 80 mg/kg. Em indivíduos adultos pode ocorrer toxicidade em doses únicas de 10 - 15 g (20 a 30 comprimidos de 500 mg) (150 - 250 mg/kg), e uma dose de 20 a 25 g (40 a 50 comprimidos de 500 mg) pode levar à fatalidade (Vieira, Lupetti *et al.*, 2003).

Segundo a ANVISA, o paracetamol é o princípio ativo do Tylenol, sendo este o quinto medicamento mais vendido em unidade, perdendo apenas para o Cataflam, a Neosaldina, a Novalgina, e o Hipoglós, respectivamente, sendo o terceiro mais vendido em valores, perdendo apenas para o Viagra e Cataflam.

Após ingestão, este medicamento é metabolizado no fígado, e a sua eliminação ocorre a nível renal. De acordo com dados da literatura, cerca de 58 a 68% do paracetamol é excretado na urina durante o uso terapêutico (Muir, Nichols *et al.*, 1997; Humberto, 2007; Nikolaou, Meric *et al.*, 2007; Zhang, Feng *et al.*, 2008).

Justificando mais uma vez que a principal rota de entrada da fármacos no meio ambiente ocorre através das ETE, e assim como não são completamente removidos pelos tratamentos tradicionais aplicados, estes já foram encontrados em diversos ambientes aquáticos. No entanto, mesmo existindo pouca pesquisa no sentido de detectá-los em ambientes aquáticos, na maioria delas o paracetamol é um dos fármacos detectados (Kühne, Ihnen *et al.*, 2000; Krümmerer, 2001).

1.5- Métodos de tratamento convencional disponíveis

A água é o recurso natural mais precioso, e imprescindível para a sobrevivência. Porém, esta geração acompanha o célere processo de poluição das águas superficiais e subterrâneas deixando-a impróprias para o consumo, graças ao uso inconsistente, inconseqüente e até criminoso desse recurso.

Existem vários métodos de tratamento convencionais disponíveis, que podem ser divididos em três grandes classes: físicos, químicos e biológicos (*Tabela 2*).

Tabela 2. Métodos convencionais de tratamento de água.

Tratamentos Físicos	Tratamentos Químicos
Arraste com ar	Estabilização Química
Adsorção por carvão ativado	Catálise
Centrifugação	Clorólise
Destilação	Eletrólise
Eletrodiálise	Hidrólise
Evaporação	Neutralização
Filtração	Oxidação
Floculação	Ozonólise
Cristalização por congelamento	Fotólise
Troca iônica	Precipitação
Destilação por vapor	Redução
Adsorção em resina	
Osmose reversa	Tratamentos Biológicos
Sedimentação	Lodos ativados
Extração líquido - líquido	Lagoas aeradas
Arraste com vapor	Digestão anaeróbica
Ultrafiltração	Tratamento enzimático
Microondas	Filtros de percolação
Incineração	Lagoas de estabilização

Fonte: (Teixeira e Jardim, 2004).

Dentre os métodos de tratamento citados acima, todos têm o seu mérito. Porém, os métodos físicos envolvem basicamente transferência de fase, reduzindo significativamente o volume de efluente contaminado, obtendo duas fases: uma composta pela água tratada, e a outra pelo resíduo contaminante concentrado.

Entre os processos físicos citados acima, os mais utilizados são a adsorção em carvão ativado e a incineração. A adsorção em carvão ativado, assim como outros métodos físicos, necessita de um posterior tratamento para a degradação do contaminante que ficou adsorvido, e, na incineração, além do elevado custo apresentado, por necessitar de grandes quantidades de energia, há uma possibilidade de formação de traços de dioxinas e furanos como subprodutos da oxidação incompleta.

O tratamento biológico é a técnica mais utilizada devido o seu baixo custo, possibilidade de tratar grandes volumes e ainda sua versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos. Os microrganismos, principalmente bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos inócuos. Entretanto, esses processos são sensíveis a algumas variáveis operacionais como, por exemplo, às condições ambientais e às características do efluente, relacionadas à presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis (Hidaka, Yamada *et al.*, 1989).

Esses processos produzem uma quantidade significativa de biomassa, requerem um tempo elevado para oxidar por completo a matéria orgânica, atuam em uma pequena faixa de pH e a temperatura tem que ser monitorada, uma vez que pequenas variações podem comprometer todo um sistema biológico (Woods, Ferguson *et al.*, 1989; Augugliaro, Palmisano *et al.*, 1991).

Vários processos convencionais de tratamentos de efluentes têm sido utilizados com o objetivo de minimizar o impacto ambiental causado por substâncias tóxicas. Entretanto, eles possuem diversos inconvenientes, e as ETE são incapazes de remover completamente compostos persistentes, que acabam sendo lançados nos cursos de água.

Por isso justificam-se os estudos de novos processos de tratamento. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) podem ser vistos como uma alternativa promissora. Estes são caracterizados pela sua alta eficiência e versatilidade, podendo mineralizar uma grande variedade de compostos orgânicos (Teixeira e Jardim, 2004; Montagner, Paschoalino *et al.*, 2005).

1.6 – Fotólise direta com luz ultravioleta

Quando contaminantes orgânicos absorvem luz, principalmente na região do ultravioleta, eles podem se tornar susceptíveis à degradação. A radiação ultravioleta é suficientemente energética para romper diferentes tipos de ligações químicas, levando à degradação da molécula (Garcia e Amat-Guerri, 2005).

A ação da luz pode promover reações de oxidação/redução se a energia da radiação eletromagnética fornecida for equivalente ou maior que a energia necessária para promover os elétrons do estado fundamental para um estado excitado (Montagner, Paschoalino *et al.*, 2005).

Ao absorverem fótons com energia suficiente, os elétrons são excitados, o que pode acarretar na formação de espécies eletronicamente excitadas e mesmo radicais livres, que iniciam reações em cadeia, induzindo a degradação da espécie original, formando produtos de reação. Os radicais são gerados por quebra homolítica de ligações ou por transferência eletrônica desde o estado excitado da molécula orgânica até o oxigênio molecular, sendo formado neste caso o radical superóxido ($O_2^{\cdot -}$) (Leimare, Campbbel *et al.*, 1982; Trovó, 2009).

No entanto, tem sido verificado que a fotólise direta de poluentes orgânicos no meio ambiente é muito difícil, uma vez que ela depende fortemente da reatividade e da fotossensibilidade do composto contaminante. Além disso, a maior parte dessas substâncias é freqüentemente resistente à radiação solar incidente na biosfera. Mesmo assim, a fotólise direta é muito usada em estudos científicos como objeto de comparação com processos que envolvem a geração de radicais, sobretudo o $HO^{\cdot}$, para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos oxidativos. Quando comparada aos POA, que tem como princípio a ação de radicais hidroxila, a fotólise direta usualmente apresenta baixa eficiência de degradação (Andreozzi, Caprio *et al.*, 1999).

1.7 – Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados possibilitam que o composto não apenas seja transferido de fase, mas transformado a compostos menos severos, podendo chegar a CO_2 , água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies oxidantes transitórias, principalmente os radicais hidroxila, que apresentam um elevado poder oxidante, podendo levar, em tempos relativamente curtos, à completa mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental (Teixeira e Jardim, 2004).

O potencial de oxidação do $HO^{\cdot}$ é $E^0 = 2,8 \text{ V}$, sendo por isso um dos oxidantes mais enérgicos conhecidos, menor apenas que o flúor, que é o elemento do topo da série eletroquímica (Tabela 3).

Tabela 3. Potencial de oxidação eletroquímica de diferentes oxidantes.

Agente oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor (F)	3,03
Radical hidroxil (OH [•])	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Radical peridroxil (HO ₂ [•])	1,70

Fonte: (Teixeira e Jardim, 2004).

Os radicais HO[•] podem desencadear reações com diferentes grupos funcionais formando radicais orgânicos estáveis. A oxidação de compostos orgânicos (representados por RH, RX, e PhX) pelo radical hidroxila ocorre segundo três mecanismos básicos: abstração de prótons, adição radicalar e transferência de elétrons, como representado nas equações a seguir (Andreozzi, Caprio *et al.*, 1999).

Abstração de átomo de hidrogênio (geralmente com hidrocarbonetos alifáticos):



Adição eletrofílica (geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos):



Transferência eletrônica (geralmente com compostos halogenados):



Os oxidantes fortes, como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), e os semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO₂) e o óxido de zinco (ZnO), e ainda a irradiação no ultravioleta (UV), podem gerar radicais hidroxila (Mansilla, Yeber *et al.*, 1997).

Os POA podem ser divididos em duas grandes classes: sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos, que contam com a presença de catalisadores sólidos (Tabela 4).

Tabela 4. Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

Sistemas Homogêneos	Com Irradiação
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de elétrons
	US
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	Sem Irradiação
	O ₂ /H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
Sistemas Heterogêneos	Com Irradiação
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	Sem Irradiação
	Eletro-Fenton

Fonte: (Teixeira e Jardim, 2004).

1.7.1 – H₂O₂/UV

O processo que combina peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta é um dos POA mais antigos e tem sido usado com êxito na remoção de contaminantes presentes em águas e efluentes.

O processo combinado entre H₂O₂/UV é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente, devido à maior produção de radicais hidroxila.

Segundo a literatura, o mecanismo mais aceito para a fotólise de peróxido com luz UV é a cisão homolítica da molécula de H₂O₂ em dois radicais HO[•] (Ver Equação 4) (Legrini, O. , Oliveros, E. *et al.*, 1993; Teixeira e Jardim, 2004).



A fotólise na presença de peróxido de hidrogênio se realiza quase sempre utilizando lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa ou média pressão. Geralmente se usam lâmpadas de 254 nm, mas como a absorção máxima do peróxido de hidrogênio é por volta de 220 nm, seria mais conveniente o uso de lâmpadas de Xe/Hg, que são mais caras, mas que emitem na faixa 210 - 240 nm.

A estabilidade do peróxido de hidrogênio varia em função do pH e da temperatura. Em altas temperaturas e em meio alcalino há o favorecimento da sua decomposição.

Se utilizado em meio ácido, o peróxido de hidrogênio é um poderoso agente oxidante e uma potente fonte de geração de radicais livres. Porém, em soluções alcalinas, é instável e se decompõe em água e oxigênio molecular, conforme *Equação 5*.



Legrini e colaboradores (Legrini, O. , Oliveros, E. *et al.*, 1993) descreveram que a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio, *Equação 6*, aumenta à medida que o pH atinge o valor do pKa (11,7), assim como com o acréscimo da temperatura (Mattos, Shiraishi *et al.*, 2003).



O peróxido de hidrogênio pode reagir com a matéria orgânica presente na água por mecanismos diretos e indiretos, podendo se comportar tanto como agente oxidante como redutor, conforme *Equações 7 e 8* (Mambrim Filho, 1999),



São muitos os mecanismos propostos para a quebra do H_2O_2 que descrevem diferentes rotas de degradação da matéria orgânica. Esta diversidade evidência as interferências sofridas pelo sistema, inerente as condições operacionais como: temperatura, pH, concentração de peróxido de hidrogênio e presença ou ausência de matéria orgânica e/ou contaminantes.

Anderozzi (2002) relataram algumas reações paralelas que acontecem à degradação dos substratos (*Equação 9 a 12*) (Andreozzi, D'apuzzo *et al.*, 2002).

Os radicais hidroxila gerados podem atacar diretamente o substrato S, oxidando-o a S^* (*Equação 9*), ou o próprio peróxido de hidrogênio, devido ao excesso de oxidante, pode levar à formação de radicais hidroperoxil ($HO_2^\bullet$), conforme (*Equação*

10). Assim como, o radical hidroperóxi pode reagir com o H_2O_2 formando radicais hidroxilas (Equação 11), que podem gerar mais H_2O_2 .

É importante mencionar ainda a possibilidade de recombinação desses radicais (Equação 12), transformando-os em H_2O_2 devido ao excesso de oxidante. Assim, esse parâmetro deve ser rigorosamente controlado.



1.7.2 - Fotocatálise heterogênea

Fotocatálise heterogênea é uma tecnologia baseada na irradiação de um semicondutor sólido estável para estimular uma reação na interface da solução sólida, sendo o dióxido de titânio o catalisador mais utilizado.

Neste trabalho, além do dióxido de titânio, estudou-se também um compósito preparado a partir da adsorção do corante ftalocianina de zinco (FtZn) na superfície do TiO_2 , que pode, assim como o TiO_2 , ser fotoexcitado para formar sítios elétron-doadores (sítios redutores) e elétron-aceptores (sítios oxidantes), promovendo reações fotoquímicas em grande extensão, tanto com o emprego de radiação artificial como solar (Machado, França *et al.*, 2008).

Os catalisadores utilizados são semicondutores caracterizados por uma banda de valência (BV) e uma de condução (BC), sendo a diferença de energia entre o limite superior da banda de valência e o inferior da de condução conhecido por energia de “band gap”. A absorção de fótons com energia superior a energia de “band gap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência (Ver figura 4) (Teixeira e Jardim, 2004; Flores, Parsons *et al.*, 2005). Os metais condutores não são utilizados

porque os níveis de energia são contínuos, e não há separação entre a BV e a BC. Assim, não ocorrendo a distribuição dos elétrons entre as bandas, não há formação de sítios ativos. Espécies não condutoras não são utilizadas porque possuem energia de band-gap muito elevadas sendo impossível a promoção eletrônica.

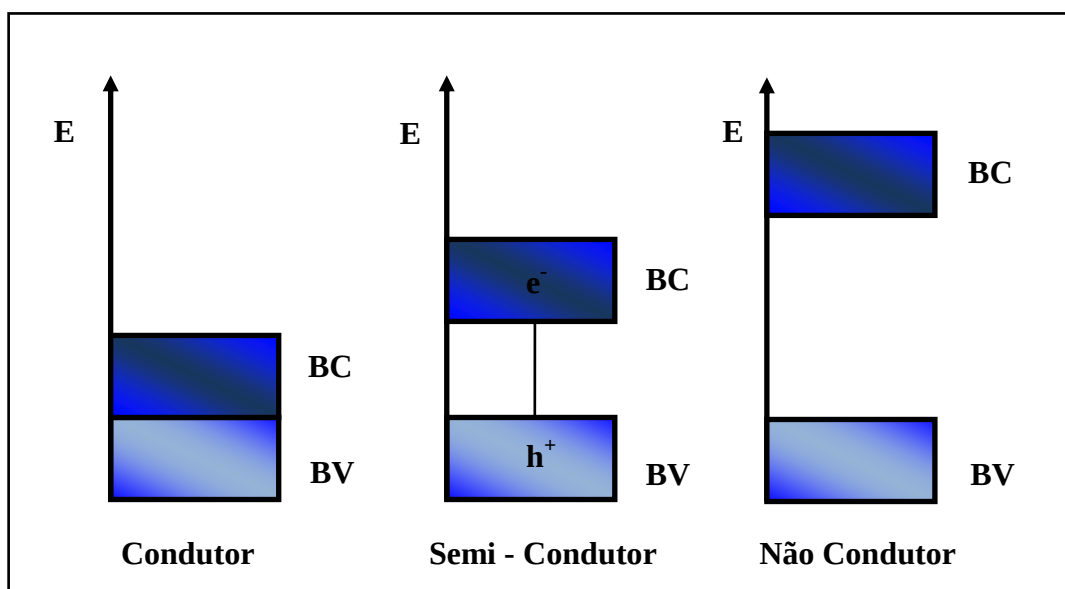


Figura 4. Esquema mostrando a diferença entre materiais *condutores*, *semicondutores* e *não condutores*. Fonte: (Teixeira e Jardim, 2004).

A lacuna gerada possuirá potencial bastante elevado e suficientemente positivo para induzir a geração de radicais $HO^\bullet$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do condutor (Ver Figura 5), os quais podem então oxidar o contaminante orgânico até a completa mineralização devido à sua baixa seletividade.

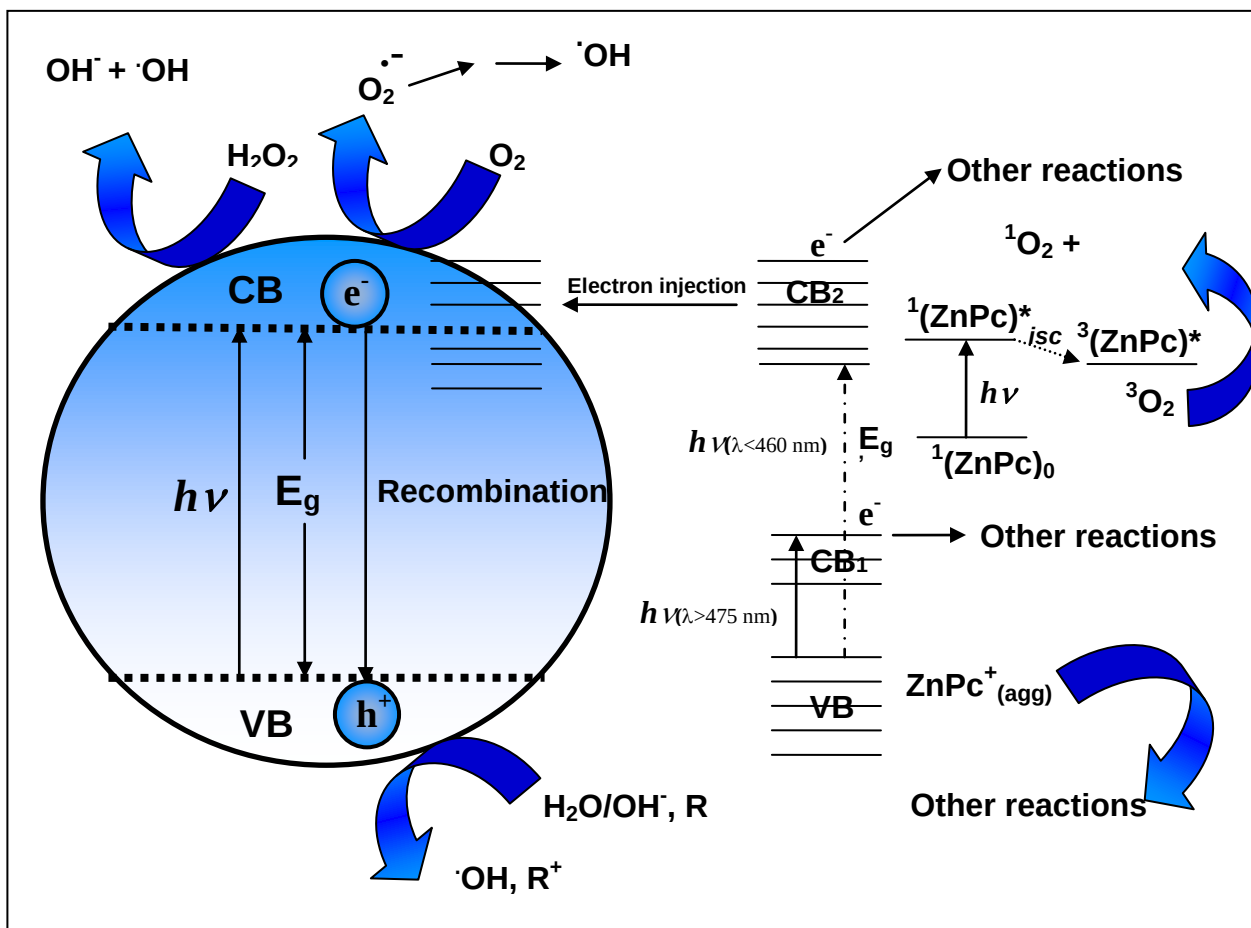


Figura 5. Mecanismo simplificado da fotoativação de um semiconductor. Fonte: Machado, França *et al.*, 2008.

O elétron da banda de condução é capturado pelo oxigênio, gerando radicais superóxido que também podem promover a oxidação de compostos orgânicos, a partir da fotoativação da partícula de semiconductor:



Esse par elétron-lacuna pode sofrer recombinação interna ou se deslocar para a superfície da partícula do semiconductor, onde pode sofrer recombinação externa ou participar de reações redox, com absorção de espécies H_2O e $\text{HO}^\cdot$, segundo as equações 14 e 15:

Reação entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida:



Reação entre a lacuna da banda de valência e os grupos OH^- na superfície da partícula de TiO_2 :



Estudos mostram que o oxigênio tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores, aprisionando o elétron da banda de condução na forma de íon radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), minimizando o processo de recombinação elétron-lacuna, e desencadeando uma série de reações, que levam à formação e decomposição de peróxido de hidrogênio, como mostram as equações 16 a 22:

Formação do íon radical superóxido:

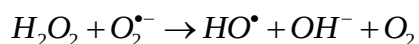


Formação de peróxido de hidrogênio:



Geração de radicais $HO^\bullet$ pela cisão do peróxido de hidrogênio:





Equação 22

1.7.3 - Dióxido de titânio (TiO₂)

O TiO₂ é encontrado na natureza sob três formas cristalinas: o Rutilo e a Anatase com estrutura tetragonal, e a Broquita que é ortorrômbica, como apresentado na *Figura 6*. Dentre esses polimorfos, o mais estável termodinamicamente é o Rutilo, que pode ser obtido a partir da conversão da Anatase, a qual, por sua vez é o polimorfo de maior fotoatividade, devido ao seu potencial redox, igual a 3,0 (Rachel, Sarakha *et al.*, 2002).

O polimorfo Broquita é o menos estudado dentre os três, devido à sua pouca aplicabilidade, baixa disponibilidade natural, alto custo de produção e baixo valor comercial, até o presente momento (Santos, 2010).

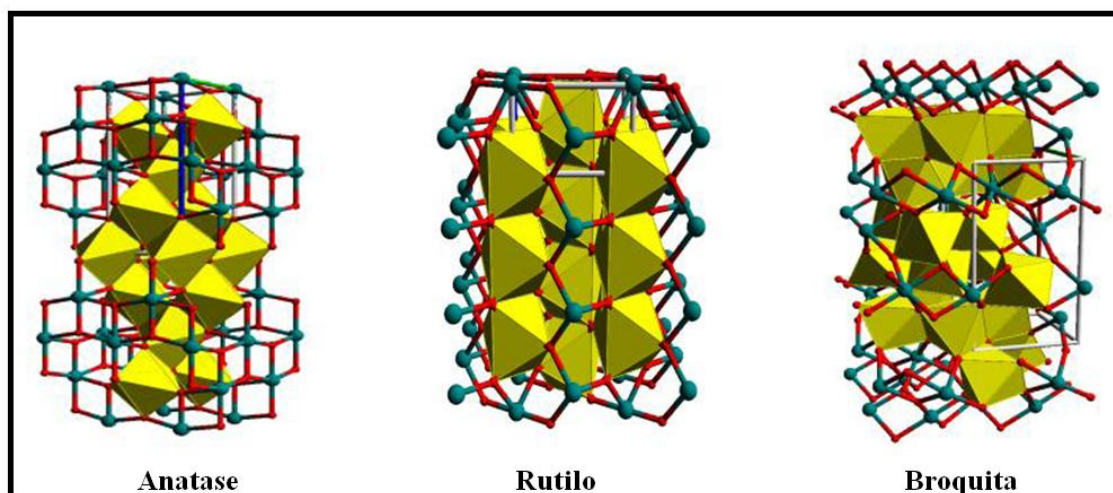


Figura 6. Estruturas polimorfas do TiO₂. Fonte: (Santos, 2010).

Existem várias aplicações para o TiO₂. Dentre elas, pode-se citar aditivos na indústria de alimentos, em produtos cosméticos e farmacêuticos, com destaque para a aplicação em protetores solares para a absorção de radiação UV. Em tintas e papéis, que utilizam o TiO₂ como pigmento branco usando o seu alto índice de refração (Salvador, Pascual-Marti *et al.*, 2000; Frost, Dijksterhuis *et al.*, 2001).

O TiO_2 tem sido ainda utilizado em sensores químicos para gases e até mesmo na medicina, em materiais cerâmicos para implantes ósseos (Pichat, Disdier *et al.*, 2000; Miyauchi, Yamada *et al.*, 2010).

No entanto, uma das aplicações mais estudadas tem sido a fotocatalise heterogênea para descontaminação ambiental, indução de reações químicas, em células solares, e, mais recentemente, na produção de hidrogênio. Após a divulgação do estudo sobre a geração de hidrogênio a partir do processo fotocatalítico empregando TiO_2 (Fujishima e Honda, 1972), houve um direcionamento muito forte para estudos de fotocatalise ambiental (Legrini, O., Oliveros, E. *et al.*, 1993; Palmisano, Augugliaro *et al.*, 2007).

O TiO_2 tem sido o catalisador mais empregado em fotocatalise ambiental, especificamente em POA, devido ao seu baixo custo, atoxicidade e ainda em seu alto rendimento fotocatalítico relatado na literatura (Machado, França *et al.*, 2008), e elevada resistência à fotocorrosão (Reutergardh e Iangphasuk, 1997).

O TiO_2 absorve apenas radiação com comprimento de onda abaixo de 390 nm, para gerar o par e^-/h^+ , conforme *Equação 13*.

Uma das maiores tendências da fotocatalise é usar a luz solar como fonte de radiação. Porém, como menos de 5% da energia solar que alcança a superfície da terra é radiação UV, tem-se utilizado fontes de luz artificial, como lâmpadas de mercúrio e outras, ou procurado meios de deslocar o *band gap* para a região visível do espectro eletromagnético ((Machado, França *et al.*, 2008)).

1.7.3.1 - Modificações na estrutura do dióxido de titânio

Por muitas razões, tais como baixa toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em ampla faixa de pH e a possibilidade de imobilização em materiais sólidos, o TiO_2 tem sido considerado o melhor catalisador, entre os óxidos semicondutores, para ser usado em fotocatalise no tratamento de efluentes, visando a eliminação de espécies orgânicas e inorgânicas (Sattler, K.-H., C., Funken, L. D. O. *et al.*, 2004; Palmisano, Augugliaro *et al.*, 2007).

O óxido utilizado neste trabalho foi TiO₂ P25 Degussa que é formado por nanopartículas, compreendendo um intervalo de tamanhos entre 30 e 50 nm e uma área superficial relativamente grande, por volta de 50 m² g⁻¹.

Esses parâmetros, juntamente com sua composição média, de 70% fase anatase e 30% rutilo, parecem garantir a ocorrência de defeitos no cristal que podem retardar a recombinação dos portadores de carga, aumentando a atividade catalítica do material.

No entanto, a energia de *band-gap* situa-se entre 3,00 e 3,20 eV, o que limita a sua aplicação em fotocatalise solar, que é a aplicação mais desejável por utilizar uma fonte de energia renovável (Palmisano, Augugliaro et al., 2007).

Além disso, reatores baseados no uso de radiação artificial, o custo de funcionamento das lâmpadas, a depender dos substratos a serem degradados, pode inviabilizar o seu emprego em larga escala.

A fim de minimizar esse problema, muitos grupos de pesquisa têm apresentado propostas para ampliar a atividade fotocatalítica do TiO₂, melhorando a captação da radiação ultravioleta, e também viabilizando o uso de componentes na faixa do visível.

Com o intuito de realçar as reações interfaciais de transferência de carga no TiO₂, alguns tratamentos na superfície deste semicondutor podem ser alcançados através da quelação, derivatização superficial, platinização e dopagem com sólidos cristalinos. Mesmo com todos os tratamentos citados, o processo fotocatalítico só torna-se ativo através da utilização de radiação UVA/UVB. Visando utilizar a luz solar como componente do processo fotocatalítico, principalmente em locais onde o sol é uma “matéria-prima” sempre presente (como é o caso do Brasil), e utilizar a região da luz visível (porção de maior composição da radiação solar), foi observado que a adição de certos corantes/pigmentos orgânicos ao TiO₂ promove um efeito sinérgico positivo ao processo como um todo, já que a presença destes materiais mantêm as características de uma dopagem acrescentando-se a vantagem de funcionar através da excitação pela luz solar visível (Sattler, De Oliveira *et al.*, 2004; Machado, França *et al.*, 2008).

Dentre os corantes e pigmentos amplamente utilizados em processos fotocatalíticos associados ao TiO₂, destacam-se os macrociclos com elevada absorvidade molar. Compostos como fulerenos e macrociclos tetrapirrólicos são descritos em grande parte dos trabalhos publicados na literatura específica. Relativamente aos macrociclos tetrapirrólicos, as porfirinas e ftalocianinas ocupam uma posição especial dentre os corantes/pigmentos, dada à elevada fotoatividade que apresentam. Ftalocianinas e seus derivados metálicos têm atraído um crescente interesse

em diferentes campos, sobretudo na construção de novos materiais moleculares para eletrônica, opto-eletrônicos e dispositivos para conversão de energia (Claessens, Hahn *et al.*, 2008). Agregados de ftalocianinas atuam como semicondutores orgânicos (tipo p). A elevada absorção na parte visível do espectro solar, sua excelente estabilidade química e o elevado nível de energia LUMO tornam estes compostos úteis em dispositivos optico-eletrônicos e na composição de células solares, potencializando os efeitos fotovoltaicos (Huisman, Goossens *et al.*, 2002).

O emprego de compostos macrocíclicos tem se mostrado bastante promissor na ampliação da atividade fotocatalítica de óxidos semicondutores. A associação de corantes que agem como fotossensibilizadores, podendo ser excitados por fótons de menor energia, possibilitando a transferência de elétrons a partir dessas espécies, para a banda de condução do semiconductor, aumentando assim a concentração de portadores de carga. O elétron, por sua vez, pode ser transferido para reduzir um aceptor orgânico que esteja adsorvido na superfície, sem a presença de um par do redox, *Figura 7* (Watanabe, Takagi *et al.*, 2005). Assim, os fotocatalisadores sensibilizados com corante possuem a atividade fotocatalítica melhorada. A possibilidade de aproveitamento da radiação solar, por terem sua faixa de absorção ampliada, em geral para a região do visível, torna possível alcançar enormes contribuições na solução dos problemas concernentes ao tratamento de efluentes (Machado, França *et al.*, 2008).

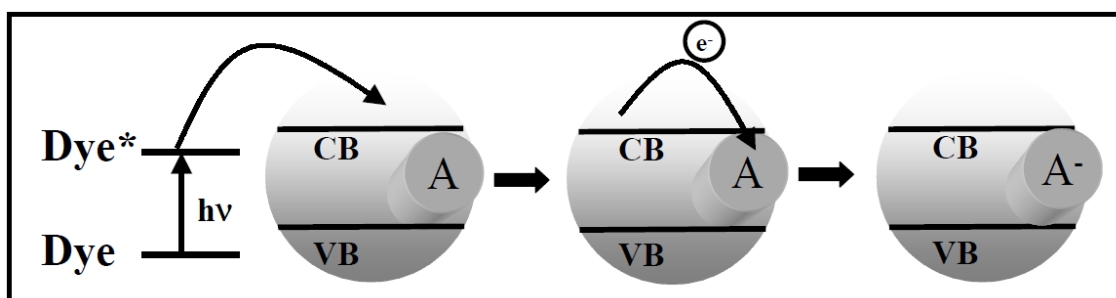


Figura 7. Representação esquemática de um semiconductor com ação fotocatalítica associado a um corante fotossensibilizador. Fonte: (Galvez e Rodriguez, 2001).

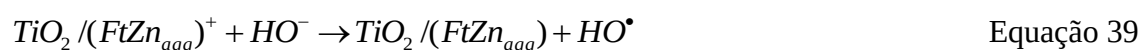
1.8 - Radicais hidroxila: geração e quantificação

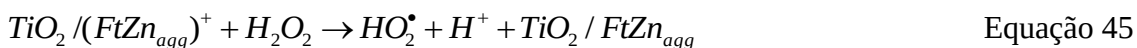
O tempo de vida do radical hidroxila é considerado curto, entretanto ele é considerado o principal responsável pela oxidação da matéria orgânica.

Há varias propostas de como são produzidos esses radicais durante a reação fotocatalítica, como exemplificado na *Figura 5*.

Um conjunto de reações proposto por *Machado e colaboradores (2008)*, pode ser considerado uma boa representação das principais reações envolvidas no processo de formação e quantificação dos radicais HO[•] induzido pelos catalisadores TiO₂ P25 e o compósito, na degradação do metanol.

A cada mol de moléculas de metanol que é consumido formam-se 2 mols de formaldeído e para isso foram consumidos 2 mols de radicais HO[•] (Nash, 1953).





1.9 - Fotocatálise solar e os reatores Concentrador Parabólico Composto (CPC).

Os estudos de novas tecnologias de descontaminação buscam metodologias viáveis que possibilite a aplicação dos processos em larga escala. Visando a viabilidade tanto na aplicação, quanto na economia. Os grupos de pesquisa que desenvolvem estudos relacionados à fotocatálise buscam um objetivo comum, que é a aplicação desses processos utilizando como fonte de energia a radiação solar. Como consequência, o estudo de novos fotocalisadores que absorvam numa região mais próxima do visível ou que aproveitem melhor a emissão solar tem sido bastante estimulado.

Relatos da literatura indicam que o reator mais indicado para a aplicação em fotocatálise solar são os do tipo CPC (Coletor Parabólico Composto) (Sattler, K.-H., C., Funken, L. D. O. et al., 2004; Mendonça Duarte, Xavier et al., 2005; Souza, 2011). Esses reatores são coletores estáticos com uma superfície refletora no formato de involutas posicionadas ao redor dos tubos por onde circula o efluente a ser tratado. Essa superfície refletora foi projetada para concentrar a radiação solar, captando tanto a radiação solar direta quanto a difusa (*Figura 8*) (Mendonça Duarte, Xavier et al., 2005).



Figura 8. Detalhe da superfície refletora do CPC. Fonte: (Mendonça Duarte, Xavier *et al.*, 2005).

2 - Objetivos

Objetivo geral: definir uma metodologia eficiente com foco em fotocátalise heterogênea, empregando catalisadores baseados no dióxido de titânio, para a degradação de paracetamol.

Objetivos específicos:

- Avaliar e otimizar a fotodegradação e mineralização do paracetamol, por fotocátalise heterogênea;
- Em escala de laboratório e empregando fonte de radiação artificial, otimizar as variáveis que garantam uma alta eficiência ao processo de degradação:
 - Avaliação dos fotocatalisadores TiO_2 P25 e do compósito com FtZn ;
 - Estudo do papel da concentração de H_2O_2 , visando a redução de custos e aumento da eficiência do processo;
 - Estudo da influência do pH do meio reacional na degradação do paracetamol.
- Tratamento do efluente-modelo contendo paracetamol em planta piloto, empregando um reator CPC, utilizando como fonte de energia a luz solar. Ajuste dos melhores parâmetros de modo a garantir um elevado grau de mineralização.

3 – Materiais e métodos

3.1 – Reagentes e outros consumíveis

Tabela 5. Descrição dos reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula	Pureza/%	Fabricante/Fornecedor
TiO ₂ P25	TiO ₂		Degussa – Evonick
TiO ₂ / FtZn 2,5% m/m	—	—	Sintetizado no Lafot
Paracetamol	C ₈ H ₉ NO ₂	98,96	Farmácia de manipulação, Anexo I Vetec
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂	30	
Ácido Sulfúrico, P.A.	H ₂ SO ₄	95-99	Vetec
Biftalato de Potássio, P.A.	C ₈ H ₅ KO ₄	99,5	Vetec
Bicarbonato de sódio, P.A.	NaHCO ₃	99,7	Proquimios
Fosfato dissódico, P.A.	Na ₂ HPO ₄	99	Synth
Ácido cítrico, P.A.	C ₆ H ₈ O ₇	99,5	Vetec
Acetato de amônio, P.A.	CH ₃ COONH ₄	98	Vetec
Ácido acético glacial, P.A.	CH ₃ COOH	99,7	Synth
Carbonato de sódio, P.A.	Na ₂ CO ₃	99,5	Vetec
Ácido clorídrico, P.A.	HCl	36,5 - 38	Synth
Acetilacetona	C ₅ H ₈ O ₂	99,5	Vetec
Vanadato de amônio	NH ₄ VO ₃	99	Vetec
Sulfito de Sódio	Na ₂ SO ₃	97	Vetec
Hidróxido de sódio, P.A.	NaOH	98	Vetec
Metanol UV/HPLC	CH ₃ OH	99,8	Vetec

- Filtro Millex LCR com membrana PTFE modificada;
- Micropipeta, faixa 1 – 5 mL, Digipet;
- Micropipeta, faixa 100 – 1000 µL, Digipet;
- Micropipeta, faixa 20 – 200 µL Digipet.

3.2 - Instrumentação

- Reator em escala de laboratório, dotado de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão HPL-N de 400 W, OSRAM, sem o invólucro de proteção, um reator anular de vidro borossilicato, com sistema de arrefecimento baseado em um condensador (*Figura 9*); Reator fotocatalítico Solar, tipo CPC (Concentrador Parabólico Composto);
- Radiômetro Solar Light - PMA 2100, com detetor na região do UV-A;
- Espectrofotômetro HACH DR-4000U;
- Espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UV - 1201;
- Analisador de carbono TOC-VCPH/CPN Shimadzu;
- Purificador de água Millipore – Elix 05;
- Balança Analítica OHAUS Explorer;
- Banho ultrassônico Ultrasonic USC 1400;
- Termômetro digital, faixa -50 a 300 °C, Incoterm;
- HPLC – Shimadzu UV-Vis modelo SPD - 10AVP
- FT IR Shimadzu Prestige
- Agitadores magnéticos - Quimis

3.3 – Sistemas de fotodegradação

3.3.1 – Sistema de irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio

Os ensaios fotocatalíticos em escala de bancada foram realizados em um reator anular de vidro borossilicato. O reator apresenta as seguintes dimensões: diâmetro externo de 6,68 cm, diâmetro interno de 4,44 cm, com interior oco, onde é inserida a lâmpada. Possui um volume útil de 280 mL e altura de 23 cm, (*Figura 9*). O sistema utiliza uma bomba com vazão $0,142 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ para promover a recirculação do efluente. O efluente passa por uma camisa de resfriamento, e em seguida retorna ao reservatório para iniciar um novo ciclo. O reservatório possui capacidade de até 6 L de efluente. Embora devido ao volume do reator o tempo de experimento não corresponda ao tempo

irradiado, o sistema foi projetado para que o efluente fosse exposto o máximo possível à luz.

Para garantir a homogeneidade da solução, foram adaptados dois sistemas de agitação. Um dos agitadores foi utilizado para garantir a agitação da suspensão aquosa presente no reservatório, enquanto que o outro foi posicionado de forma a garantir a agitação da suspensão aquosa que passa pelo reator de borossilicato.



Figura 9. Reator fotoquímico empregado em escala de laboratório.

Como fonte de irradiação, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (HP) de 400 W, com fluxo fotônico igual a $3,3 \times 10^{-6}$ Einstein/s (Machado, França *et al.*, 2008). O espectro de emissão dessa lâmpada encontra-se ilustrado na *Figura 10*.

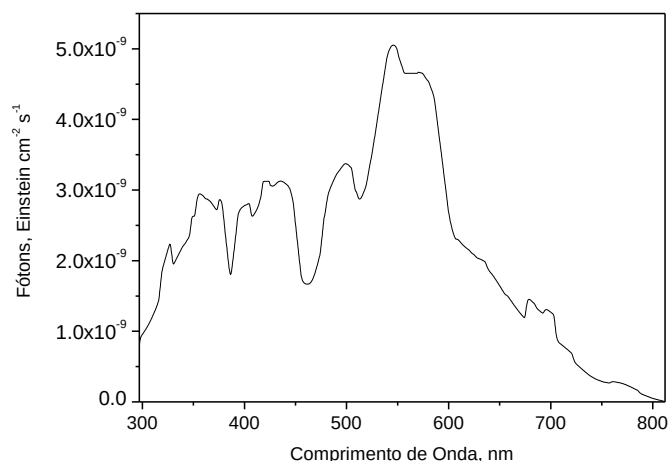


Figura 10. Distribuição espectral da lâmpada de 400 W de alta pressão (HP), na faixa de 295-815 nm. Fonte: (Machado, França *et al.*, 2008).

3.3.2 – Fotocatálise solar em planta piloto

Os experimentos foram realizados no reator do tipo concentrador parabólico composto (CPC). Sua superfície refletora, constituída de chapas de aço de 0,8 mm de espessura, 1,25 m de comprimento, e 0,11 m de largura, curvadas no formato de involutas, garante um melhor aproveitamento tanto da radiação incidente direta quanto da indireta.

Sobre a superfície refletora, são suportados 10 tubos de vidro borossilicato, por onde circula o efluente a ser tratado. As dimensões dos tubos são: 32 mm de diâmetro externo, 29,2 mm de diâmetro interno, e 1,50 m de comprimento, conectados em série. A área da superfície coletora é igual a 1,62 m², e o volume efetivo dos tubos do reator é 12 L. O reator possui um reservatório com capacidade máxima de 140 L de efluente. A vazão no reator é em torno de 2 m³/h (Mendonça Duarte, Xavier *et al.*, 2005).

O reator fotocatalítico solar possui uma superfície com inclinação de 19°, referente à latitude da Cidade de Uberlândia garantindo, assim, um melhor aproveitamento da radiação incidente, *Figura 11*.

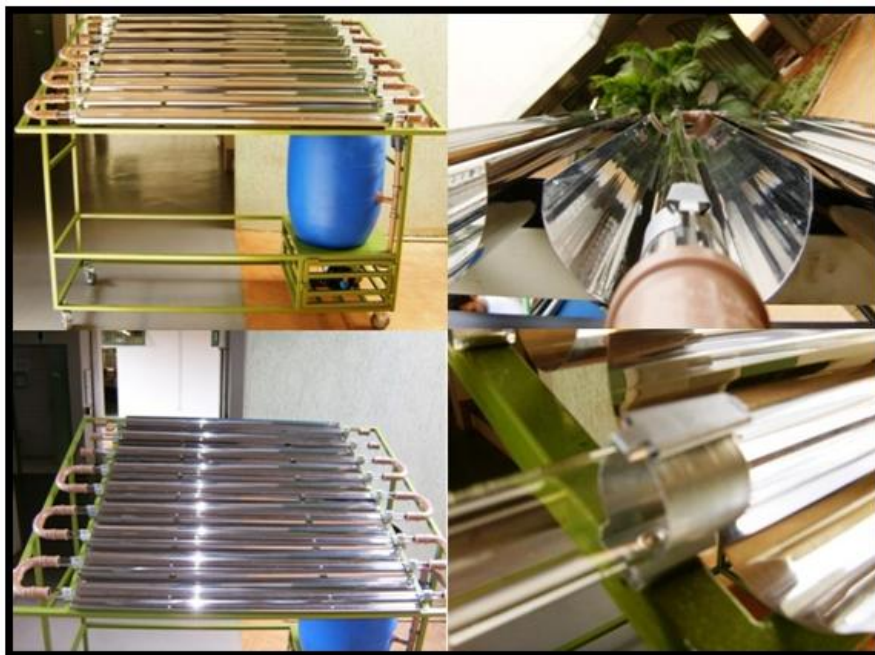


Figura 11. Reator CPC construído e utilizado no Laboratório de Fotoquímica (LAFOT) – IQUFU.

A reação foi controlada de acordo com a irradiância e a dose de energia acumulada. A razão para isto é que a irradiância varia com a latitude e com as condições climáticas. Desse modo, informando-se a dose de energia e em que faixa espectral essa energia foi monitorada, esses experimentos podem ser reproduzidos em qualquer região do planeta, o que dificilmente aconteceria se o monitoramento fosse baseado no tempo. Para essas medidas, foi utilizado um radiômetro Solar Light, com detector de UV – A modelo PMA 2100. Acumulou-se uma dose em torno de 700 kJ m^{-2} por experimento.

3.4 – Experimentos de fotodegradação

3.4.1 – Sistema de irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio HP de 400 W

Em cada experimento foram utilizados 100 mg L^{-1} de catalisador e 10 mg L^{-1} de paracetamol, equivalente a $6,35 \text{ mg L}^{-1}$ de carbono orgânico total.

No reator em escala de bancada foi utilizado um volume fixo de 4 L. As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 2,00 L. Um balão foi empregado

para preparar a suspensão contendo o catalisador, e outro para o preparo da solução de paracetamol. Essas soluções foram homogeneizadas em um ‘sonicador’ por 5 min e em seguida transferidas para o reservatório do reator.

As soluções contendo o paracetamol e o catalisador foram preparadas para cada experimento, não havendo a necessidade de preparação de solução estoque.

Inicialmente, a suspensão aquosa contendo catalisador foi transferida para o reator. Em seguida, foi adicionada a solução contendo o paracetamol. Essa mistura foi deixada circulando por mais 5 min, sem irradiação, para garantir a homogeneidade da suspensão.

Nos experimentos que foram realizados em meio ácido, a correção do pH foi feita com ácido sulfúrico concentrado, e para o meio básico, empregou-se solução de hidróxido de sódio 3 mol L⁻¹. As medidas foram feitas com o auxílio de um pHmetro portátil.

Nos experimentos em que o peróxido de hidrogênio foi utilizado, este foi adicionado após a correção do pH. A mistura contendo o H₂O₂ foi mantida circulando por 1 min sem irradiação. Em seguida, uma alíquota foi recolhida e usada para determinar a concentração inicial do peróxido de hidrogênio. A partir daí, ligou-se a lâmpada e paralelamente o cronômetro foi disparado.

O tempo de reação foi limitado a 120 min. Alíquotas foram retiradas a cada 20 min, filtradas para retirar o catalisador, e submetidas às análises desejadas em cada caso.

3.4.2 – Sistema de irradiação solar em planta piloto

Neste caso não foram preparadas previamente soluções. Tanto o catalisador como o paracetamol foram adicionados diretamente ao reservatório do reator, contendo 50 L de água, uma vez que o fluxo turbulento garante uma boa dispersão dos componentes.

A bomba foi ligada para que já iniciasse o processo de circulação no interior do reator, importante para a homogeneização do paracetamol e outras espécies químicas adicionadas. Em seguida, foi adicionado o catalisador, o qual foi deixado circular por 5 min antes da adição do paracetamol. O processo de mistura foi mantido por mais 5 min.

O pH foi ajustado, para o valor desejado com adição de ácido sulfúrico concentrado ou hidróxido de sódio 3 mol L⁻¹.

Nos experimentos em que peróxido de hidrogênio foi utilizado, após sua adição, deixou-se o efluente circulando por 1 min. Após este tempo, uma amostra foi recolhida, a qual foi usada na determinação da concentração inicial do peróxido de hidrogênio.

Em seguida o reator, que estava ao abrigo da radiação solar, foi exposto ao sol, onde foi iniciada a reação. Paralelamente, o radiômetro foi acionado.

As amostras foram recolhidas a cada 50 kJ m⁻² de dose acumulada de energia, filtradas para retirar o catalisador, e submetidas às análises desejadas em cada caso.

3.5 – Análises Químicas

3.5.1 – Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada para confirmação do substrato trabalhado, pois o mesmo foi adquirido em uma farmácia de manipulação, embora com emissão de laudo (*Anexo I*). A análise foi realizada utilizando-se um equipamento IR Prestige-Shimadzu com resolução de 4 cm⁻¹. Foram feitas 20 varreduras em pastilha de KBr (1/100 m/m).

3.5.2 – Espectrofotometria

Os espectros de absorção molecular do paracetamol, na faixa de 190 a 800 nm, foram obtidos em um espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UV – 1201 de feixe duplo, e o solvente usado como branco foi água.

O espectro de absorção da solução contendo apenas paracetamol foi obtido na concentração de trabalho, 10 mg L⁻¹, em pH 3.

Para os espectros obtidos a partir das alíquotas recolhidas durante os experimentos, o único pré-tratamento realizado foi a filtração das amostras, realizada com um Filtro Millex LCR com membrana PTFE modificada, para a remoção do catalisador.

3.5.3 – Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

As medidas de carbono orgânico dissolvido (COD) foram feitas empregando-se um analisador de carbono TOC-VCPH/CPN da SHIMADZU.

Para obter as curvas de calibração, duas soluções-padrão foram preparadas: uma correspondente à solução para o carbono total (CT) e a outra para o carbono inorgânico (CI). Para a solução do carbono total (CT), correspondente a uma concentração de 1000 mgC/L (1000 ppmC), foi feita a dissolução de 2,125 g de ftalato ácido de potássio previamente seco em estufa (105° - 120° C) durante 1 hora, sendo logo em seguida resfriado em dessecador e transferido para um balão volumétrico de 1 L.

A solução para aferição do carbono inorgânico (CI) foi preparada com uma concentração de 1000 mgC/L (1000 ppmC) partindo-se da dissolução de 3,50 g de bicarbonato de sódio - previamente seco em dessecador por 2 h, e 4,41 g de carbonato de sódio previamente seco em estufa durante um tempo de 1 h (280° - 290° C). Após resfriamento do Na₂CO₃ em dessecador, as duas massas foram transferidas para um balão volumétrico de 1 L. Logo após a preparação das soluções-estoque, as respectivas curvas de calibração para a determinação do COT das amostras foram obtidas (COT = CT – CI), partindo-se de diluições das mesmas.

Para as medidas no Analisador de Carbono Orgânico Total, as amostras, após serem previamente tratadas (filtrada com filtro Millex LCR, com o objetivo de retirada de material particulado), foram colocadas no compartimento de amostras. Assim foi determinado Carbono Orgânico Dissolvido (COD). As amostras são introduzidas automaticamente uma a uma no tubo de combustão do aparelho, onde são aquecidas a uma temperatura de 680°C. O gás de arraste (O₂), fluindo a uma taxa de 150 mL/min, conduz as amostras para o tubo de combustão, carregando os produtos de combustão para um desumidificador eletrônico, onde os mesmos são resfriados e desidratados.

O gás de arraste, então, carrega os produtos da combustão através de um tubo onde cloro e outros halogênios são removidos. Finalmente, o gás de arraste carrega os produtos de combustão da amostra para uma célula de infravermelho não-dispersivo onde o CO₂ é detectado.

3.5.4 - Determinação do peróxido de hidrogênio

A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é baseada na reação de óxido-redução do ânion vanadato com o peróxido de hidrogênio em meio ácido, conforme mostrado na *Equação 48*.



Para determinar o peróxido de hidrogênio nos experimentos realizados, foram utilizados 2,5 mL de vanadato com concentração 0,01 mol.L⁻¹ e fortemente ácida. Em seguida, adicionou-se 1,0 mL da alíquota recolhida, a absorvância foi medida no espectrofotômetro HACH DR-4000U em 450 nm. A partir de uma curva de calibração **A vs [H₂O₂]**, determinou-se a concentração de peróxido de hidrogênio, a curva de calibração se encontra no *ANEXO II*.

3.5.5 – Neutralização do peróxido de hidrogênio

Para neutralizar o peróxido de hidrogênio presente na amostra, após a reação fotocatalítica, utilizou-se o sulfito de sódio (Na₂SO₃). Ao determinar a concentração de peróxido de hidrogênio definiu-se o volume necessário de solução de sulfito de sódio necessário para neutralizar o peróxido de hidrogênio residual. A concentração de sulfito utilizada foi 2 mol/L. O volume necessário de sulfito foi determinado com base na reação a seguir:



O sulfito de sódio foi adicionado diretamente na solução para finalizar reações que pudessem ser induzidas pelo peróxido de hidrogênio residual.

3.5.6 – Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Na fotocatalise solar, monitorou-se também a concentração do fármaco ao longo do experimento, por cromatografia líquida de alta eficiência. Foi utilizado um

cromatógrafo de líquido de alta eficiência, Shimadzu, com detetor UV-Vis, equipado com a coluna C-18 fase reversa de 25 cm. Neste trabalho foi utilizada eluição isocrática, sendo uma mistura constante de solventes.

A condição cromatográfica utilizada para monitoramento do Paracetamol foi: vazão de 1 mL min^{-1} de fase móvel, constituída por 15% de metanol grau HPLC, e 85% de água deionizada com pH igual a 2,5, corrigido com ácido clorídrico (Trovó, 2009). A detecção foi em 243 nm.

3.6 – Caracterização dos fotocatalisadores

Foram realizadas análises para melhor conhecer e descrever os catalisadores utilizados. Análises de área superficial específica, rendimento quântico de geração de radicais $\text{HO}^\bullet$ e difração de raios – X foram realizadas para determinar algumas das características dos catalisadores, possibilitando verificar se essas características influenciam de forma direta ou indireta na fotodegradação do paracetamol.

3.6.1 - Medidas da área superficial específica (BET)

A análise da área superficial específica dos catalisadores de TiO_2 foi realizada a partir da adsorção de nitrogênio gasoso (BET). Estes ensaios foram realizados com o intuito de avaliar a relação entre área e massa de catalisador. Os ensaios foram conduzidos em um equipamento Quantachrome NovaWin *versão* 10.01.

As medidas de área superficial foram realizadas por adsorção de gás no material. Esse gás normalmente é o nitrogênio, o qual, conduzido por diferença de pressão, adsorve na superfície do material. Na realização dos ensaios foi utilizado aproximadamente 0,01 g de material previamente seco.

3.6.2 - Estimativa do rendimento quântico de formação de radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) dos fotocatalisadores

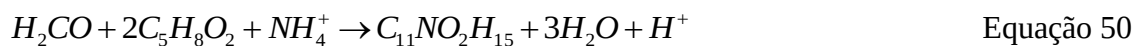
Para a realização das medidas de rendimento quântico foi usado o reator em escala de bancada descrito anteriormente, com a mesma fonte de radiação.

Foram pesadas 100 mg L⁻¹ do catalisador, a mesma concentração em que são realizadas as fotólises, e o pH da suspensão foi ajustado para 3,0 com o uso de ácido sulfúrico concentrado. Uma solução aquosa de metanol a 2,00 x 10⁻³ mol/L foi adicionada.

Em seguida ligou-se a lâmpada e alíquotas foram recolhidas a cada 10 min, para acompanhar a formação de formaldeído conforme as *Equações 34 e 35*.

As amostras coletadas foram filtradas em membrana Millipore, e uma alíquota 2,00 mL foi adicionada a 1,00 mL de uma solução recentemente preparada contendo: 15,0g de acetato de amônio, 0,30 mL de ácido acético e 0,20 ml de acetilacetona em 100,00 ml de água ultra pura. Após a mistura, as amostras foram mantidas em um banho termostatzado a 58 °C durante 5 min (Machado, França *et al.*, 2008).

Uma vez produzido o formaldeído, a quantificação da concentração gerada durante a oxidação de metanol, foi identificada através da reação de Hantzsch, onde se tem a formação de diacetildihidrolutidina, DDL (C₁₁NO₂H₁₅), que possui uma coloração amarelada e foi monitorada por análise colorimétrica realizadas a 412 nm ($\epsilon = 8000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) com o auxílio de um espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UV - 1201 (Sun e Bolton, 1996; Gao, R., Stark, J. *et al.*, 2002).



O rendimento quântico de produção de radicais hidroxila ($\Phi_{HO\cdot}$) foi estimado através de um processo proposto por Bolton (Sun e Bolton, 1996), com base no método colorimétrico de Nash (Nash, 1953).

$$\phi_{HO\cdot}(\%) = \frac{[HO\cdot]}{\text{mol de fótons incidentes}} = 2 \frac{A}{\phi b t \epsilon} 100 \quad \text{Equação 51}$$

onde,

A é a absorbância da amostra;

b é o caminho óptico da cubeta [cm];

ϵ é a absorvidade molar do DDL [L mol⁻¹ cm⁻¹];

ϕ é o fluxo fotônico da lâmpada [Einstein s⁻¹];

t é o tempo de irradiação [s].

3.6.3 – Difractometria de Raios - X (DRX)

Os fotocatalisadores TiO₂ P25 e o compósito foram caracterizados por difração de raios-X usando o difratômetro XRD-6000 SHIMADZU, e uma fonte monocromática CuK α ($\lambda = 1,54148$ nm), no intervalo angular compreendido entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$. O passo para contagem foi de $0,02^\circ$ e o tempo de contagem 3 segundos. Esses ensaios foram utilizados com o objetivo de avaliar a microestrutura do material e relacioná-la com os diferentes métodos de síntese. Como padrão de difração foi utilizado o silício cristalino.

As fases cristalinas foram identificadas através da ficha cristalográfica JCPDS, em comparação com os resultados experimentais (*Anexo III*). A atribuição dos picos de Bragg no difratograma experimental, e a sua correlação com o tamanho do cristalito foi estimada a partir do parâmetro largura de banda a meia altura dos picos.

O tamanho dos cristalitos (TC) constituintes do material foi calculado a partir da equação de Scherer, *Equação 52*, onde λ é a radiação do Cu empregada em Angstroms, θ o ângulo no pico de difração mais intenso, e $\beta_{1/2}$ é a largura a meia altura.

$$TC = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 52}$$

$$X_A = 100 - \frac{1}{1 + 0,8 \left(\frac{I_A}{I_R} \right)} \quad \text{Equação 53}$$

X_A é a fração de anatase.

3.7 – Ensaios de fotodegradação do paracetamol

O estudo da fotodegradação do paracetamol foi realizado via POA, mais precisamente por meio de fotocatalise heterogênea.

Os experimentos realizados permitiram avaliar parâmetros considerados importantes na fotocátalise, e assim estimar as melhores condições para a fotodegradação do paracetamol, tanto em escala de bancada como em fotocátalise solar.

3.7.1 – Experimentos controle

3.7.1.1 – Avaliação da adsorção do substrato nos fotocatalisadores

Para avaliar a adsorção do paracetamol nos fotocatalisadores, foi realizado um experimento no escuro seguindo as mesmas condições utilizadas nos experimentos de fotocátalise.

Os experimentos foram realizados em um béquer contendo 1 L da mistura (substrato + fotocatalisador), sob agitação constante. Alíquotas foram recolhidas a cada 20 minutos, e o acompanhamento foi realizado por medidas espectrofotométricas no comprimento de onda máximo relativo ao paracetamol. Os experimentos foram realizados em pH 3,00.

3.7.1.2 – Avaliação da influência da radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão na degradação do paracetamol

Os experimentos seguiram o procedimento descrito no tópico 3.4.1, porém na ausência de catalisador, e o pH foi corrigido para 3,00.

3.7.1.3 – Avaliação da fotodegradação do paracetamol usando somente peróxido de hidrogênio e radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão

Os experimentos foram realizados na ausência de catalisador, utilizando apenas peróxido de hidrogênio (332,00 mg L⁻¹), e pH corrigido para 3,00. As soluções foram irradiadas com a lâmpada de mercúrio de alta pressão. Os demais parâmetros experimentais seguiram o tópico 3.4.1.

3.7.1.3.1 - Avaliação da fotodegradação de paracetamol usando peróxido de hidrogênio na ausência de irradiação

Os experimentos foram realizados na ausência de catalisador, e no escuro. Utilizou-se 332,00 mg L⁻¹ em peróxido de hidrogênio, e o pH foi corrigido para 3,00. Os demais parâmetros experimentais seguiram o tópico 3.4.1.

3.8 - Ensaio de fotocatalise com irradiação artificial

3.8.1 - Avaliação dos fotocatalisadores TiO₂ P25 Degussa, TiO₂/FtZn 2,5% m/m na ausência de peróxido de hidrogênio e radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, na degradação do paracetamol

Os experimentos foram realizados com ambos os fotocatalisadores na ausência de peróxido de hidrogênio, a pH 3,00, seguindo o procedimento 3.4.1.

3.8.2 – Avaliação da fotodegradação de paracetamol utilizando TiO₂ P25 Degussa, TiO₂/FtZn 2,5% m/m na presença de peróxido de hidrogênio

Foram utilizados 332,00 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, e o pH foi corrigido para 3,00. Os demais parâmetros experimentais seguiram o tópico 3.4.1.

3.8.3 – Avaliação do consumo de peróxido de hidrogênio na fotodegradação do paracetamol com o fotocatalisador TiO₂/FtZn 2,5% m/m

Os experimentos foram realizados a pH 3,00 seguindo o procedimento 3.4.1. As concentrações empregadas de peróxido de hidrogênio foram:

- 332,00 mg L⁻¹
- 166,00 mg L⁻¹

- 33,00 mg L⁻¹
- 16,00 mg L⁻¹

3.8.4 – Avaliação do pH na fotodegradação do paracetamol com ambos os fotocatalisadores

Na avaliação do efeito do pH, os experimentos foram realizados seguindo os procedimentos 3.4.1, o peróxido de hidrogênio foi utilizado a uma concentração igual a 33 mg L⁻¹. Os valores de pH foram variados em:

- 3,00;
- 6,00 (pH natural);
- 8,00

3.9 – Ensaio de fotocatalise com radiação solar

3.9.1 - Avaliação da fotodegradação do paracetamol com o fotocatalisador TiO₂/FtZn 2,5% m/m na ausência de peróxido de hidrogênio

Os experimentos foram realizados na ausência de peróxido de hidrogênio, seguindo o procedimento 3.4.2. O pH foi corrigido para 3,00.

3.9.2 - Avaliação da fotodegradação do paracetamol utilizando os fotocatalisadores TiO₂ P25 e TiO₂/FtZn 2,5% m/m na presença de peróxido de hidrogênio

Os experimentos foram realizados com 33,00 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, valor otimizado em escala de bancada, segundo o procedimento 3.4.2. O pH foi corrigido para 3,00.

3.9.3 - Avaliação da fotodegradação do paracetamol com o fotocatalisador TiO₂/FtZn 2,5% m/m, com reposição peróxido de hidrogênio, em fotocatalise solar

Os experimentos foram realizados com 33,00 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, com reposição de mais 33,00 mg L⁻¹, quando a dose de UV-A alcançou 300 kJ m⁻², sendo acompanhado seu consumo ao longo dos experimentos. O pH foi corrigido para 3,00, segundo o tópico 3.4.2.

3.9.4 – Avaliação da fotodegradação do paracetamol em pH natural com o fotocatalisador TiO₂/FtZn 2,5% m/m

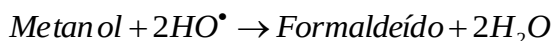
Os experimentos foram realizados com 33,00 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, utilizando água deionizada. Os demais parâmetros seguiram o tópico 3.4.2. A etapa de ajuste de pH não foi necessária, pois o experimento foi feito em pH natural (6,80).

4 – Resultados e Discussão

4.1 - Caracterização dos fotocatalisadores

4.1.1 – Estimativa do rendimento quântico de formação de radicais hidroxila por parte dos fotocatalisadores

A reação do metanol com o radical hidroxila, que ocorre a partir da irradiação do catalisador nesse sistema, é o que conduz à produção de formaldeído (Gao, R. M., Stark, J. *et al.*, 2002). Uma vez produzido, o formaldeído pode ser identificado através da reação de Hantzsch (Nash, 1953).



Equação 54

De acordo com o procedimento experimental sugerido por Nash, alguns fatores podem afetar diretamente a reação. Como por exemplo, a preparação de solução tampão poucas horas antes da reação com o formaldeído mostrou-se uma estratégia de sucesso na condução da reação, bem como a escolha da faixa de concentração.

A produção de radicais hidroxila é mediada por uma série de fatores (Diebold, 2004), tais como: pH do meio, absorção óptica do material, distribuição de fases, morfologia, área superficial, porosidade do catalisador e cinética de recombinação dos portadores de carga (Kumaran, Veneman *et al.*, 2010).

A presença de formaldeído em solução pode ser relacionada com a produção de radicais hidroxila quantitativamente através da *Equação 51*, e aplicando a Lei de Lambert Beer pode-se estimar a concentração de radicais hidroxila fotogerados.

Os resultados experimentais estão expressos na *Tabela 6*.

Tabela 6. Rendimento quântico de produção de radicais hidroxila.

Fotocatalisador	$\Phi_{OH\cdot}$ (%)
TiO ₂ P25 Degussa – Evonick	6
TiO ₂ / FtZn 2,5% (Novo)	1

Os testes indicaram a confiabilidade do método usado, uma vez que o resultado obtido para o TiO₂ P25 concordam com os dados disponíveis na literatura (Santos, 2010).

Os resultados experimentais sugerem que outros caminhos de reação para o ataque da matéria orgânica podem estar ocorrendo, como por exemplo, envolvendo o íon-radical superóxido e outras espécies ativas de oxigênio, produzidas a partir da ação dos éxcitons baseados nos agregados de ftalocianina de zinco (Machado, França *et al.*, 2008; Oliveira, Batista, *et al.*, 2011), uma vez que, mesmo o compósito tendo apresentado um $\Phi_{HO\cdot}$ seis vezes menor que o do TiO₂ P25 (Machado, França *et al.*, 2008; Santos, 2010), os resultados obtidos foram comparáveis na degradação do paracetamol, como será detalhado adiante, tanto na fotocatalise com irradiação com luz artificial, cujo fluxo fotônico na faixa de 295 a 710 nm foi estimado como sendo igual a $1,1 \times 10^{-6}$ Einsteins cm⁻¹ s⁻¹ (Machado, França *et al.*, 2008), como na fotocatalise solar do substrato.

Deve-se ressaltar que o pH_{PI} de um compósito contendo 1,6% de FtZn foi recentemente estimado como sendo igual a 5,5 (Batista, Machado, *et al.*, 2011). Espera-se que entre este compósito e o empregado neste trabalho, ocorram variações na carga superficial do catalisador, e em virtude disso o valor do pH_{PI} deve sofrer também alguma alteração.

O valor estabelecido para o TiO_2 P25 é igual a 6,25 (Hoffmann, Martin, *et al.*, 1995), o que sugere um comportamento diferenciado para o compósito, embora tanto a superfície do compósito como a do P25 estejam positivamente carregadas a pH 3,00.

O $\Phi_{\text{HO}\bullet}$ tem sido considerado um parâmetro confiável na quantificação da atividade catalítica de um catalisador. No entanto, o $\Phi_{\text{HO}\bullet}$ estimado neste trabalho para o compósito TiO_2/FtZn 2,5%, igual a 1%, sendo seis vezes menor do que o valor estimado para TiO_2 P25 (Machado, França *et al.*, 2008; Santos, 2010), não explica o desempenho observado, como será visto no desenvolvimento deste estudo. O menor valor obtido para o $\Phi_{\text{HO}\bullet}$ do compósito sugere que a premissa de que o $\Phi_{\text{HO}\bullet}$ é um parâmetro quantitativo confiável para avaliar a atividade fotocatalítica de um catalisador não é válido na degradação do paracetamol. Em trabalho recente, Machado e colaboradores tem reportado situação similar na degradação do corante Ponceau 4R (Oliveira, Batista, *et al.*, 2011), embora neste caso o desempenho do compósito tenha se mostrado superior ao apresentado pelo TiO_2 P25, mesmo em reações sem a adição de peróxido de hidrogênio como acelerador.

É possível que a transferência de elétrons da FtZn fotoexcitada para a banda de condução do TiO_2 juntamente com a ação individual dos agregados de ftalocianina de zinco fotoexcitados, seja a razão para o comportamento observado para o compósito empregado neste estudo. Os elétrons provenientes dos éxcitons de FtZn devem ampliar a importância dos processos mediados por ânions superóxido e outras espécies radicalares ricas em elétrons, geradas a partir da banda de condução ou não, que passam a competir com os $\text{HO}\bullet$ nas reações e minimizam os processos de recombinação, o que pode levar à aceleração da mineralização do substrato oxidável em alguns casos (Machado, França *et al.*, 2008; Oliveira, Batista, *et al.*, 2011).

Assim, pelo menos para os compósitos TiO_2/FtZn ou outros catalisadores capazes de potencializar a injeção de elétrons na banda de condução de um óxido semiconductor com atividade fotocatalítica, o $\Phi_{\text{HO}\bullet}$ não é um parâmetro confiável para a avaliação da atividade fotocatalítica (Oliveira, Santos *et al.*, 2011).

4.1.2 – Estimativa da área superficial dos fotocatalisadores

A *Tabela 7* apresenta a área superficial específica dos fotocatalisadores em estudo. Os resultados indicam que a área específica do compósito é cerca de 30% menor que a área do TiO₂ P25 puro, decorrente da adsorção do corante FtZn, adsorção essa que ainda provoca uma diminuição na porosidade do TiO₂ P25. As mudanças na área específica ocasionadas pela incorporação de ftalocianina de zinco não implicaram em distorções na estrutura cristalina (Machado, França *et al.*, 2008). Os resultados apresentados na *Figura 12* concordam com esta afirmação.

Tabela 7. Área específica BET dos fotocatalisadores empregados nos experimentos.

Fotocatalisador	Área BET (m ² g ⁻¹)
TiO ₂ P25 Degussa – Evonick	52
TiO ₂ / FtZn 2,5%	35

4.1.3 – Difractometria de raios - X (DRX)

As posições das fases anatase e rutilo na estrutura do compósito (*Figura 12*) frente ao fotocatalisador comercial não sofreram alterações, o que sugere que o corante foi adsorvido na superfície do semicondutor sem comprometer sua integridade estrutural.

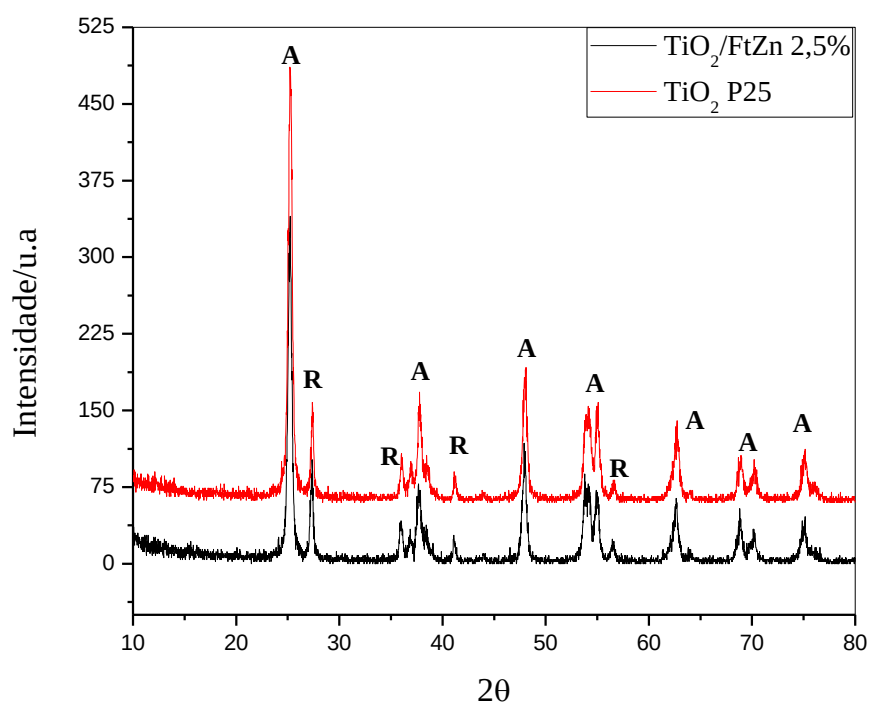


Figura 12. Difratoograma de raios-X dos fotocatalisadores TiO₂ P25 e TiO₂/FtZn 2,5%.

Não foi observada mudança significativa no tamanho do cristalito, já que no preparo do compósito não é aplicado tratamento térmico capaz de provocar alguma alteração no tamanho do cristalito, tão pouco na cristalinidade, *Tabela 8*.

Tabela 8. Porcentagem de fase anatase e tamanho do cristalito dos fotocatalisadores empregados neste estudo.

Fotocatalisadores	% de fase Anatase	Tamanho do cristalito (nm)
TiO ₂ P25	77	23,65
TiO ₂ / FtZn 2,5%	73	22,13

4.1.4 – Absorção óptica e estimativa dos *band gap* dos catalisadores

O dióxido de titânio é um material semicondutor que absorve fótons com comprimento de onda menor que 390 nm. A absorção de fótons com energia maior ou igual ao valor do *band gap*, promove a excitação de um elétron da banda de valência

para a banda de condução (Madhusudan, Sunkara *et al.*, 2002). Os diferentes polimorfos conhecidos do TiO₂ apresentam diferentes energias de *band gap*, que variam de 3,02 a 3,20 eV (Madhusudan, Sunkara *et al.*, 2002; Diebold, 2004).

A partir dos espectros de reflectância apresentados na *Figura 13* e aplicando o modelo proposto por Wood (Wood, Tauc, 1972) para o cálculo do gap óptico, foi possível estimar as energias de associadas à transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução para o compósito e para o TiO₂ P25. Deve-se ressaltar que o valor da energia de *band gap* do TiO₂ P25 de 3,20 V concorda com o valor citado na literatura para este fotocatalisador (Vyacheslav e Serprone, 2006; Guisbier e Overshelde, 2008).

Pode-se observar na *Figura 13* o espectro de absorção óptica do TiO₂ P25 e do compósito, medidos por reflectância difusa. O efeito de excitação eletrônica, promovido pela absorção de fótons com comprimento de onda inferior a 390 nm é observado tanto para a ftalocianina de zinco, para o TiO₂ P25 e no material compósito. De maneira geral, pode-se representar o processo de absorção através das *Equações 23 e 24*.

Ainda, o processo de absorção de fótons que conduz à excitação eletrônica também conduz a processos de recombinação dos portadores de cargas fotogerados (e^-/h^+), cujas velocidades de difusão são da ordem de nanossegundos (Hoffmann, Martin, *et al.*, 1995; Machado, França *et al.*, 2008). Esses processos podem ser representados pelas *Equações 26 a 28*.

Para valores de comprimento de onda acima de 390 nm observa-se que no material compósito existe uma extensa absorção, e com isso a possibilidade de excitação da ftalocianina de zinco e a injeção de elétrons excitados na banda de condução do TiO₂ apresenta-se bastante factível em função das posições das bandas de condução da ftalocianina de zinco e do TiO₂. Assim, nesse caso um efeito líquido de geração de elétrons e buracos no material compósito pode ser observado com fótons de menor energia do que o *band gap* do TiO₂, no visível. Também outros efeitos eletrônicos associados à formação do compósito podem ser percebidos através do seu espectro óptico.

No compósito, a banda Q da ftalocianina de zinco perdeu a estrutura, sugerindo a ocorrência de agregação e interação entre a estrutura eletrônica dos agregados de ftalocianina de zinco e a superfície do óxido de titânio (Machado, França *et al.*, 2008; Mendonça Duarte, Xavier, *et al.*, 2005). Em função do deslocamento batocrômico do máximo de absorção, a diferença observada nos máximos de absorção da ftalocianina

presente no compósito e a medida feita livremente sobre o Sulfato de Bário (*Figura 13*), sugerem que o máximo de absorção a 684 nm deve-se à ocorrência de empilhamento do tipo J, o que é suportado por estudo teórico sobre a formação de agregados de ftalocianina de zinco, baseado na vertente dependente do tempo da Teoria do Funcional de Densidade (Machado, Menezes da Silva *et al.*, 2010). Esse deslocamento do pico pode também estar associado a interações entre estados eletrônicos da ftalocianina de zinco e do catalisador.

A banda Soret da ftalocianina de zinco apresenta-se sobreposta à banda característica do TiO₂, bastante intensa na região do ultravioleta (Machado, França *et al.*, 2008; Mendonça Duarte, Xavier, *et al.*, 2005). As bandas Soret (também conhecida por banda benzenóide, B) e Q são bandas de absorção comuns em compostos macrocíclicos contendo um sistema π conjugado (Machado, França *et al.*, 2008; Mendonça Duarte, Xavier, *et al.*, 2005). Esses termos são designações espectroscópicas para transições eletrônicas envolvendo orbitais moleculares π e π^* . A banda Q é uma típica banda conjugada (ou de conjunto) e sua característica é uma intensa absorvidade molar no visível (Machado, França *et al.*, 2008; Mendonça Duarte, Xavier, *et al.*, 2005).

Deve-se observar que a capacidade de aproveitamento de fótons para o processo fotocatalítico por esse compósito se estende sobre toda a região do visível. Com a formação do compósito, ocorre também um aproveitamento de fótons na região do visível, muito provavelmente em processos de transferência de energia (reações tipo II), aliado à adicional injeção de elétrons à banda de condução do TiO₂ em virtude da sobreposição da banda Soret da ftalocianina de zinco com a banda de absorção do óxido de titânio (Mendonça Duarte, Xavier *et al.*, 2005; Machado, França *et al.*, 2008).

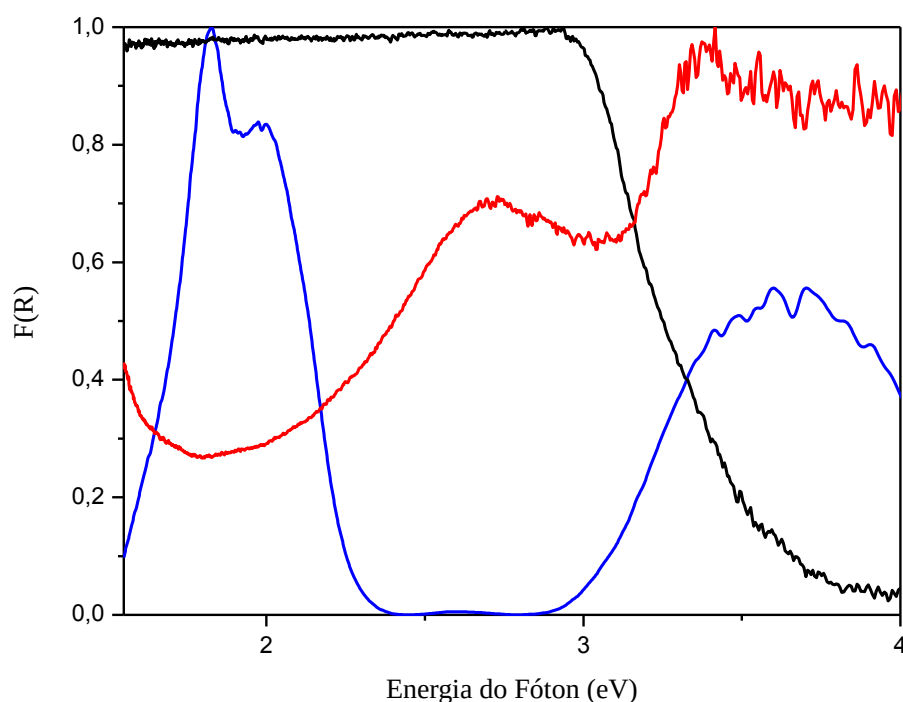


Figura 13. Espectro de reflectância difusa dos fotocatalisadores TiO_2 P25 (—), TiO_2/FtZn 2,5% (—) e da ftalocianina de zinco agregada (—).

Uma estimativa das energias de *band gap* verificadas tanto para o TiO_2 P25 como para o composto TiO_2/FtZn 2,5% é apresentada na *Tabela 9*.

Tabela 9. Valores estimados para as energias de *band gap* estimadas para o TiO_2 P25 e para o composto TiO_2/FtZn 2,5%, com base nos espectros de absorção óptica apresentados na *Figura 13*.

Catalisador	Band Gap 1	Band Gap 2	Band Gap 3
TiO_2 P25	3,02	3,20	—
TiO_2/FtZn 2,5%	1,24	3,07	5,38

Enquanto para o TiO_2 P25 foram estimados dois *band gap*, um deles estando relacionado a região contendo diversos estados de baixa probabilidade de transição (3,02 eV), para o composto foram obtidos três valores, sendo que um deles (3,07 eV) pode ser resultado da sobreposição de estados eletrônicos dos agregados de FtZn e do TiO_2 . O outro, de baixa energia, está associado ao comportamento éxciton dos

agregados de FtZn. O terceiro *band gap* envolve uma faixa de energias muito alta, sem utilidade para a promoção de processos fotocatalíticos.

4.2 - Características do paracetamol

4.2.1 - Espectro de absorção UV/Visível do paracetamol

O paracetamol, empregado como substrato oxidável neste estudo, foi adquirido em farmácia de manipulação, apresentando uma pureza de 98,96%. Para confirmar as características do produto adquirido, foram realizadas análises espectroscópicas de absorção UV-VIS e na região do infravermelho (FTIR).

É importante ressaltar que se procurou definir a concentração do fármaco no efluente-modelo de acordo com os baixos níveis encontrados na natureza. Embora os níveis descritos na literatura sejam da ordem de ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$ (Krümmerer, 2001; Bound e Voulvoulis, 2004; Fent, Weston et al., 2006; Trovó, 2009), a concentração escolhida foi da ordem de mg L^{-1} a fim de proporcionar uma maior confiabilidade às análises realizadas.

A *Figura 14* apresenta o espectro de absorção do paracetamol, em solução aquosa a pH 3,00. A varredura foi realizada no intervalo de 190 a 800 nm. Para a obtenção do espectro foi preparada uma solução na concentração de trabalho, 10 mg L^{-1} .

O espectro de absorção no UV/Vis apresenta um perfil equivalente ao reportado na literatura (Sena, Freitas *et al.*, 2007), apresentando um ombro a 284 nm e dois máximos de absorção, um a 243 e outro a 195 nm. Com base em estudos mecânico-quânticos feitos a partir de um modelo construído para descrever o paracetamol em meio acidificado (*Figura 15*), o máximo centrado a 195 nm corresponde à transição π, π^* exclusivamente sobre o anel aromático, enquanto que o máximo a 243 nm e o ombro a 284 nm correspondem a uma transição de transferência de carga, majoritariamente π, π^* , do anel aromático para o grupamento amida, com a formação de um OM π^* sobre a carbonila (Machado *et al.*, 2011). Não há qualquer possibilidade de ressonância entre o anel aromático e a amida.

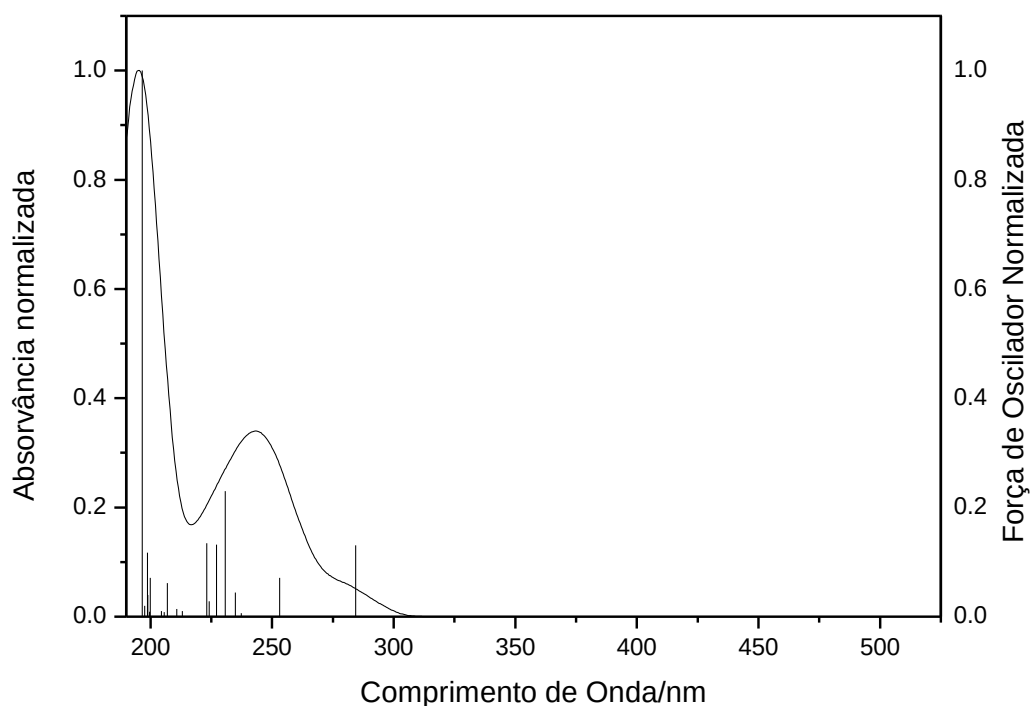


Figura 14. Espectro de absorção do paracetamol em solução aquosa a pH 3,0. Sobreposto ao espectro experimental encontra-se o espectro teórico obtido empregando a versão dependente do tempo da Teoria do Funcional de Densidade.

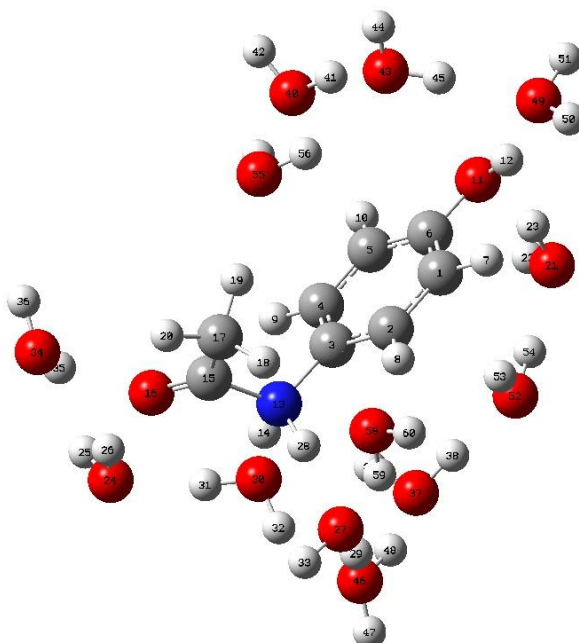


Figura 15. Representação do modelo teórico empregado na simulação do espectro de absorção do paracetamol em meio aquoso acidificado. Todos os átomos envolvidos (Hidrogênio: branco; Oxigênio: vermelho; Carbono: cinza; Nitrogênio: azul) encontram-se numerados.

Na *Figura 15*, o H(14) representa um íon H^+ , que está sendo compartilhado pelo N(13) e pelo O(30) de uma das moléculas de água distribuídas nas vizinhanças do paracetamol. As regiões mais ricas no paracetamol em termos de carga eletrônica são o O(11) – fenólico, N(13) e o O(16) – carbonílico, em ordem decrescente de carga eletrônica.

4.2.2 - Espectro no infravermelho (FTIR)

A *Figura 16* apresenta o espectro na região do infravermelho, obtido para o paracetamol. As principais deformações estão descritas na própria figura: o sinal por volta de 3330 cm^{-1} está associado a vibrações de deformação axial do átomo de hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio (N-H). Em 3160 cm^{-1} , pode-se observar um sinal intenso e largo, característico do estiramento do grupo hidroxila (O-H). Por volta de 1650 cm^{-1} constata-se um sinal intenso, correspondente a estiramento associado a vibrações de deformação axial de dupla ligação referente ao grupo carbonila (C=O). Entre 1600 e 1300 cm^{-1} , observam-se sinais correspondentes a deformações no anel aromático. Entre 1250 e 1280 cm^{-1} observam-se sinais relacionados ao estiramento de ligação entre o carbono do anel aromático e o oxigênio do grupo hidroxila, C-O, característico de fenol.

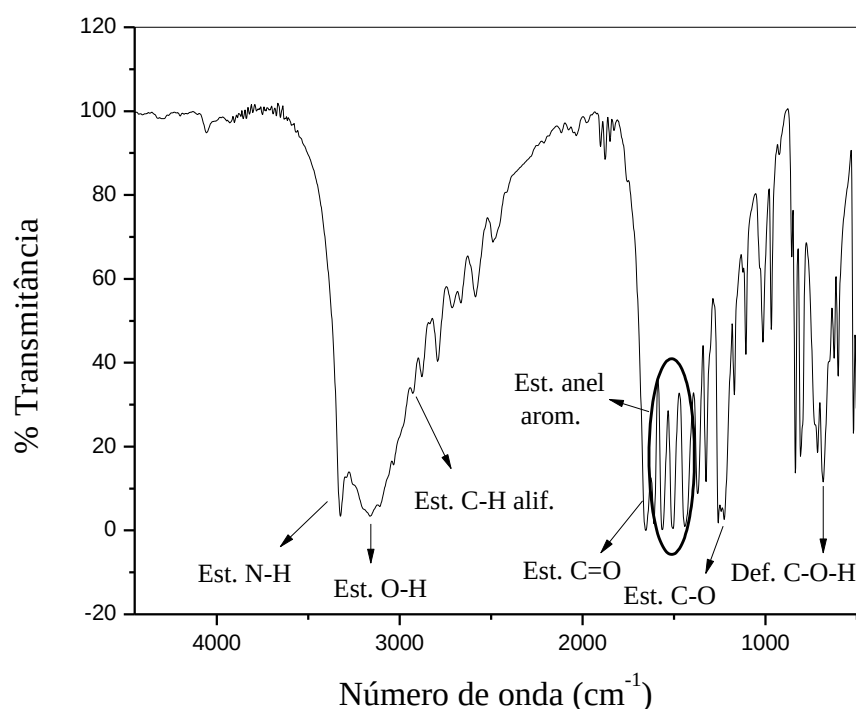


Figura 16. Espectro de infravermelho do paracetamol. A análise foi realizada utilizando-se um equipamento FTIR Prestige-Shimadzu com resolução de 4 cm^{-1} . Foram feitas 20 varreduras em pastilhas de KBr ($1/100\text{ m/m}$).

O espectro obtido para as amostras empregadas no preparo do efluente-modelo apresenta grande similaridade com o atribuído ao paracetamol (Shayani-Jam, H. and D. Shayani-Jam, 2010), atestando a qualidade e boa procedência do substrato utilizado.

4.3 – Validação da metodologia de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

As condições experimentais para as medidas cromatográficas de determinação do paracetamol foram, fase móvel com 85% metanol e 15% de solução aquosa de HCl a pH 2,50 (Trovó, 2009). A detecção foi feita em 243 nm.

A curva analítica feita para a detecção do fármaco foi montada com 8 pontos entre $15,00\text{ mg L}^{-1}$ e $0,10\text{ mg L}^{-1}$ (Ver anexo IV).

O cálculo do limite de detecção (LD) para o composto foi feito de acordo com parâmetros da curva analítica (Equação 55), que é a mínima concentração do analito

que pode ser detectada pelo sistema, de acordo com as recomendações da IUPAC (Ribani, 2004).

$$LD = 3 \times \frac{s}{S} \quad \text{Equação 55}$$

Onde:

s = estimativa do desvio padrão da resposta

S = coeficiente angular da curva analítica

O limite de quantificação (LQ), que é mínima concentração do analito que pode ser quantificada pelo equipamento, corresponde a 3,3 vezes o LD ($LQ = 3,3 \times LD$). Esses e outros parâmetros estão listados na *Tabela 10*.

Tabela 10. Equação da curva analítica, coeficientes de correlação (R), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), para a determinação de paracetamol.

Fármaco	Curva Analítica	R n=8	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Paracetamol	$y = (3,8 \times 10^6)X + 26 \times 10^5$	0,99941	0,10	0,34

O limite de detecção foi em torno 0,10 mg L⁻¹, e o limite de quantificação foi de 0,34 mg L⁻¹. Com base no LQ, a concentração do fármaco depois de submetido aos ensaios fotocatalíticos só poderá ser quantificada com confiável até um limite de 96% de degradação, uma vez que o método juntamente com o equipamento utilizado não permitiu a quantificação de concentrações menores que 0,34 mg L⁻¹.

Foi calculado o coeficiente de regressão para a curva de calibração. Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados. Um coeficiente de correlação maior que 0,999 é considerado como evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão. A ANVISA recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o INMETRO um valor acima de 0,90 (Ribani, 2004). O ajuste obtido para a curva de calibração apresentou um excelente resultado, com coeficiente de correlação igual a

0,99941. Assim, pode-se considerar que a dispersão entre os dados é pouco significativa, proporcionando maior confiabilidade às medidas.

Através do cálculo do coeficiente de variação ou desvio padrão relativo, calculou-se a repetitividade, que representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas com um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas condições de repetitividade: mesmo procedimento, mesmo analista, mesmo instrumento usado sob as mesmas condições, mesmo local, repetições em um curto intervalo de tempo.

Esta estimativa foi realizada para confirmar a repetitividade entre os experimentos e assim permitir que fosse realizada apenas uma injeção para cada amostra no cromatógrafo.

O cálculo foi feito para seis injeções de mesma concentração, no caso 10 mg L⁻¹ de paracetamol.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Equação 56}$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \quad \text{Equação 57}$$

Onde:

$\bar{x}$ = média aritmética

x_i = valor individual de uma medição

n = número de medições

s = desvio padrão absoluto

De acordo com a literatura, para o valor ser confiável e ter uma boa repetitividade o CV deve ser menor que 1% para n maior que 5 (Ribani, 2004).

O valor encontrado foi 0,34% indicando que houve repetitividade entre as análises. Assim, justifica-se o fato de não fazer injeções em triplicata para cada concentração.

4.4 - Influência do peróxido de hidrogênio nas análises espectrofotométricas

Nos experimentos em que ocorre a adição de H_2O_2 a degradação não foi possível ser analisada espectrofotometricamente, em virtude de uma significativa sobreposição das bandas, já que o H_2O_2 absorve na região próxima do fármaco (*Figura 17*).

Mesmo após a neutralização do H_2O_2 com sulfito de sódio, não é possível analisar o desaparecimento das bandas de absorção, devido ao fato de o sulfato de sódio, produto da reação de neutralização do H_2O_2 , também absorver nesta mesma região, (*Equação 49*).

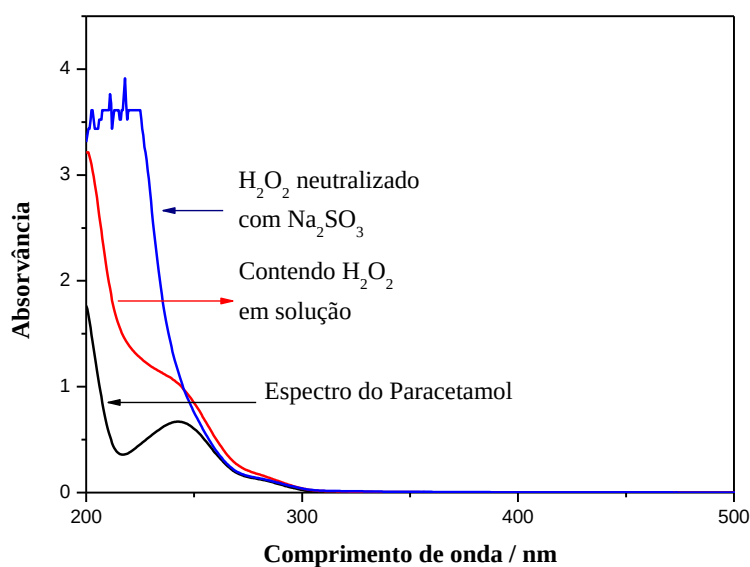


Figura 17. Espectro de absorção das soluções paracetamol e paracetamol/ H_2O_2 , e neutralização do H_2O_2 com sulfito de sódio, mostrando a influência do H_2O_2 nas medidas espectrofotométricas.

4.5 - Reator em escala de bancada

4.5.1 – Experimentos controle

4.5.1.1 – Avaliação da adsorção do substrato nos fotocatalisadores

Foram realizados experimentos controle com o objetivo de avaliar a capacidade de adsorção do paracetamol na superfície dos fotocatalisadores empregados neste estudo. A capacidade de adsorção do substrato oxidável é um importante parâmetro na definição dos processos envolvidos na fotocatálise heterogênea (Fujishima *et al.*, 2008; Oliveira, Batista, *et al.*, 2011).

Os experimentos foram realizados sob condições equivalentes às usadas durante os ensaios fotocatalíticos, porém no escuro. Alíquotas foram recolhidas a cada 20 min e, após remoção do catalisador em suspensão, a absorvância da solução foi medida em 243 nm.

Como mostra a *Figura 18*, não foi evidenciada adsorção significativa do substrato em nenhum dos fotocatalisadores estudados no período de 2 h.

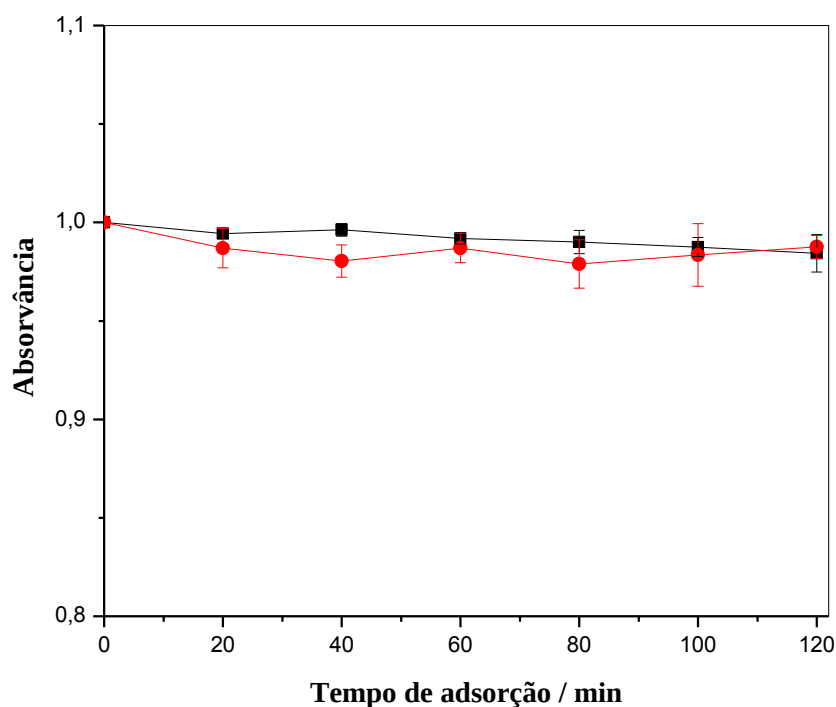


Figura 18. Adsorção do paracetamol nos fotocatalisadores TiO₂ P25 (●) e TiO₂/FtZn 2,5% m/m (■). Condições: Concentração de paracetamol = 10 mg L⁻¹; Concentração dos fotocatalisadores = 100 mg L⁻¹; pH 3,00. Experimento realizado com agitação, por 2 h no escuro.

Isto pode ser explicado considerando o pH do meio, que é um parâmetro de análise complexo pois está relacionado com o estado de ionização da superfície catalítica (Houas, Lachheb *et al.*, 2001). As Equações 58 e 59 representam isto:



Quando a solução em contato com o catalisador estiver em um meio com o pH abaixo do Ponto Isoelétrico (PI), que para o TiO₂ P25 é 6,25 (Hoffmann, M., S. Martin, *et al.*, 1995), haverá na superfície do TiO₂ uma predominância de cargas positivas (Equação 55). Ao contrário, em meio com pH > pH_{PI} a superfície estará carregada negativamente - Equação 55 (Sauer, 2002). Isso se torna fundamental para as interações entre o fotocatalisador e os substratos a serem adsorvidos. Se o poluente quando em solução tiver a predominância de cargas contrárias às estabelecidas na superfície do catalisador, a adsorção será favorecida, de outro modo haverá repulsão entre as

moléculas orgânicas e os sítios ativos, diminuindo o rendimento do processo adsorptivo. Sendo o paracetamol um ácido fraco, é possível que deva existir na forma catiônica em valores de pH inferiores ao pH_{PI} para ambos os fotocatalisadores. De uma forma simplificada, tanto em meio ácido como em meio básico, as cargas da superfície catalítica e das moléculas de paracetamol devem apresentar o mesmo sinal. Assim, podemos supor que ocorra uma baixa tendência de adsorção, como pode ser observado na *Figura 18*.

Conforme reportado por Machado e colaboradores (Batista, Machado, *et al.*, 2011), o pH_{PI} de um compósito contendo 1,6% de FtZn compósito é 5,5. É possível que o valor para o compósito empregado neste estudo esteja muito próximo deste. Considerando isso, como para os dois fotocatalisadores, o pH do meio reacional é muito menor que o pH_{PI} , estando suas superfícies carregada positivamente e dadas as características eletrônicas do paracetamol em meio ácido (Machado *et al.*, 2011), o resultado obtido no experimento de adsorção é bastante coerente, pois nessas condições não se espera uma interação significativa entre o paracetamol e a superfície de ambos os catalisadores. Sendo assim, é possível que a degradação fotocatalítica ocorra, em seu primeiro estágio, na interface solução/sólido a partir das espécies ativas de oxigênio dessorvidas, produzidas na superfície dos catalisadores.

4.5.1.2 – Avaliação da influência da radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W, na degradação do Paracetamol por fotólise direta

A *Figura 19* mostra que a fotólise direta, nas condições experimentais vigentes neste estudo, não é suficiente para desencadear reações que propiciem a mineralização do paracetamol. Isto é confirmado pelos resultados de COD, que não sofrem nenhuma alteração significativa ao longo da fotólise, sugerindo a não ocorrência de mineralização do composto - *Figura 19(A)*.

Por conseguinte, o espectro de absorção UV/VIS do composto também não sofre alterações, indicando que a molécula de paracetamol é suficientemente fotoestável nessas condições, o que dificulta sua degradação - *Figura 18(B)*.

Conforme indica a *Figura 14*, o paracetamol apresenta dois máximos de absorção bem definidos em 243 e 195 nm, além de um ombro a 284 nm, associado ao

máximo a 243 nm. De acordo com a *Figura 10*, que representa o espectro de emissão da lâmpada utilizada nas fotólises, e com as características do reator fotoquímico empregado ($\lambda_{\text{corte}} \approx 295 \text{ nm}$) (Machado, Franca *et al.*, 2008), a radiação incidente sobre a solução de paracetamol é insuficiente para excitar qualquer uma das bandas ou mesmo o ombro em 284 nm. Assim, conforme mostram os resultados apresentados na *Figura 18*, o paracetamol não se decompõe pelo simples fato de não absorver a radiação incidente, emitida pela lâmpada e filtrada pelo reator.

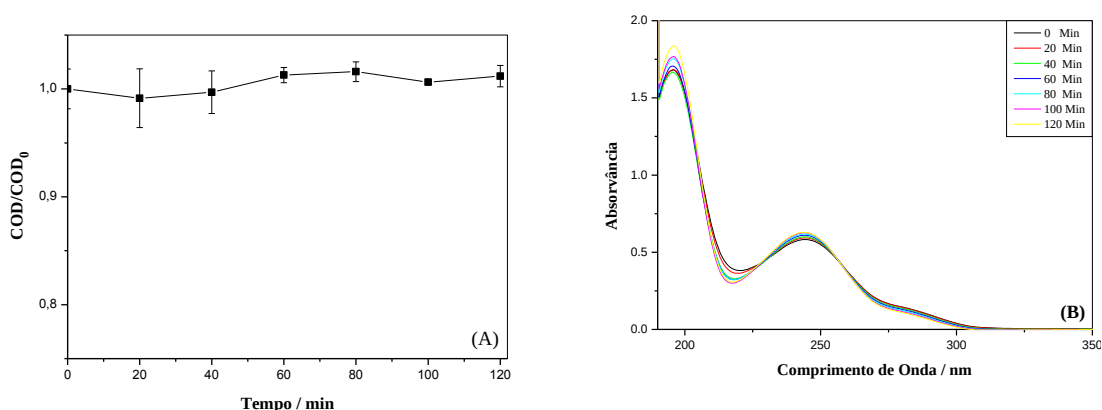


Figura 19. (A) – COD normalizado em função do tempo para a fotólise direta do paracetamol. (B) – Espectro de varredura das alíquotas recolhidas ao longo da fotólise. Reator em escala de laboratório. Condições experimentais: concentração de paracetamol = 10 mg L^{-1} ; pH = 3,00; Fonte irradiação: lâmpada de 400 W HP; Tempo de reação: 2 h.

4.5.1.3 – Avaliação da fotodegradação de paracetamol usando peróxido de hidrogênio e radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio HP ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Avaliando a influência do H_2O_2 e radiação UV/VIS na degradação do paracetamol, observou-se uma redução de 10% no COD e consumo de apenas 5% do peróxido de hidrogênio adicionado (Ver *Figura 20*). O baixo consumo de peróxido de hidrogênio adicionado está diretamente relacionado à baixa concentração de fótons capazes de promover a cisão homolítica dessa espécie, resultando em radicais $\text{HO}^\bullet$, em virtude do efeito filtro ocasionado pelo material constituinte do reator (vidro borossilicato) (Machado, França *et al.*, 2008).

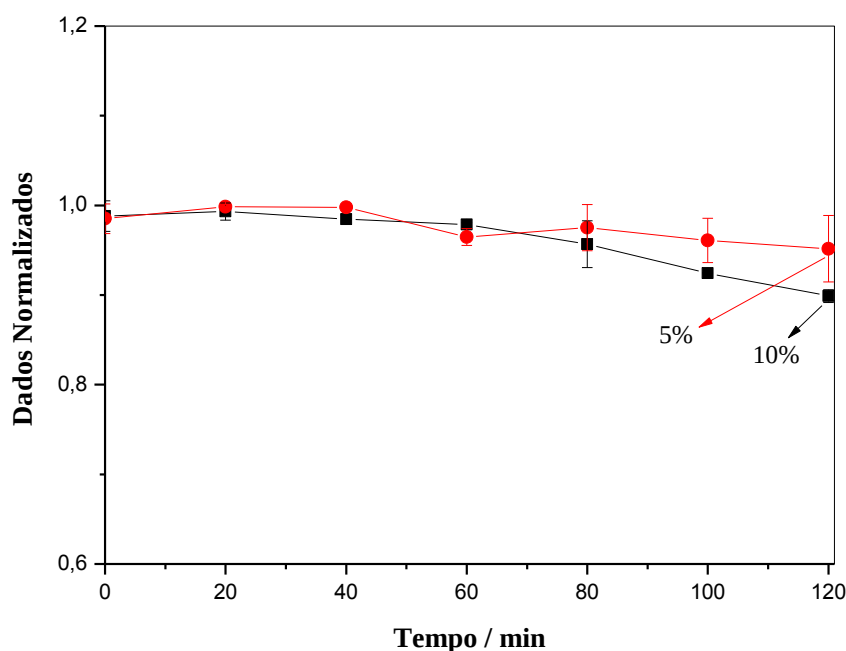


Figura 20. Redução do COD (■) e consumo de H₂O₂ (●) em função do tempo, na fotodegradação do paracetamol na presença de peróxido de hidrogênio e ausência de fotocatalisador. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; Concentração de paracetamol = 10 mg L⁻¹; pH = 3,00; Concentração de H₂O₂ = 332 mg L⁻¹; Fonte de irradiação: lâmpada de vapor de mercúrio 400 W HP.

Este fato corrobora com os dados da literatura que mostram que na ausência de catalisador o peróxido de hidrogênio não é eficiente no ataque à matéria orgânica, porque, além do efeito filtro, que limita a produção de radicais livres, ao mesmo tempo em que há a formação do radical OH•, pode estar ocorrendo à recombinação de parte dos radicais formados em virtude do excesso de reagente (Legrini, O., Oliveros, E. *et al.*, 1993; Teixeira e Jardim, 2004).

É importante salientar que o rendimento do sistema H₂O₂/UV pode ser aumentado com a utilização de reatores com janela de quartzo e lâmpadas que emitam um maior fluxo de fótons com radiação em comprimentos de onda inferiores a 254 nm, onde o H₂O₂ apresenta maior absorção óptica (Buth, 2009).

4.5.1.4 – Avaliação da fotodegradação de paracetamol usando peróxido de hidrogênio na ausência de irradiação

Foi realizado um experimento para avaliar a ação oxidante do peróxido de hidrogênio na mineralização do paracetamol em ausência de irradiação, e conforme pode ser observado na *Figura 21*, na ausência de irradiação não ocorre mineralização do paracetamol e a concentração de peróxido de hidrogênio permanece constante.

A partir destes resultados verificou-se que os 10% de mineralização obtidos no experimento anterior, como mostra a *Figura 20*, foi resultado da ação dos radicais hidroxila presentes no meio reacional. Mesmo considerando o efeito filtro do reator, a irradiação fornecida por este sistema foi capaz de provocar, em pequena escala, a clivagem do peróxido de hidrogênio, fornecendo radicais hidroxila para o sistema, que atuam na mineralização do paracetamol.

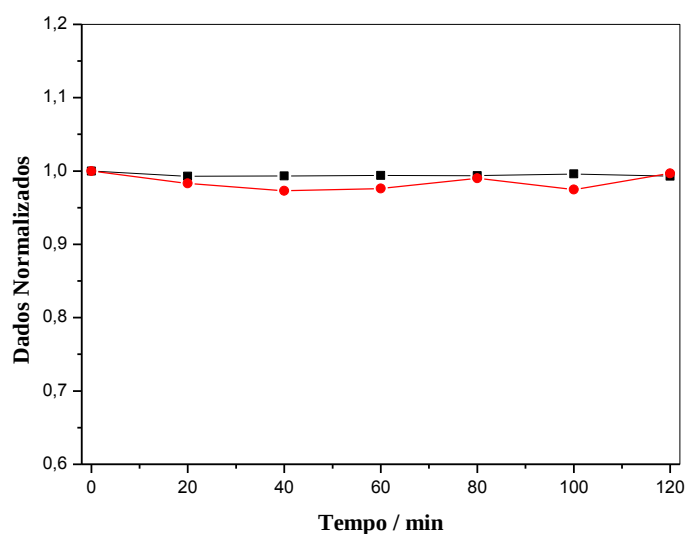


Figura 21. Redução do COD (■) e consumo de H₂O₂ (●) em função do tempo, na fotodegradação do paracetamol na presença de peróxido de hidrogênio e ausência de fotocatalisador. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; Concentração de paracetamol = 10 mg L⁻¹; pH = 3,00; Concentração de H₂O₂ = 332 mg L⁻¹; Sem irradiação.

4.5.2 - Avaliação dos fotocatalisadores e radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão na fotodegradação do paracetamol

Para avaliar a ação fotocatalítica dos fotocatalisadores empregados neste estudo, os experimentos foram realizados primeiramente na ausência de H_2O_2 .

Os dados de COD refletem a mineralização do composto, indicando a porcentagem de matéria orgânica que foi convertida em CO_2 e água.

O catalisador TiO_2 P25 induziu uma mineralização do paracetamol em torno de 25%, muito próxima à verificada para o compósito TiO_2/FtZn 2,5%, de cerca de 24% (Figura 22). No entanto, considerando as barras de erro, praticamente não houve diferença de atividade fotocatalítica para os dois fotocatalisadores.

Uma questão a ser considerada é o fato de a FtZn ter afetado a produção de radicais $\text{HO}^\bullet$, quando associada ao catalisador comercial, como mostra a Tabela 6.

A produção de radicais $\text{HO}^\bullet$ pelo compósito corresponde a apenas 17% da apresentada pelo TiO_2 P25, e mesmo assim o resultado de mineralização é equivalente. Isto sugere que o ataque à matéria orgânica deve estar seguindo uma rota reacional diferente, envolvendo outras espécies ativas, como por exemplo o radical superóxido, além dos processos desencadeados pelos radicais $\text{HO}^\bullet$.

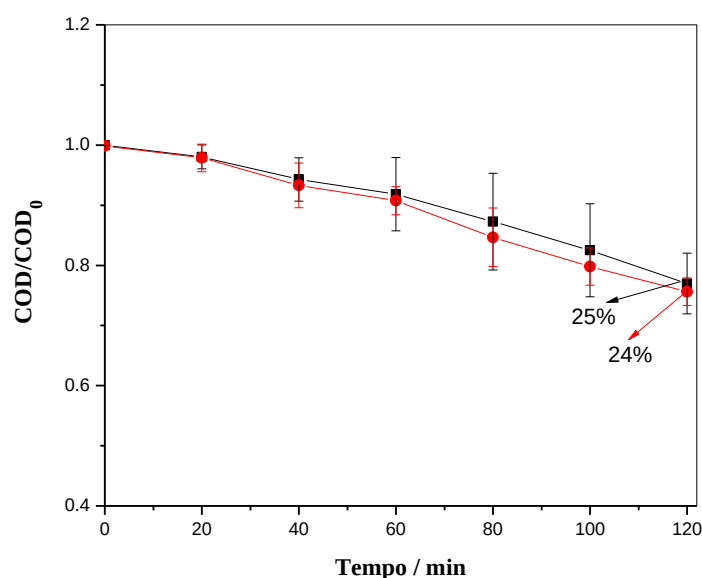


Figura 22. Redução do COD em função do tempo de reação, em reação sem a adição de peróxido de hidrogênio: (●) TiO_2 P25; (■) TiO_2/FtZn 2,5% m/m. Reator em escala de laboratório, tempo de reação 2 h. Condições experimentais: concentração de

paracetamol = 10 mg L⁻¹; [fotocatalisadores] = 100 mg L⁻¹; pH = 3,00; fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W HP.

As análises espectrofotométricas (*Figura 23*) mostram que a degradação do paracetamol por ação de ambos fotocatalisadores apresenta perfil similar para a desaparecimento das bandas de absorção.

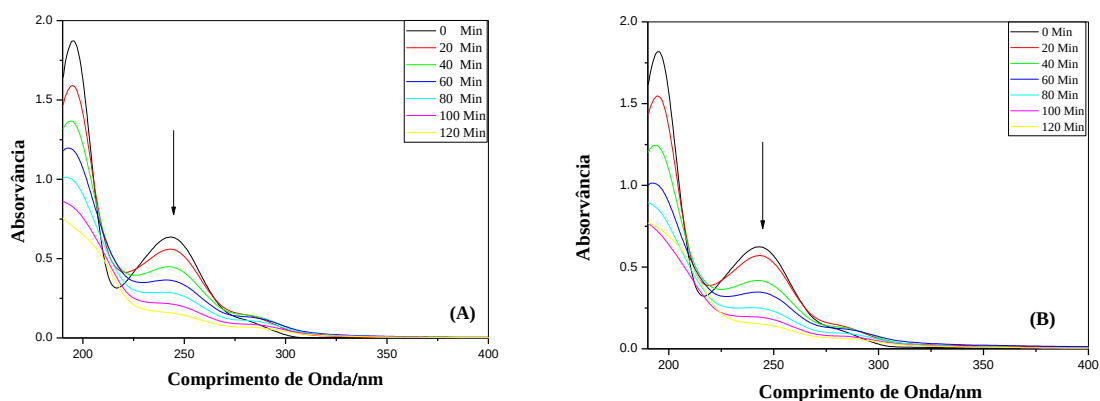


Figura 23. Espectros de absorção mostrando a degradação do paracetamol em função do tempo e do catalisador, na ausência de peróxido de hidrogênio: (A) TiO₂ P25; (B) TiO₂/FtZn 2,5% m/m. Reator em escala de laboratório, tempo de reação 2 h. Condições experimentais: Concentração de paracetamol = 10 mg L⁻¹; [fotocatalisadores]: 100 mg L⁻¹; pH = 3,00; fonte de irradiação: lâmpada de vapor de mercúrio HP de 400 W.

A velocidade de mineralização foi praticamente mesma para ambos os fotocatalisadores, *Figura 24*, o que pode ser verificado pelos valores das constantes aparentes de velocidade: $2,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para o TiO₂ P25, e $2,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para o TiO₂/FtZn 2,5% m/m.

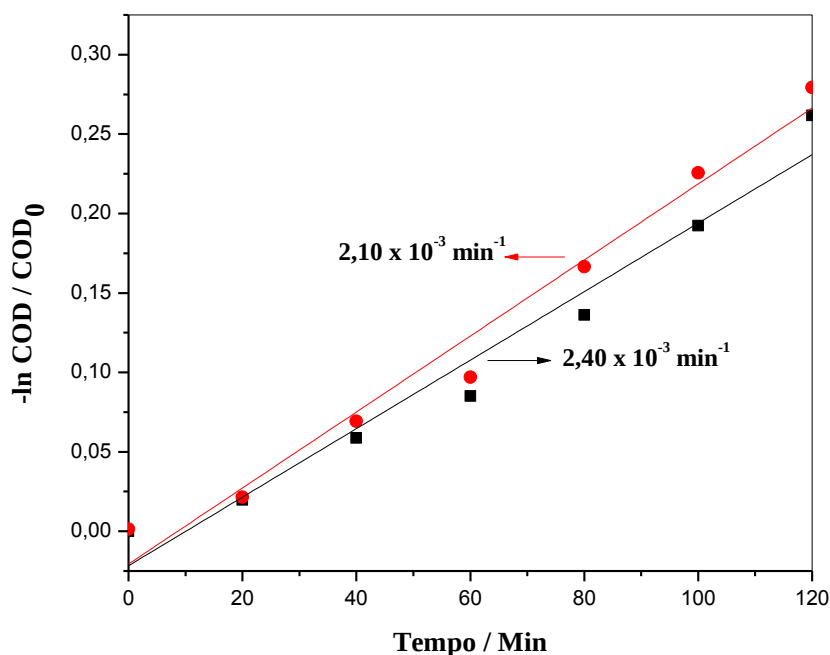


Figura 24. Cinética de mineralização do paracetamol em reação sem a adição de peróxido de hidrogênio: (●) TiO₂ P25; (■) TiO₂/FtZn 2,5% m/m. Reator em escala de laboratório, tempo de reação 2 h. Condições experimentais: paracetamol = 10 mg L⁻¹; [fotocatalisadores] = 100 mg L⁻¹; pH = 3,00; na ausência de peróxido de hidrogênio, fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio 400 w HP.

4.5.3 – Efeito da adição de H₂O₂ durante a fotodegradação do paracetamol por fotocatalise heterogênea

A eficiência dos processos fotocatalíticos pode ser aumentada através de combinações com outras Tecnologias de Oxidação Avançadas. A fotocatalise pode ser associada a outros processos que utilizam um componente adicional, como um aceptor de elétrons na solução, como é o caso o H₂O₂ (Andreozzi, D'apuzzo *et al.*, 2002; Mattos, Shiraishi *et al.*, 2003; Alinsafi, Evenou *et al.*, 2007).

A viabilidade da combinação de tecnologias vai depender da eficiência global do processo, levando-se em consideração a relação custo-benefício.

Em experimentos realizados para avaliar a eficiência dos fotocatalisadores ao adicionar peróxido de hidrogênio ao meio reacional, observou-se que a taxa de mineralização do paracetamol aumentou significativamente. Foi obtida uma mineralização de 40 e 45%, respectivamente para os fotocatalisadores TiO₂ P25 e

TiO₂/FtZn 2,5%, *Figura 25*. Em outras palavras, a mineralização do paracetamol em reação fotocatalítica mediada pelo TiO₂ P25 na presença de H₂O₂ mostrou-se ligeiramente superior à obtida com o uso do compósito nas mesmas condições, entretanto ao considerar os desvios essa diferença pode ser descartada.

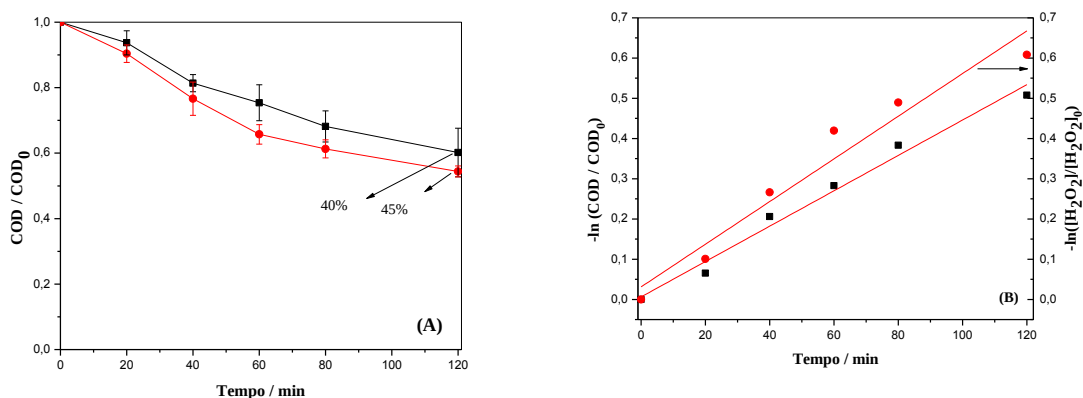


Figura 25. (A) Redução do COD em função do tempo e (B) – Cinética de mineralização em reação com adição de peróxido de hidrogênio: (●) TiO₂ P25; (■) TiO₂/FtZn 2,5% m/m. Reator em escala de laboratório, tempo de reação 2 h. Condições experimentais: [paracetamol] = 10 mg L⁻¹; [fotocatalisadores]: 100 mg L⁻¹; pH = 3,00; Concentração de H₂O₂ = 332 mg L⁻¹; Fonte de irradiação: lâmpada de vapor de mercúrio HP de 400 W.

Em reações fotocatalíticas há um desperdício de energia devido às recombinações elétron – buraco, e a adição de um componente com características oxidantes, no caso H₂O₂, pode minimizar esse processo, ampliando a eficiência da reação, *Equação 60* (Melo, Trovó et al., 2009).



A adição de H₂O₂ é conhecida por aumentar a velocidade de degradação da matéria orgânica por possibilitar um aumento na produção de radicais HO[•] (Sauer, 2002) - *Equação 4*.

Esse mecanismo auxiliar é o principal responsável pelo acréscimo observado na taxa de mineralização nos processos que utilizam H₂O₂ (Chu e Choy, 2002) (*Figura 25*).

A *Tabela 11* mostra como a adição do oxidante influenciou nos resultados. A mineralização do paracetamol aumentou em 67% para o compósito, e 80% para o TiO₂

P25, enquanto que a velocidade de mineralização quase dobrou na reação com o compósito, e quase triplicou na reação com o TiO₂ P25, em relação ao processo sem adição de H₂O₂.

Tabela 11. Redução de COD e cinética de mineralização, para ambos os fotocatalisadores, na presença e na ausência de H₂O₂.

Processo	% Mineralização		Constante de mineralização, $k \times 10^{-3}$ (min ⁻¹)
Fotocatálise sem H ₂ O ₂	TiO ₂ P25	25	2,1
	TiO ₂ / FtZn 2,5% m/m	24	2,4
Fotocatálise / H ₂ O ₂	TiO ₂ P25	45	5,3
	TiO ₂ / FtZn 2,5% m/m	40	4,4

Durante o experimento acompanhou-se o consumo de H₂O₂, que foi de 39 e 33%, com uma velocidade de consumo de $5,3 \times 10^{-3}$ e $4,4 \times 10^{-3}$ min⁻¹, respectivamente na reação mediada pelo TiO₂ P25 e pelo TiO₂/FtZn 2,5% (*Figura 26*).

A partir desse experimento, pode-se verificar que o peróxido de hidrogênio encontrava-se em excesso no meio reacional. Dados da literatura reportam que há uma quantidade ótima de H₂O₂ a ser adicionado no meio reacional para acelerar uma degradação, e que essa concentração varia de acordo com o sistema estudado (Mattos, Shiraishi *et al.*, 2003; Buth, 2009; Melo, Trovó *et al.*, 2009). Com base nisto, o próximo tópico será destinado a explorar a concentração mais adequada de peróxido de hidrogênio na degradação do paracetamol.

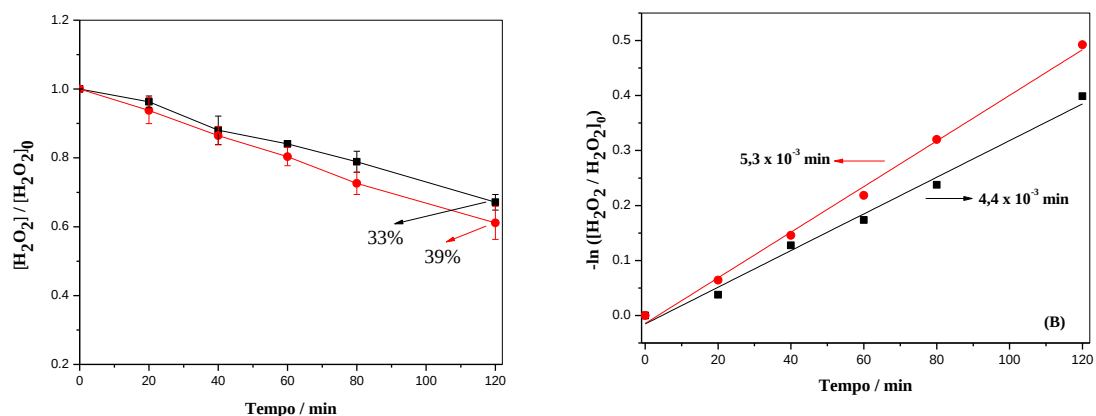


Figura 26. (A) - Consumo de H_2O_2 em função do tempo de irradiação e (B) – Cinética de consumo de H_2O_2 : (●) TiO_2 P25; (■) $TiO_2/FtZn$ 2,5% m/m. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório, tempo de reação 2 horas; [paracetamol]: 10 mg L^{-1} ; [fotocatalisadores]: 100 mg L^{-1} ; pH = 3,00; $[H_2O_2] = 332,00 \text{ mg L}^{-1}$; Dose de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio HP de 400 W.

4.5.4 – Avaliação da quantidade de peróxido de hidrogênio na fotodegradação do paracetamol, empregando $TiO_2/FtZn$ 2,5% m/m como fotocatalisador

Diante dos resultados apresentados no tópico anterior, foi possível constatar a importância da adição de H_2O_2 em processos de fotocatalise heterogênea, embora o excesso seja prejudicial, e o uso racional implica em redução de custos (Sauer, 2002).

A adição de H_2O_2 provoca um aumento na concentração de $HO^\bullet$ no meio reacional, o que implica em aumento da velocidade de degradação fotocatalítica. Contudo, dosagens elevadas de H_2O_2 passam a prejudicar a taxa de degradação. Este efeito negativo da alta concentração de H_2O_2 deve-se a formação do radical hidroperóxi ($HO_2^\bullet$), Equação 10, que é significativamente menos reativo que o $HO^\bullet$ (Teixeira e Jardim, 2004).

Estudou-se o efeito das seguintes concentrações de H_2O_2 sobre o desempenho da reação fotocatalítica: 332,00; 166,00; 33,00; 16,00 mg L^{-1} . A Figura 27 apresenta os resultados, considerando a redução de COT e o consumo de H_2O_2 .

Os resultados para a concentração de 8,00 mg L^{-1} não foram apresentados no gráfico, pois com a metodologia utilizada não foi possível acompanhar o consumo de

H₂O₂ para uma concentração tão baixa. Além disso, os resultados de redução de COD não foram expressivos.

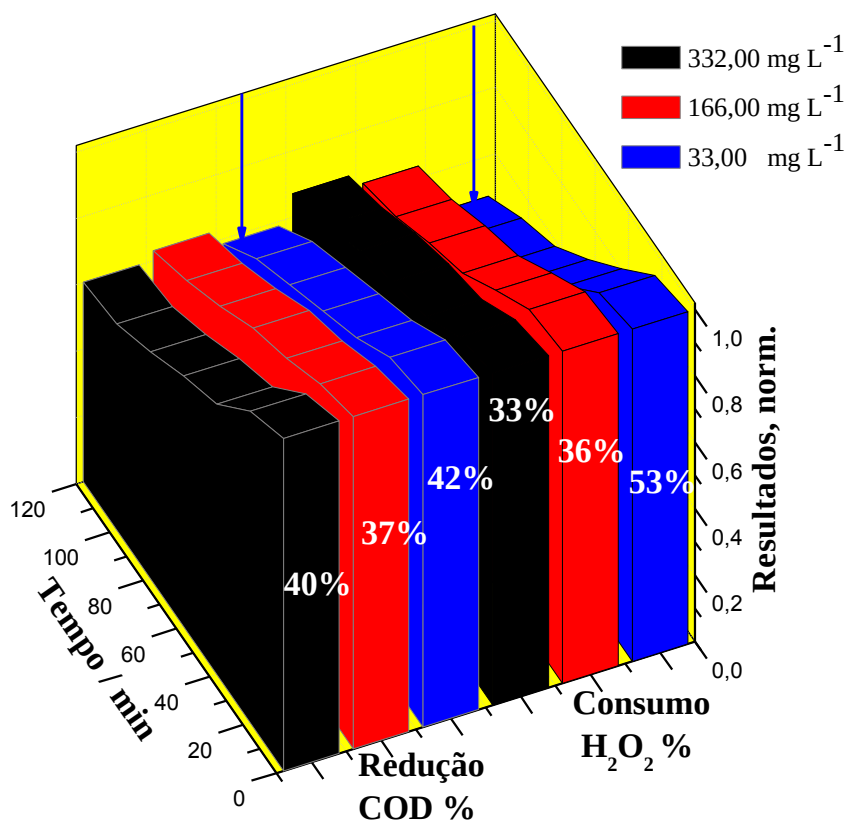


Figura 27. Redução de COD e consumo de H₂O₂ em função do tempo, em reator em escala de laboratório. Tempo de reação: 2 h. Condições experimentais: [paracetamol]: 10 mg L⁻¹; [fotocatalisador]: TiO₂/FtZn 2,5% m/m (100 mg L⁻¹); pH = 3,00; [H₂O₂] (30% v/v) = 332,00 mg L⁻¹; 166,00 mg L⁻¹; 33,00 mg L⁻¹; Fonte de irradiação: lâmpada de vapor de mercúrio HP de 400 W.

Analisando a *Figura 27*, é possível definir a concentração ótima de H₂O₂, levando em consideração a mineralização do paracetamol, e consumo de H₂O₂.

O maior índice de mineralização obtido foi com a concentração de 33,00 mg L⁻¹, atingindo uma redução de carga orgânica por volta de 42%. O aproveitamento do H₂O₂ também foi significativamente maior com a concentração de 33,00 mg L⁻¹, sendo consumidos 53%. Além disso, a velocidade de consumo de H₂O₂ praticamente dobrou (*Tabela 12 e Figura 27*).

Tabela 12. Constantes de mineralização e consumo de H_2O_2 , para o fotocatalisador TiO_2/FtZn 2,5% m/m, de acordo com as variações na concentração do H_2O_2 .

Volume de H_2O_2 (mg L^{-1})	Constante de mineralização, $\text{kx}10^{-3}$, (min^{-1})	Constante de consumo de H_2O_2 , $\text{kx}10^{-3}$, (min^{-1})
332,00	4,5	3,4
166,00	3,9	4,1
33,00	4,3	6,4

Embora o uso de $332,00 \text{ mg L}^{-1}$ ou $33,00 \text{ mg L}^{-1}$ não tenha influenciado a redução da carga orgânica, foi possível diminuir significativamente o gasto com o H_2O_2 , sem perda de desempenho da reação principal.

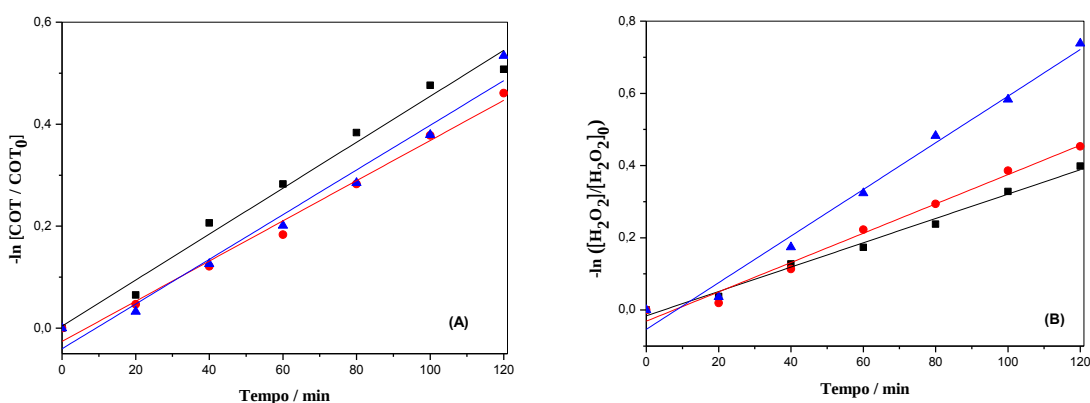


Figura 28. (A) Cinética de degradação do paracetamol e (B) Cinética de consumo do peróxido de hidrogênio adicionado. Condições experimentais: [paracetamol]: 10 mg L^{-1} ; Fotocatalisador: TiO_2/FtZn 2,5% m/m (100 mg L^{-1}); $\text{pH} = 3,00$; [H_2O_2]: 332 mg L^{-1} (■); $166,00 \text{ mg L}^{-1}$ (●); $33,00 \text{ mg L}^{-1}$ (▲); Fonte de irradiação: lâmpada HPLN de 400 W.

4.5.5 – Avaliação do pH na fotodegradação do paracetamol utilizando TiO₂/FtZn 2,5% ou TiO₂ P25 como fotocatalisadores

4.5.5.1 - Influência do pH na fotodegradação do paracetamol sob a ação do fotocatalisador TiO₂/FtZn 2,5% m/m, usando irradiação artificial

Assim como a concentração de H₂O₂, o valor do pH do meio reacional solução pode aumentar ou diminuir a eficiência da degradação, dependendo da tecnologia oxidativa empregada (Trovó, 2009). Especificamente no caso dos óxidos semicondutores, em particular o TiO₂, isto está diretamente relacionado ao pH_{PI} da superfície do catalisador (Hoffmann, M., S. Martin, *et al.*, 1995; Sauer, 2002; Batista, Machado, *et al.*, 2011; Machado *et al.*, 2011), conforme já reportado anteriormente neste estudo.

A influência do pH inicial do meio sobre a degradação do paracetamol sob a ação do compósito TiO₂/FtZn 2,5% m/m foi avaliada experimentalmente para o compósito em três diferentes valores de pH (3,00; 6,80 e 8,00). O perfil da mineralização e a respectiva cinética estão apresentados na *Figura 28*.

Sob pH 3,00 obteve-se uma mineralização de 40%, ao passo que no pH natural da solução de paracetamol com o compósito (pH 6,80 – pH da solução sem qualquer ajuste), e em pH 8,00 a mineralização foi de 63%. Considerando que o pH_{PI} do compósito aplicado neste estudo deve estar próximo de 5,5 – valor estimado para um compósito contendo 1,6% m/m de FtZn em sua composição (Batista, Machado, *et al.*, 2011), tanto no ‘pH natural’ como a pH 8,00 a superfície do catalisador deve estar carregada negativamente. Sendo o paracetamol, nesta faixa de pH, uma molécula neutra, sua interação com a superfície do catalisador deve ser mais facilitada. Embora experimentos de adsorção não tenham sido feitos também nesta faixa de pH, espera-se que a melhor interação entre o paracetamol e a superfície do fotocatalisador resulte em um número maior de processos que favoreçam a degradação deste substrato, em virtude da possibilidade de interação direta entre o paracetamol e sítios ativos presentes na superfície do catalisador, além dos processos mediados por espécies ativas desorvidas, na interface sólido-líquido, o que explica o melhor nível de mineralização atingido.

Nesta mesma faixa de pH, a degradação, monitorada por CLAE, foi de 90% com apenas 40 minutos de irradiação. Com 60 minutos, atingiu-se o limite máximo possível de quantificação, que foi 96% (*Figura 29A*).

Considerando uma maior eficiência na mineralização do paracetamol neste pH, e ainda que após o tratamento aplicado não haverá necessidade de ajuste do pH para descarte do efluente tratado no meio ambiente, o pH natural (6,80) é o mais indicado para promover a degradação fotocatalítica do paracetamol, empregando o compósito.

A velocidade de mineralização do substrato praticamente dobra (*Figura 29B e Tabela 13*) quando o pH passa de 3,00 para cerca de 6,80 ou mesmo 8,00. Isto está provavelmente relacionado às características estruturais e eletrônicas do paracetamol, cuja degradação deve ser favorecida quando o pH do meio é maior que o pH_{PI} . No entanto, o pH do meio não pode exceder o pK_a do grupo fenólico, quando a degradação do paracetamol e sua conseqüente mineralização devem novamente perder eficiência.

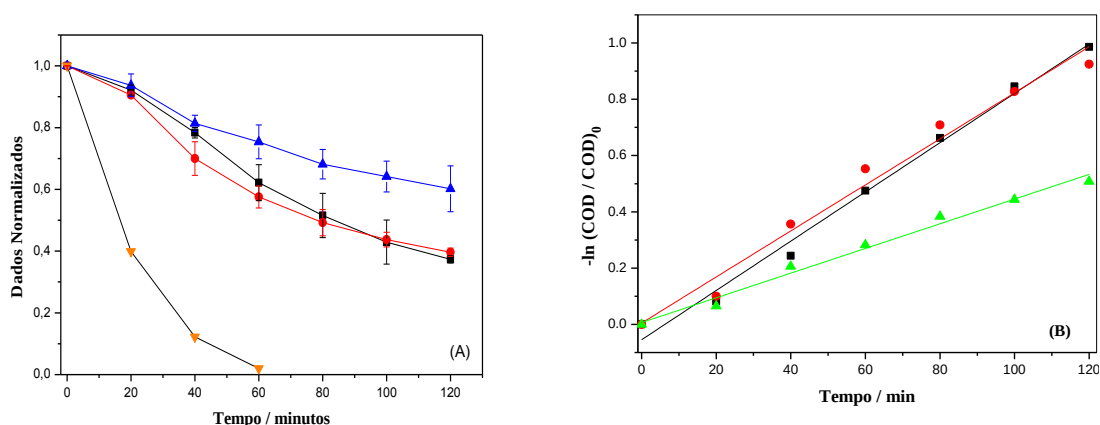


Figura 29. (A) Redução do COD e oxidação do paracetamol a pH natural (▼) em função do tempo a diferentes pH: pH 3,00 (▲); pH 6,80 (■); pH 8,00 (●). (B) – Cinéticas de mineralização a diferentes pH: pH 3,00 (▲); pH 6,80 (■); pH 8,00 (●). Condições experimentais: reator em escala de laboratório; tempo de reação igual a 2 h. Massa de paracetamol: 10 mg L⁻¹; fotocatalisador: TiO₂/FtZn 2,5% m/m = 100 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 33,00 mg L⁻¹; Fonte de irradiação: lâmpada de vapor de mercúrio HP de 400 W.

Tabela 13. Velocidade de mineralização do paracetamol a diferentes pH, sob a ação do compósito TiO₂/FtZn 2,5% m/m e H₂O₂ (33 mg L⁻¹). As reações ocorreram em escala de laboratório.

pH do meio reacional	$k_{ap} \times 10^{-3}/\text{min}^{-1}$
3,00	4,39
6,80 (pH natural)	8,76
8,00	8,18

A variação do pH também influenciou o consumo de H_2O_2 , passando de 33% em pH 3,00, para em média 72% na faixa entre pH natural e pH 8,00. Em pH 8,00 após 60 min de reação o H_2O_2 já havia sido praticamente todo consumido. Esse maior consumo deve-se em grande parte à conhecida menor estabilidade desse oxidante em meio básico. Talvez em vista disso, a cinética de consumo do H_2O_2 em pH 8,00 ocorre em dois estágios (*Figura 30B*): no primeiro estágio, do tempo zero até 60 min, a constante aparente de consumo foi de $2,04 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, enquanto que no segundo estágio este consumo foi reduzido em quase 10 vezes, para $2,41 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

A constante aparente de consumo de H_2O_2 em pH natural foi $1,01 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ cerca de metade da taxa de consumo estimada no primeiro estágio a pH 8,00. Em pH 3,00 a cinética de consumo de H_2O_2 foi $3,37 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, cerca de um terço da velocidade de consumo em pH natural, e um sexto da velocidade de consumo no primeiro estágio a pH 8,00.

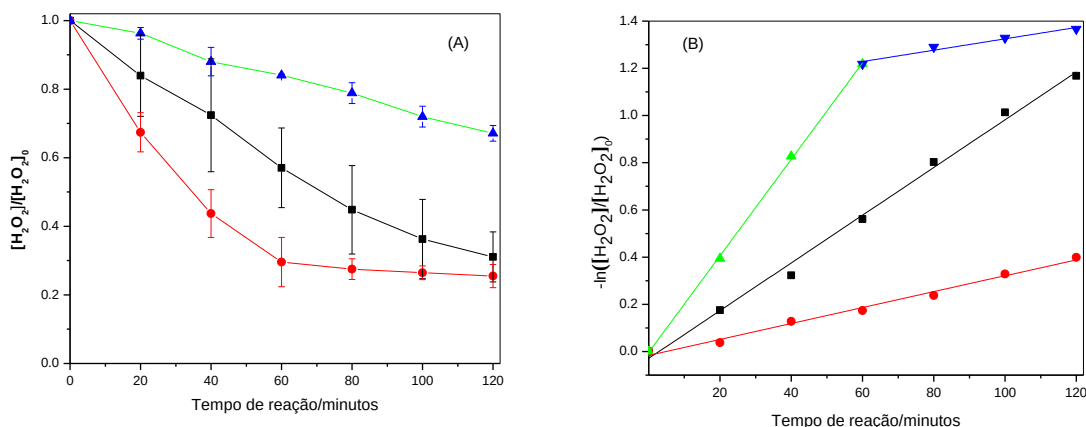


Figura 30. (A) - Consumo do H_2O_2 em função do tempo e do pH: pH 3,00 ($\blacktriangle$); pH 6,80 ($\blacksquare$); pH 8,00 ($\bullet$). (B) – Cinética de consumo de H_2O_2 : pH 3,00 ($\bullet$); pH 6,80 ($\blacksquare$); pH 8,00 – primeiro estágio ($\blacktriangle$); pH 8,00 – segundo estágio ($\blacktriangledown$). Condições experimentais: experimentos feitos em escala de laboratório. Tempo de reação 2 h. Massa de paracetamol = 10 mg L^{-1} ; fotocatalisador: TiO_2/FtZn 2,5% m/m = 100 mg L^{-1} ; pH = 3,00; 6,80 (natural) e 8,00; concentração de H_2O_2 = $33,00 \text{ mg L}^{-1}$, 30% v/v, fonte de irradiação: lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W HP.

4.5.5.2 - Influência do pH na degradação do paracetamol sob a ação do fotocatalisador TiO₂ P25

De forma similar ao ocorrido na reação mediada pelo composto, a oxidação do paracetamol sob a ação do TiO₂ P25 na presença de peróxido de hidrogênio, foi mais eficiente em pH natural. Essa melhora na degradação decorre das mesmas razões apresentadas no tópico anterior. Deve-se ressaltar que o pH_{PI} TiO₂ P25 é 6,25 (Hoffmann, M., S. Martin, *et al.*, 1995).

A mineralização utilizando o fotocatalisador comercial foi de 78% no pH natural, com uma constante aparente de velocidade estimada em $1,78 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, enquanto que o consumo de peróxido de hidrogênio foi de 87%, com uma constante aparente de velocidade estimada em $1,84 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ (Figura 31).

A degradação do fármaco, monitorada por CLAE, também foi muito eficiente, atingindo em 40 minutos 96% de degradação.

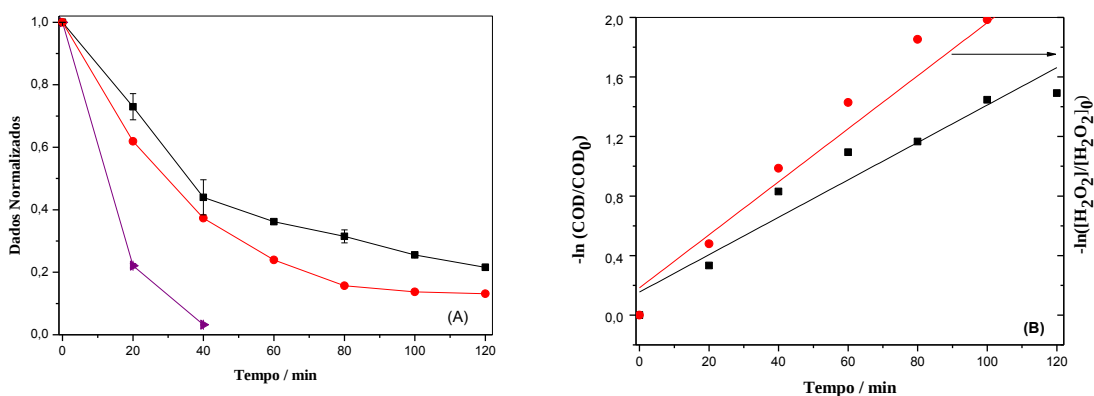


Figura 31. (A) – Variação do COD a pH natural (6,80) (■), oxidação (▲) e consumo do H₂O₂ (●) em função do tempo de reação, em reação mediada por TiO₂ P25. (B) – Cinética de consumo de H₂O₂ (●) e de mineralização (■). Condições experimentais: experimentos em escala de laboratório, tempo de reação 2 h; [paracetamol]: 10 mg L⁻¹; [fotocatalisador]: = 100 mg L⁻¹; pH = 6,80 (natural), concentração do H₂O₂ = 33,00 mg L⁻¹, 30% v/v; Fonte de irradiação: lâmpada de mercúrio de 400 W HP.

4.6 – Fotocatálise solar empregando o reator CPC

Com os parâmetros de degradação previamente ajustados em escala de laboratório, procedeu-se aos ensaios empregando o reator CPC. Com isso houve um aumento significativo na escala de trabalho, que passou de 4 para 50 L.

A irradiação do sistema reacional foi procedida com o emprego de radiação solar, que visa aliar a diminuição de custos com o uso de uma tecnologia renovável.

Os experimentos na fotocatálise solar foram acompanhados por medidas de dose de radiação no UVA (kJ/m^2), utilizando um radiômetro, o que torna o experimento reproduzível em qualquer região do planeta, bastando para isso acumular a mesma dose. A diferença fica no tempo de exposição: se houver pouca irradiância, o tempo de fotólise será maior (Souza, 2004).

Nos experimentos de fotocatálise solar foi acumulada uma dose de UVA igual a 700 kJm^{-2} .

4.6.1 - Avaliação da fotodegradação do paracetamol com o fotocatalisador TiO_2/FtZn 2,5% m/m na ausência de peróxido de hidrogênio, em fotocatálise solar

Os resultados indicaram que na ausência de H_2O_2 ocorre uma mineralização em torno de 25% (*Figura 22*), seguindo tendência de mineralização similar à observada nos experimentos realizados em escala de bancada.

A oxidação foi acompanhada tanto via *CLAE* quanto espectrofotometricamente, sendo observado o decaimento das bandas de absorção do composto, o que indica que a molécula de paracetamol foi sendo fragmentada ao longo do experimento. Observou uma degradação de 75% após 600 kJ m^{-2} de dose acumulada, usando apenas o compósito (*Figura 32*).

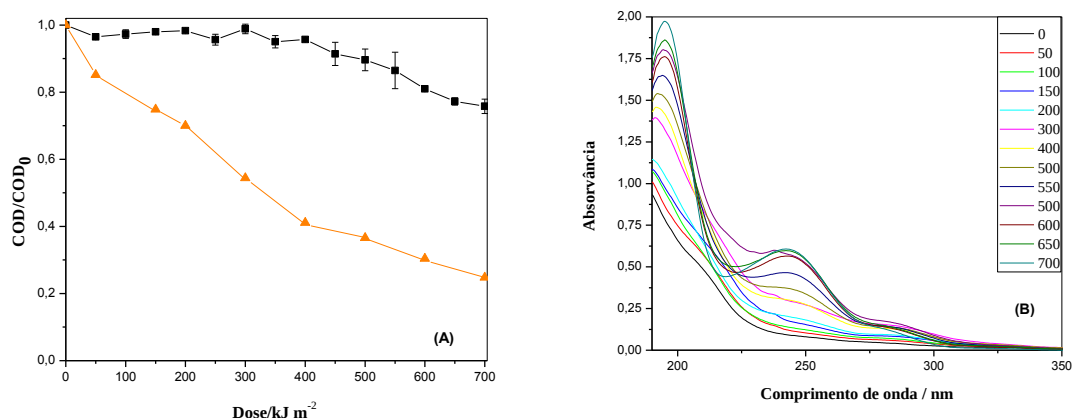


Figura 32. (A) – Variação do COD (■) e oxidação do paracetamol (▲) durante fotocatalise solar sob a ação do compósito TiO₂/FtZn 2,5% m/m. (B) – Comportamento do espectro de absorção durante a reação fotocatalítica. Condições experimentais: reator CPC; Dose acumulada = 700 kJ m⁻²; [paracetamol]: 10 mg L⁻¹; [fotocatalisador]: 100 mg L⁻¹; pH = 3,00; Fonte de irradiação: Solar; Ausência de H₂O₂.

4.6.2 - Comparação da fotodegradação do paracetamol pelos fotocatalisadores TiO₂ P25 e TiO₂/FtZn 2,5%, com adição de peróxido de hidrogênio, empregando radiação solar

Como o experimento feito sob irradiação solar empregando o compósito, sem a adição de peróxido de hidrogênio, seguiu tendência similar à observada em escala de bancada, considerou-se que não havia a necessidade de fazer o mesmo experimento empregando o TiO₂ comercial como fotocatalisador.

Em fotocatalise solar com adição de H₂O₂ foi observado um aumento na mineralização do paracetamol em relação à fonte de irradiação artificial. Uma mineralização de 56% do fármaco foi obtida tanto com o uso do fotocatalisador comercial quanto com o compósito.

Comparando os resultados de COD entre a fotocatalise com irradiação artificial e solar, constatou-se que houve um aumento de 25% na mineralização do fármaco com o uso de fotocatalisador comercial utilizando radiação solar, enquanto que usando o compósito o aumento foi de 33%.

Deve-se ressaltar o fato de que a reação mediada pelo compósito sob irradiação com luz artificial resulta em uma menor mineralização que quando o TiO₂ P25 foi empregado. Sob irradiação solar, conforme esperado (Machado, França *et al.*, 2008), o

desempenho do compósito como fotocatalisador mostrou-se melhor. Embora a diferença seja pequena, deve-se considerar que o experimento foi conduzido a pH 3,00 enquanto que os melhores resultados são esperados na faixa de pH entre 6,80 (pH natural) e 8,00 – conforme discutido anteriormente.

Assim pode-se confirmar a importância da adição de corantes fotossensibilizadores na superfície de fotocatalisadores, porque mesmo com um rendimento quântico de geração de radicais $\text{HO}^\bullet$ inferior ao verificado para o fotocatalisador comercial, ele apresenta atividade fotocatalítica similar na fotocatalise solar. Assim, pode-se inferir a hipótese de que outros mecanismos de degradação que não somente via ataque do radical $\text{HO}^\bullet$ à matéria orgânica ocorrem, e que uma via que potencializa os outros processos é a injeção de elétrons diretamente na banda de condução do catalisador como apresentado na *Figura 5*.

O consumo de H_2O_2 foi de 60% na reação mediada pelo TiO_2 P25, e de 84% no caso do compósito. Porém, a partir de um determinado ponto esse consumo permanece constante (*Figura 33B*), o que pode ser um indício de que a concentração remanescente de H_2O_2 não é suficiente para o prosseguimento do processo de mineralização.

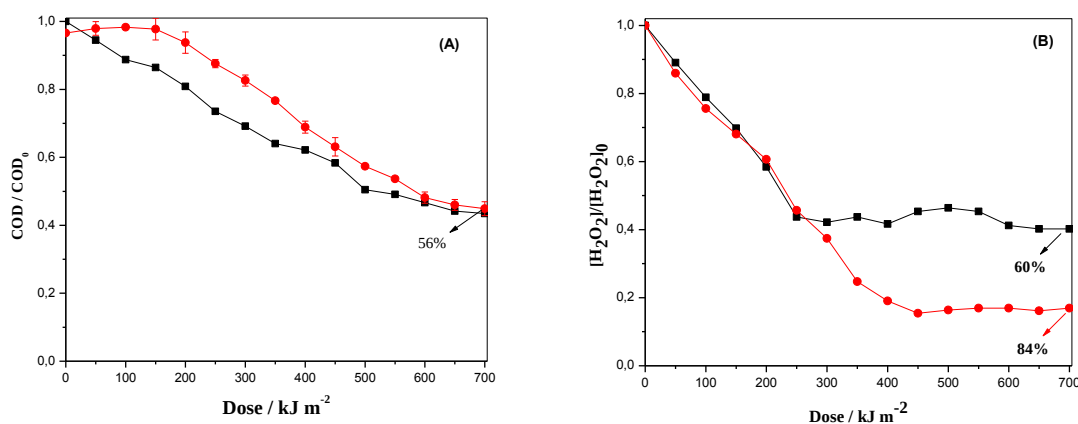


Figura 33. (A) – Variação do COD na presença de peróxido de hidrogênio: TiO_2/FtZn 2,5% m/m (●); TiO_2 P25 (■). (B) – Consumo de H_2O_2 durante a reação fotocatalítica: TiO_2/FtZn m/m 2,5% (●); TiO_2 P25 (■). Condições experimentais: Fotocatálise solar com reator CPC; Dose de energia acumulada: 700 kJ m^{-2} ; [paracetamol]: 10 mg L^{-1} ; [fotocatalisador]: 100 mg L^{-1} ; pH = 3,00; $[\text{H}_2\text{O}_2]$: $33,00 \text{ mg L}^{-1}$.

Após o acúmulo de uma dose de UVA igual a 700 kJ m^{-2} , pode-se considerar que as taxas de mineralização para ambos os fotocatalisadores foram equivalentes. Em termos de degradação, o fotocatalisador comercial requereu menos radiação UVA para

reduzir a concentração de paracetamol, medida por CLAE, em 96% (Figura 34), sugerindo mais uma vez que os fotocatalisadores seguem rotas de degradação distintas.

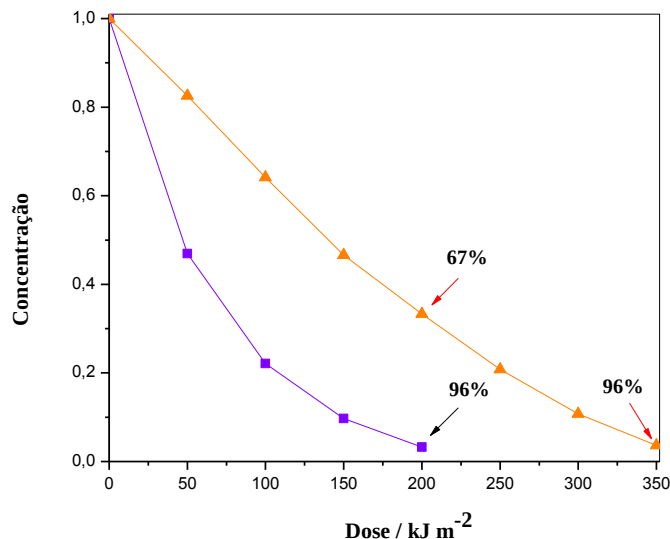


Figura 34. Variação da concentração de paracetamol ao longo do experimento de fotodegradação, medida por CLAE, na reação induzida por radiação solar e mediada pelos dois fotocatalisadores: TiO₂ P25 (■); TiO₂/FtZn 2,5% m/m (▲). Condições experimentais: [paracetamol] = 10 mg L⁻¹; [fotocatalisador]: 100 mg L⁻¹; pH = 3,00; [H₂O₂] = 33,00 mg L⁻¹.

4.6.3 - Avaliação da fotodegradação do paracetamol com o fotocatalisador TiO₂/FtZn 2,5% m/m, com reposição de peróxido de hidrogênio

Como apresentado no experimento anterior, após certo período de reação, variável conforme o fotocatalisador empregado, o consumo de H₂O₂ cessa o que pode ser um indício de que a quantidade remanescente desse oxidante é insuficiente para dar prosseguimento aos processos que levam à mineralização do paracetamol. Desse modo, visando avaliar essa suposição, foram efetuados experimentos empregando o compósito, com a adição de peróxido de hidrogênio em duas etapas: no início da reação, e quando a dose acumulada fosse igual a 300 kJ m⁻².

A adição do H₂O₂ foi feita com o intuito de potencializar o processo fotocatalítico. Entretanto, não foi observada uma mineralização adicional após a adição

da segunda carga de oxidante durante o experimento, o que mostra que a adição de H_2O_2 no começo do experimento é suficiente.

Do mesmo modo, a degradação também não foi afetada, atingindo o limite máximo de quantificação que é de 96% com 350 kJ m^{-2} de dose acumulada (*Figura 35*), assim como no experimento em que o oxidante é adicionado apenas no início do processo.

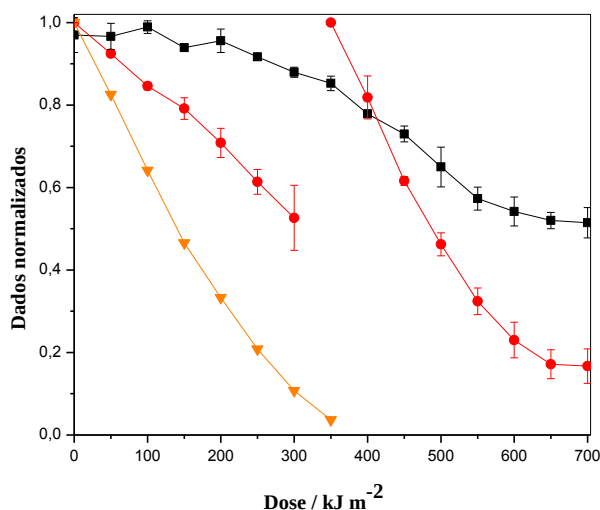


Figura 35. Variação do COD (■), oxidação (▼) e consumo de H_2O_2 (●) em função do tempo, em degradação empregando reator CPC e radiação solar: 700 kJ m^{-2} de dose de UVA acumulada. Condições experimentais: [paracetamol]: 10 mg L^{-1} ; [fotocatalisador]: TiO_2/FtZn 2,5% m/m = 100 mg L^{-1} ; pH = 3; concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 = 33,00 \text{ mg L}^{-1}$ (30% v/v), com adição de mais $33,00 \text{ mg L}^{-1}$ após 300 kJ m^{-2} de dose acumulada.

4.6.4 - Avaliação da fotodegradação do paracetamol com o fotocatalisador TiO_2/FtZn 2,5% m/m, no reator CPC, nas condições otimizadas em escala de laboratório

Após a otimização da concentração de peróxido de hidrogênio (33 mg L^{-1}), e pH natural (6,80) em escala de laboratório, realizou-se um experimento em escala expandida com irradiação solar, nessas condições.

Neste experimento foi utilizada água deionizada, uma vez que ao utilizar água da torneira à mineralização foi afetada. Isso ocorreu provavelmente devido ao fato dos íons carbonatos presentes no meio serem favorecidos em pH mais elevado, e por estes consumirem os radicais hidroxila formados, conforme mostra as *Equações 58 e 59* (Melo, Trovó *et al.*, 2009).



Com o uso da água deionizada, a mineralização do paracetamol foi de 50% em pH natural (6,80), ao passo que em pH 3,00 a mineralização atingida foi de 56%.

A oxidação também foi afetada, sendo que em pH 3,00, 100% do paracetamol presente no meio foi oxidado com uma dose de até 350 kJ m⁻². Já em pH natural, a oxidação foi mais lenta, como pode ser observado na *Figura 36 A*, sendo atingido o limite de quantificação de 96% com uma dose de até 600 kJ m⁻².

Foram consumidos 87% de peróxido de hidrogênio até 350 kJ m⁻². Em seguida, a concentração continuou constante no decorrer do processo. Assim como nos outros experimentos realizados em escala expandida, o comportamento cinético de consumo do peróxido de hidrogênio também não foi alterado, e a constante aparente de consumo de peróxido de hidrogênio foi de 3,4x10⁻³ min⁻¹ como mostra a *Figura 36 B*.

A cinética de mineralização foi de 9,3x10⁻⁴ min⁻¹ e a de oxidação 4,7x10⁻³ min⁻¹, *Figura 36 B*, mostraram-se mais lentas quando comparadas aos experimentos em pH 3,00. Desse modo, em escala expandida, torna-se mais interessante realizar o experimento em pH ácido, porque além de alcançar uma mineralização relativamente maior, o fato de poder utilizar água da torneira torna esse processo viável para aplicação em escala real, mesmo que após o tratamento seja necessário o ajuste do pH para descarte.

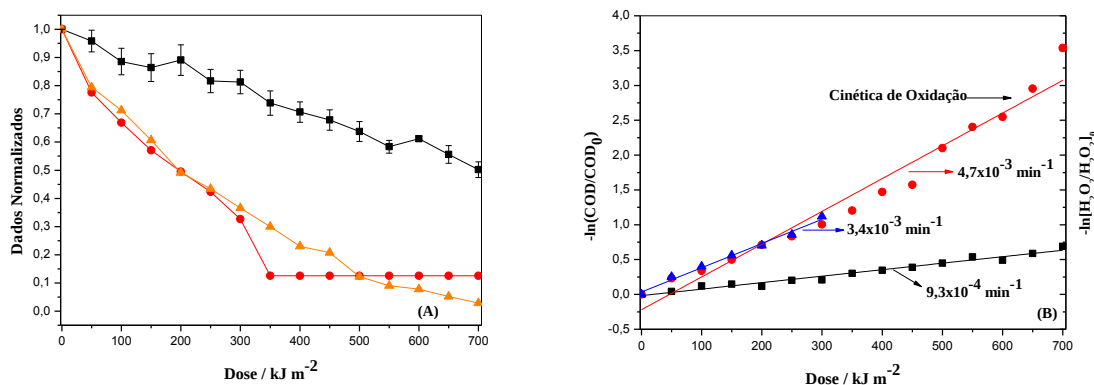


Figura 36. (A) – Variação do COD (■), peróxido de hidrogênio (●), e oxidação (▲). (B) – Cinética de consumo de H₂O₂ (▲), mineralização (■) e de oxidação (●). Condições experimentais: Fotocatálise solar com reator CPC; Dose de energia acumulada: 700 kJ m⁻²; [paracetamol]: 10 mg L⁻¹; [fotocatalisador]: TiO₂/FtZn 2,5% m/m = 100 mg L⁻¹; pH = natural (6,80); [H₂O₂]: 33,00 mg L⁻¹.

4.7 – Ensaios de toxicidade

Foram realizados testes preliminares para avaliar a toxicidade do paracetamol, com o objetivo de analisar ao fim dos processos de tratamento a redução da toxicidade.

A literatura aponta alguns métodos que podem ser usados para verificar a toxicidade deste fármaco, como por exemplo, os bioensaios com *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri* (Trovó, 2009).

Neste trabalho foi estudada a toxicidade utilizando dois métodos: testes com o micro-crustáceo *Artemia salina* e ensaios de germinação.

O primeiro teste com *Artemia salina*, um micro-curstáceo de água salgada, foi realizado com base em trabalhos prévios realizados pelo grupo. Porém, nas concentrações testadas (5,00; 10,00; 15,00; 50,00 e 100,00 mg L⁻¹ de paracetamol) não foi observada mortalidade significativa para este micro-crustáceo. Os testes foram interrompidos, e não se prosseguiu, pois pelo visto a concentração letal é consideravelmente maior que os 10 mg L⁻¹ de paracetamol. Assim, essa abordagem deixou de ser um ensaio interessante neste trabalho.

Os testes de germinação de semente com o auxílio de uma germinadora foram feitos com o intuito de avaliar se o paracetamol inibiria a germinação das sementes.

A primeira semente a ser testada foi semente de alface (*Lactuca sativa*) por ser bastante empregada na avaliação de toxicidade, devido ao fato da facilidade de obtenção das sementes e ainda por oferecer resultados fáceis e rápidos (Souza, 2011).

Entretanto, nas concentrações estudadas de paracetamol (10,00; 20,00; e 50,00 mg L⁻¹) não foi verificada inibição da germinação dessas sementes.

Foram realizados testes de germinação com mais 10 sementes a fim de encontrar uma que fosse sensível a este fármaco. As sementes testadas foram: girassol (*Helianthus annuus*), milheto (*Pennisetum glaucum*), cebola (*Allium caepa*), algodão (*Gossypium SP*), tomate (*Solanum lycopersicum*), *Panicum maximum*, feijão (*Phaseolus vulgaris*), Sorgo (*Sorghum bicolor*), soja (*Glycine max (L.) Merr.*), milho (*Zea mays*).

No entanto, nenhuma dessas sementes foi suficientemente sensível para ser adotada em um ensaio padrão para avaliar a toxicidade do paracetamol.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Porém alguns testes representativos foram selecionados, os quais se encontram no Anexo V.

Entretanto este comportamento não exclui a toxicidade do paracetamol, apesar de ser encontrado em pequenas concentrações no meio ambiente, este provoca uma toxicidade crônica uma vez que sua entrada nos ambientes aquáticos e contínua podendo ocorrer a bioacumulação e assim seus efeitos nos organismos aquáticos podem passar despercebidos por algum tempo, até que esses efeitos progridam para estágios irreversíveis alterando a sucessão natural e ecológica (Andreozzi, Raffaele *et al.*, 2003; Bartha, Huber *et al.*, 2010).

5 - Conclusões

Inicialmente, foram realizados estudos em escala de laboratório, os mesmos indicaram que o paracetamol é um composto resistente no meio ambiente, uma vez que por meio da fotólise direta, com a lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W não foi observado resultado de degradação.

Avaliando a influência do H_2O_2 em presença de luz (H_2O_2 /UV) na degradação do paracetamol, observou-se uma mineralização 10% enquanto que apenas 5% de peróxido de hidrogênio foram consumidos. Esse mesmo procedimento foi realizado, porém no escuro, para verificar a ação oxidante do peróxido de hidrogênio, e não foi observado mineralização nem mesmo consumo deste reagente. Isto indica que mesmo considerando o efeito filtro causado pelo reator, os 10% de mineralização é decorrente do ataque dos radicais hidroxilas, formados a partir da radiação que atinge a solução e não da ação oxidante do peróxido de hidrogênio.

Ambos fotocatalisadores na ausência de H_2O_2 apresentaram atividade fotocatalítica semelhante, em torno de 25%. O $\Phi_{HO\cdot}$ estimado para o compósito foi seis vezes menor em relação ao fotocatalisador comercial, sugerindo que o ataque à matéria orgânica, nas reações mediadas pelo compósito, pode estar seguindo uma diferente rota reacional com outras espécies ativas, que não somente o ataque pelos radicais $HO\cdot$, neste sentido pode-se considerar a eficiência do compósito. Diante disso o menor valor obtido para o $\Phi_{HO\cdot}$ do compósito sugere que a premissa de que o $\Phi_{HO\cdot}$ é um parâmetro quantitativo confiável para avaliar a atividade fotocatalítica de um catalisador não é válido no caso da degradação do paracetamol.

Experimentos foram realizados para avaliar a eficiência dos fotocatalisadores ao adicionar peróxido de hidrogênio no meio reacional. Com a adição do mesmo observou-se que a mineralização do paracetamol aumentou significativamente, para o TiO_2 P25 de 25% para 45%, e para o compósito de 25% para 40%, entretanto os resultados a respeito do consumo deste oxidante indicam que o excesso no meio reacional prejudica o processo.

Para avaliar a influencia do peróxido de hidrogênio foram estudas as concentrações: 332,00 mg L⁻¹, 166,00 mg L⁻¹, 33,00 mg L⁻¹, 16,00 mg L⁻¹. Assim como o peróxido de hidrogênio o pH influencia nos processos oxidativos, então foram

avaliados os pH: 3,00; 6,80 (pH natural) e 8,00. Nesta avaliação, os resultados indicaram que apenas 33,00 mg L⁻¹ do oxidante é o suficiente, e que a degradação do paracetamol é mais eficiente em pH natural (6,90).

Nestas condições otimizadas em escala de laboratório, os melhores resultados alcançados foram, para o TiO₂ P25 a mineralização obtida em 2 h de reação foi de 78% e a oxidação com apenas 40 min atingiu praticamente de 100%. Para o compósito a mineralização foi de 63% e obteve uma oxidação de praticamente 100% em 60 min.

Em seguida foram realizados experimentos em escala ampliada, a partir dos resultados otimizados em escala de laboratório, e observou que o processo de mineralização utilizando luz solar como fonte de irradiação foi mais eficiente em relação à luz artificial para ambos os fotocatalisadores, em pH 3,00, passando de 45% (TiO₂ P25) e 40% (compósito), para 56%.

O resultado obtido com irradiação solar foi igual para ambos os fotocatalisadores, destacando a melhora do compósito, atribuído principalmente a maior absorção de radiação na região do visível.

Nos experimentos realizados no reator CPC foi utilizado água da torneira, onde se encontram vários íons dentre eles os carbonatos, que são favorecidos em pH mais elevados, e conhecidos por consumirem radicais hidroxila, assim os experimentos em pH natural foram prejudicados, e foram feitos com água deionizada.

Porém, mesmo com água deionizada em pH natural, os melhores resultados foram obtidos em escala de laboratório, onde se atingiu uma mineralização de 63%, enquanto que no reator CPC o resultado foi de 50%.

Assim no reator CPC é indicado realizar os experimentos em pH 3,00, mesmo que aumente uma etapa de correção no pH, antes do descarte do efluente tratado no meio ambiente.

6 - Referências

- Annan, K. Water hazard risks. UN. NY: UN. 1: 1-8 p. 2005.
- Abiquifi. Associação Brasileira da Indústria Farmoquímica de Insumos Farmacêuticos 2010.
- Alinsafi, A., F. Evenou, et al. Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. **Dyes and Pigments**, v.74, n.2, p.439-445. 2007.
- Andreozzi, R., V. Caprio, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v.53, p.51 - 59. 1999.
- Andreozzi, R., A. D'apuzzo, et al. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. **Water Research**, v.36, p.4691 - 4698. 2002.
- Andreozzi, R., M. Raffaele, et al. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v.50, n.10, Mar, p.1319-1330. 2003.
- Aniceto, C. e O. Fattibelo-Filho. Determinação espectrofotométrica por injeção em fluxo de paracetamol (acetaminofeno) em formulações farmacêuticas. **Química Nova**, v.25, p.387-391. 2002.
- Annan, K. Water hazard risks. Un. NY: UN. 1: 1-8 p. 2005.
- Augugliaro, V., L. Palmisano, et al. Photocatalytic Degradation of Nitrophenols in Aqueous Titanium-Dioxide Dispersion. **Applied Catalysis**, v.69, n.2, Feb 21, p.323-340. 1991.
- Bartha, B., C. Huber, et al. Effects of acetaminophen in Brassica juncea L. Czern.: investigation of uptake, translocation, detoxification, and the induced defense pathways. **Environmental Science and Pollution Research**, v.17, n.9, Nov, p.1553-1562. 2010.
- Becker, D. F. Desenvolvimento sustentável: Necessidade e/ou possibilidade: EDUNISC. 2001
- Bound, J. P. e N. Voulvoulis. Pharmaceuticals in the aquatic environment—a comparison of risk assessment strategies. **Chemosphere**, v.56, p.1143–1155 2004.
- Bueno, A., A. Agüera, et al. Application of liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap. Mass and time-of-flight mass spectrometry to the determination of pharmaceuticals and related contaminants in wastewater **Analytical Chemistry**, v.79, p.9372-9384. 2007.
- Buth, D. F. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado**. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. 95 p.

Chen, L., X. Zhang, et al. Determination of fluoroquinolone antibiotics in environmental water samples based on magnetic molecularly imprinted polymer extraction followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.662, p.31 - 38. 2010.

Chu, W. e W. K. Choy. The mechanisms of rate enhancing and quenching of trichloroethene photodecay in the presence of sensitizer and hydrogen sources. **Water Research**, v.36, n.10, May, p.2525-2532. 2002.

Claessens, C. G., U. Hahn, et al. Phthalocyanines: From Outstanding Electronic Properties to Emerging Applications. **The Chemical Record**, v.8, p.75 – 97. 2008.

Daughton, C. G. e T. A. Ternes. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change. **Environmental Health Perspectives**, v.107, p.907–942. 1999.

Diebold, U. The surface science of titanium dioxide surface. **Science Reports**, v.48, p.53 - 229. 2004.

Ellis, J. B. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. **Environmental Pollution**, v.144, p.184 - 189. 2006.

Fent, K., A. A. Weston, et al. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. v.76 p.122–159. 2006.

Filho, A. V. Paradigmas do desenvolvimento - Oportunidades e desafios para a economia brasileira. Vitória: EDUFES. 1994

Flores, A. R., L. M. Parsons, et al. Characterization of novel Mycobacterium tuberculosis and Mycobacterium smegmatis mutants hypersusceptible to beta-lactam antibiotics. **Journal of Bacteriology**, v.187, n.6, Mar, p.1892-1900. 2005.

Frost, M. B., G. Dijksterhuis, et al. Sensory perception of fat in milk. **Food Quality and Preference**, v.12, n.5-7, Jul-Sep, p.327-336. 2001.

Fujishima, A. e K. Honda. Eletrochemical photolysis of water at semiconductor electrode. **Nature**, n.238, p.37-38. 1972.

Fujishima, A. e X. Zhang. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendu Chimie** n.9, p.750-760. 2006.

Galvez, J. B. e S. M. Rodriguez. Solar Detoxification. **Natural science** v.Único, p.245. 2001.

Gao, R., J. Stark, et al. Quantum yields of hydroxyl radicals in illuminated TiO₂ nanocrystallite layers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, p.387–391. 2002.

Gao, R. M., J. Stark, et al. Quantum yields of hydroxyl radicals in illuminated TiO₂ nanocrystallite layers. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v.148, n.1-3, May 31, p.387-391. 2002.

Garcia, N. A. e F. Amat-Guerri. Photodegradation of hydroxylated N-hetero aromatic derivatives in natural-like aquatic environments - A review of kinetic data of pesticide model compounds. **Chemosphere**, v.59, n.8, May, p.1067-1082. 2005.

Gebhardt, W. e H. Schroder. Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. **Journal of Chromatography A**, v.1160, p.34–43. 2007.

Gros, M., M. Petrovic, et al. Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. **Talanta**, v.70, n.4, Nov 15, p.678-690. 2006.

Guisbier, G. e O. V. Overshelde. Teoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature and energy bandgap of TiO₂ nanostructures. **Applied Physics Letters**, v.92, p.103-121. 2008.

Herrmann, J. M., C. Guillard, et al. New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containing various pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental** n.35, p.281-294. 2002.

Hidaka, H., S. Yamada, et al. Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. **Photochem. Photobiol. A: Chem**, v.47, p.103 - 112. 1989.

Hoffmann, M., S. Martin, et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis **Chemical Reviews**, n.95, p.69 - 96. 1995.

Holm, J. V., K. Rugge, et al. Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic-Compounds in the Groundwater Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark). **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v.29, n.5, May, p.1415-1420. 1995.

Homem, V., A. Alves, et al. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. **Science of the Total Environment**. 2010.

Houas, A., H. Lachheb, et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water **Applied Catalysis. B, Environmental**, v.31, p.145-157. 2001.

Huisman, C. L., A. Goossens, et al. Photodoping of zinc phthalocyanine: Formation, mobility, and influence of oxygen radicals in phthalocyanine-based solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, n.41, Oct 17, p.10578-10584. 2002.

Humberto, L. M. J. **Eletrodos voltamétricos e amperométricos para a determinação de espécies de interesse farmacêutico** (Doutorado). Centro de ciências exatas e de tecnologia Universidade de São Carlos, São Carlos, 2007. 166 p.

Ibge. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística 2011.

Jones, O. a. H., N. Voulvoulis, et al. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. **Water Research**, v.36, p.5013–5022. 2007.

Kim, Y., K. Choi, et al. Aquatic toxicity of acetoaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. **Environment International**, v.33, p.370-375. 2007.

Krümmerer, K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review **Chemosphere** v.45, p.957 - 969. 2001.

Kühne, M., D. Ihnen, et al. Stability of Tetracycline in Water and Liquid Manure. **J. Vet. Med. A**, v.47, p.379–384. 2000.

Kumaran, N., P. A. Veneman, et al. Self-Organized Thin Films of Hydrogen-Bonded Phthalocyanines: Characterization of Structure and Electrical Properties on Nanometer Length Scales. **Chemistry of Materials**, v.22, n.8, Apr 27, p.2491-2501. 2010.

Legrini, O., E. Oliveros, et al. Photochemical Process for Water Treatment. **Chem. Rev**, v.93, p.671 - 698. 1993.

_____. Photochemical Processes for Water-Treatment. **Chemical Reviews**, v.93, n.2, Mar-Apr, p.671-698. 1993.

Leimare, J., I. Campbell, et al. An assessment of test methods for photodegradation of chemicals in the environment **Chemosphere**, v.11, p.119 - 164. 1982.

Machado, A. E., H., M. D. França, et al. Characterization and evaluation of the efficiency of TiO₂/Zinc Phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. **International Journal of Photoenergy**, v.2008, n.482373, p.12. 2008.

Machado, A. E. H., J. A. Miranda, et al. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. **Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry**, n.155, p.231. 2003.

Madhusudan, R. K., V. M. Sunkara, et al. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v.78 p.239–245. 2002.

Mambrim Filho, O. **Estudos cinéticos das reações de compostos modelos de lignina com peróxido de hidrogênio**. Pós-Graduação em Química, UNICAMP, Campinas, 1999. 141 p.

Mansilla, H. D., M. C. Yeber, et al. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. **Water Science and Technology**, v.35, n.4, p.273-278. 1997.

Matamoros, V. e J. Bayona. Elimination of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Subsurface Flow Constructed Wetlands **Environmental science & technology**, v.40, p.5811 - 5816. 2006.

Mattos, I. L., K. A. Shiraishi, et al. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO: IMPORTÂNCIA E DETERMINAÇÃO. **Quim. Nova**, v.26, p.373 - 380. 2003.

Melo, S. a. S., A. G. Trovó, et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**, v.32. 2009.

Mendonça Duarte, E. T. F., T. P. Xavier, et al. Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico tipo CPC (“COMPOUND PARABOLIC CONCENTRATOR”). **Quim. Nova**, v.28, p.921-926. 2005.

Miyauchi, T., M. Yamada, et al. The enhanced characteristics of osteoblast adhesion to photofunctionalized nanoscale TiO₂ layers on biomaterials surfaces. **Biomaterials**, v.31, n.14, May, p.3827-3839. 2010.

Montagner, C. C., P. M. Paschoalino, et al. Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar. **Caderno temático, UNICAMP, LQA**, v.4. 2005.

Muir, N., J. D. Nichols, et al. Comparative bioavailability of aspirin and paracetamol following single dose administration of soluble and plain tablets. **Current Medical Research and Opinion**, v.13, n.9, p.491-500. 1997.

Nakada, N., K. Komori, et al. Occurrence of 70 pharmaceuticals and personal care products in Tone river basin in Japan. **Water Science and Technology**, v.56, p.133-140. 2007.

Nash, T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. **Biochemistry**, v.55, p.416 - 421. 1953.

Nikolaou, A., S. Meric, et al. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. **Anal Bioanal Chem**, v.387, p.1225–1234. 2007.

Nogueira, R. F. P. **Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO₂ e luz solar**. Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, 1995. Sn p.

Oliveira, D. F. M., P. B. Santos, et al. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R **Dyes and Pigments** 2011.

Palmisano, G., V. Augugliaro, et al. Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. **Chemical Communications**, n.33, p.3425-3437. 2007.

_____. Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. **Chemical Communications**, v.33, p.3425–3437. 2007.

Pichat, P., J. Disdier, et al. Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis. **Catalysis Today**, v.63, n.2-4, Dec 25, p.363-369. 2000.

Porto-Gonçalves, C. W. A globalização da natureza e a natureza da globalização. Rio de Janeiro: Record. 2006. 451 p.

Rachel, A., M. Sarakha, et al. Comparison of several titanium dioxides for the photocatalytic degradation of benzenesulfonic acids. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.37, n.4, Jul 8, p.293-300. 2002.

Reis Filho, R. W., J. C. Barreiro, et al. Fármacos, ETEs e corpos hídricos. **Revista Ambi-Água, Taubaté**, v.2, p.54 -61. 2007.

Reutergardh, L. B. e M. Iangphasuk. Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: A comparison between TiO₂ and CdS photocatalysis. **Chemosphere**, v.35, n.3, Aug, p.585-596. 1997.

Ribani, M. VALIDAÇÃO EM MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS E ELETROFORÉTICOS. **Química Nova**, v.27, p.771-780. 2004.

Roberts, P. H. e K. V. Tomas. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of lower Tyne catchment. **Science of the Total Environment** v.356, p.143-153. 2006.

Salvador, A., M. C. Pascual-Marti, et al. Analytical methodologies for atomic spectrometric determination of metallic oxides in UV sunscreen creams. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v.22, n.2, Mar, p.301-306. 2000.

Santos, P. B. **Síntese e caracterização de novos fotocatalisadores de dióxido de titânio**. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010. 115 p.

Sattler, C., L. De Oliveira, et al. Solar photocatalytic water detoxification of paper mill effluents. **Energy**, v.29, n.5-6, Apr-May, p.835-843. 2004.

Sattler, C., K. H. Funken, et al. Paper mill wastewater detoxification by solar photocatalysis. **Water Science and Technology** v.49, n.4 p.189-193. 2004.

Sattler, K.-H., C., L. D. O. Funken, et al. “Paper mill wastewater detoxification by solar photocatalysis. **Water Science and Technology**, v.49, p.189–193. 2004.

Sauer, T. **DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTE E EFLUENTE TÊXTIL**. Engenharia Química Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. 124 p.

Sena, M. M., C. B. Freitas, et al. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA SIMULTÂNEA DE PARACETAMOL E IBUPROFENO EM FORMULAÇÕES

FARMACÊUTICAS USANDO CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA. **Química Nova**, v.30, p.75 - 79. 2007.

Sodré, F. F., M. a. F. Locatelli, et al. Sistema limpo em linha para extração em fase sólida de contaminantes emergentes em águas naturais. **Química Nova**, v.33, p.216 - 219. 2010.

Souza, D. R. **Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial**. PROGRAMA MULTIINSTITUCIONAL DE DOUTORADO EM QUÍMICA - UFU/UFG/UFMS, Universidade de Uberlandia, Uberlândia, 2011. 125 p.

Souza, R. D. **DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA PROVENIENTE DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE MADEIRA, EMPREGANDO FOTOCATÁLISE E RADIAÇÃO SOLAR**. INSTITUTO DE QUÍMICA Programa de Pós-Graduação em Química, UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, uberlândia, 2004. 110 p.

Stumpf, M., A. T. Ternes, et al. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v.225, p.135 - 141. 1999.

Suchara, E. A. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de fármacos em fluidos biológicos e amostras ambientais por cromatografia líquida e gasosa**. Florianópolis, 2007. 109 p.

Sun, L. e J. Bolton. Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO₂ suspensions. **Journal Physical Chemistry**, v.100, p.4127-4134. 1996.

Tambosi, L. J. **REMOÇÃO DE FÁRMACOS E AVALIAÇÃO DE SEUS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO ATRAVÉS DE TECNOLOGIAS AVANÇADAS DE TRATAMENTO**. DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO TECNOLÓGICO, Florianópolis, 2008. 141 p.

Teixeira, C. P. a. B. e W. F. Jardim. Processos oxidativos avançados, conceitos teóricos. **Caderno temático, UNICAMP, LQA**, v.3. 2004.

Ternes, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research** v.32 p.3245 - 3260 1998.

Torres, H. e H. Costa. População e meio-ambiente - Debates e desafios. São Paulo: SENAC. 2006

Trovó, A. G. **Fotodegradação de fármacos por processos oxidativos avançados utilizando fonte de irradiação artificial e solar: Avaliação química e toxicológica**. Instituto de Química Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009. 198 p.

- Tusnelda, E. D. e H. F. Fritz. Fate of pharmaceuticals – photodegradation by simulated solar UV-light. **Chemosphere** v.52, p.1757 – 1769. 2003.
- Vieira, C. I., O. K. Lupetti, et al. Determinação de paracetamol em produtos farmacêuticos usando um biossensor de pasta de carbono modificado com extrato bruto de abobrinha (Cucurbita pepo). **Química Nova**, v.26, p.39-43. 2003.
- Vyacheslav, N. K. e N. Serprone. Visible light absorption by various titanium dioxide specimens. **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, p.25203-25209. 2006.
- Watanabe, I. D. K., N. Takagi, et al. Electron transfer dynamics from organic adsorbate to a semiconductor surface: zinc phthalocyanine on TiO₂(110). **Journal of Physical Chemistry B**, v.109, p.18018 – 18024. 2005.
- Wiegel, S., A. Aulinger, et al. Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries. **Chemosphere**, v.57, p.107-126. 2004.
- Wojnárovits, L., T. Palfi, et al. Kinetics and mechanism of azo dye destruction in advanced oxidation processes. **Radiation Physics and Chemistry** n.76, p.1497-1501. 2007.
- Woods, S. L., J. F. Ferguson, et al. Characterization of Chlorophenol and Chloromethoxybenzene Biodegradation during Anaerobic Treatment. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v.23, n.1, Jan, p.62-68. 1989.
- Zhang, X., W. Feng, et al. Photodegradation of acetaminophen in TiO₂ suspended solution. **Journal of Hazardous Materials**, v.157, p.300 – 307. 2008

7 - Anexos

Anexo I. Laudo emitido sobre o paracetamol.

Insumo : **PARACETAMOL USP**

NF. 131.035 de 17/09/2010

Lote : 1010290 #3

Origem : China

Lote Fab.: 1010290

Procedencia : Nacional

Fórmula : C₈ H₉ N O₂

PM : 151,2

DCB : 06827

DCI : 0626

CAS : 103-90-2

Frac: 589924 03/09/2010

Categoria Terapeutica : ANALGESICO/ANTIPIRETICO

Ensaio	Especificação	Resultado
* DESCRIÇÃO	PÓ CRISTALINO BRANCO, INODORO E LEVEMENTE AMARGO. (USP)	DE ACORDO
* SOLUBILIDADE	- FACILMENTE SOLÚVEL EM ÁLCOOL. (BP) - LIGEIRAMENTE SOLÚVEL EM ÁGUA. (BP) - MUITO POUCO SOLÚVEL EM DICLOROMETANO. (BP)	DE ACORDO
* IDENTIFICAÇÃO	A) POR ESPECTROFOTOMETRIA NO UV-VISÍVEL. (BP) B) POR ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO. (BP)	DE ACORDO
* PONTO DE FUSÃO	168°C - 172°C. (EM BANHO DE SILICONE)	171°C
* CINZA SULFATADA	MÁXIMO 0,1% (1g À 600°C PESO CONSTANTE). (BP)	0,08%
* DOSEAMENTO	UV-VISÍVEL: 98,0% - 101% EM BASE ANIDRA. (USP)	98,96%
* DENSIDADE	APARENTE.	0,3234 g/mL
* PERDA P/SECAGEM	MÁXIMO: 0,5% (1g A 105°C PESO CONSTANTE) (BP).	0,19%
* METAIS PESADOS	<= 20 ppm.	0 ppm
* IMP.ORG.VOLATIL	- BENZENO: MÁXIMO 1,5 ppm	0,0 ppm
ENSAIOS ADICIONAIS REALIZADOS PELO FABRICANTE:		
SULFATO	<= 0,02%	< 0,02%
SULFITO	CUMPRE COM REQUERIMENTO	DE ACORDO
CLORETO	<= 0,014%	< 0,014%
SUBSTÂNCIAS	RAPIDAMENTE CARBONIZÁVEIS: CUMPRE COM REQUERIMENTO	DE ACORDO
SUBSTÂNCIAS	RELATADAS: - IMPUREZA J: 4-CHLOROACETANILIDE.	DE ACORDO
P- AMINOFENOL	<= 50 ppm.	< 50 ppm
SOLV. RESIDUAL	ÁCIDO GLACIAL É USADO NA PRODUÇÃO DE PARACETAMOL, E PODE SER DETECTADO NA PERDA POR SECAGEM NÃO MAIS QUE 0,5%.	DE ACORDO

MONOGRAFIA : BP 2008 PÁG. 1653.

USP 32 PÁG. 1388 e 890.

LAUDO ORIGINAL DO FABRICANTE CUMPRE COM BP2008/USP31.

NOMENCLATURA : PARACETAMOL.

Ficha de Segurança

SEGURANÇA : ACONDICIONAR EM RECIPIENTES HERMÉTICOS, AO ABRIGO DO CALOR E UMIDADE.

Parecer Técnico : DENTRO DOS ITENS PESQUISADOS, O LOTE CUMPRE COM AS ESPECIFICAÇÕES

OBS: (*) Os ensaios assinalados foram realizados no Laboratório de Controle de Qualidade DEG e os demais estão em conformidade com o Certif. de Análise do Fabricante


Dra. Cintia Mesquita Lima
Farmacêutica Responsável Técnica
CRF-SP: 25.721


Dra. Vera Lúcia Marques Pereira
Farmacêutica Responsável Técnica Substituta
CRF-SP: 21.980

As assinaturas são válidas somente quando acompanhadas de nota fiscal

DEG IMPORTAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS LTDA.

Rua Jurupari 775 / 779 / 803 - Cep 04348.070 - Jd. Oriental - São Paulo - SP
Tel.: 11 5033.3700 - Fax: 11 5033.3711 - deg@deg.com.br - www.deg.com.br

Anexo II. Curva de calibração para a determinação do H₂O₂ residual.

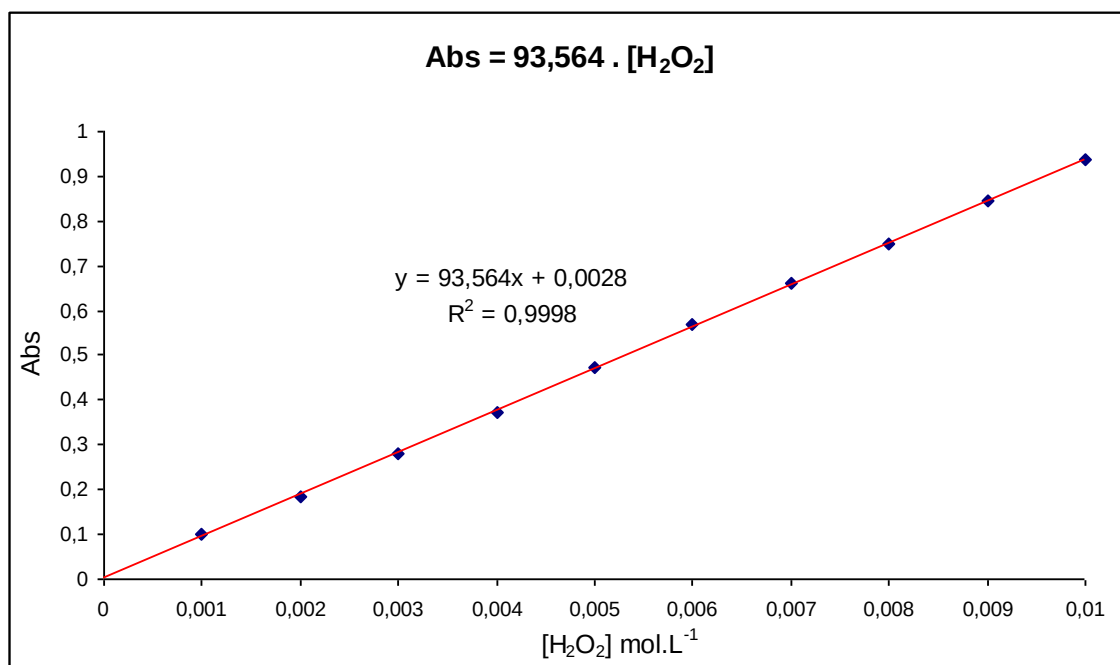
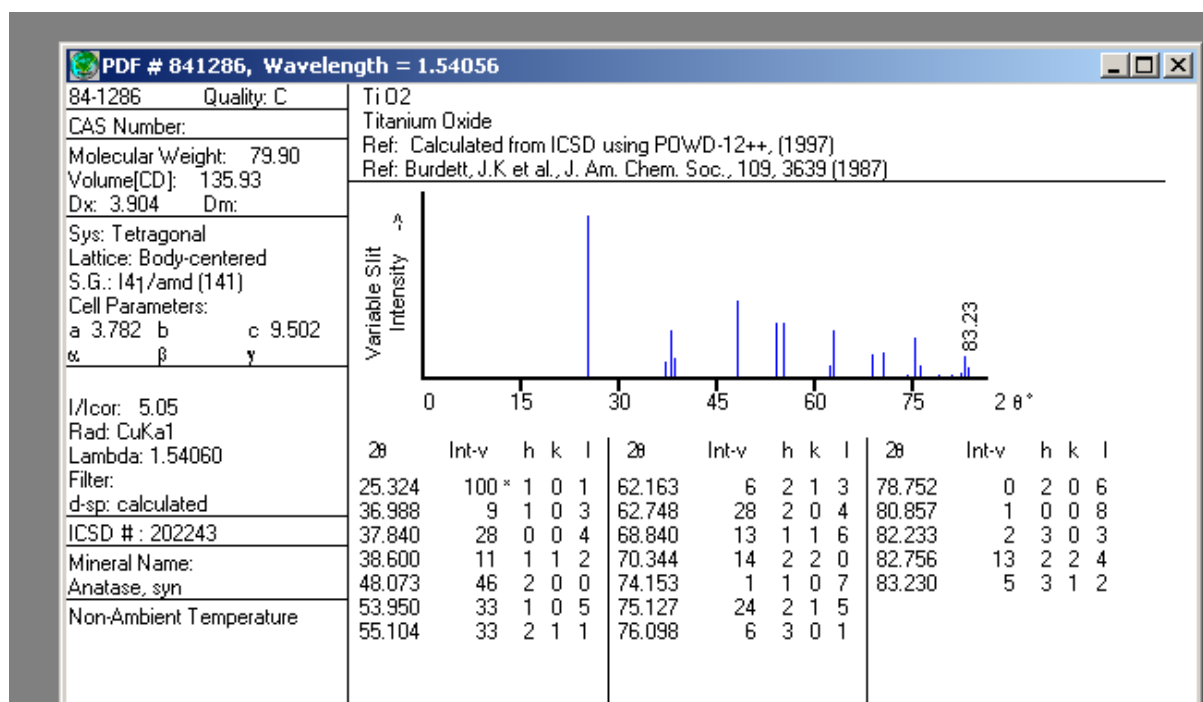
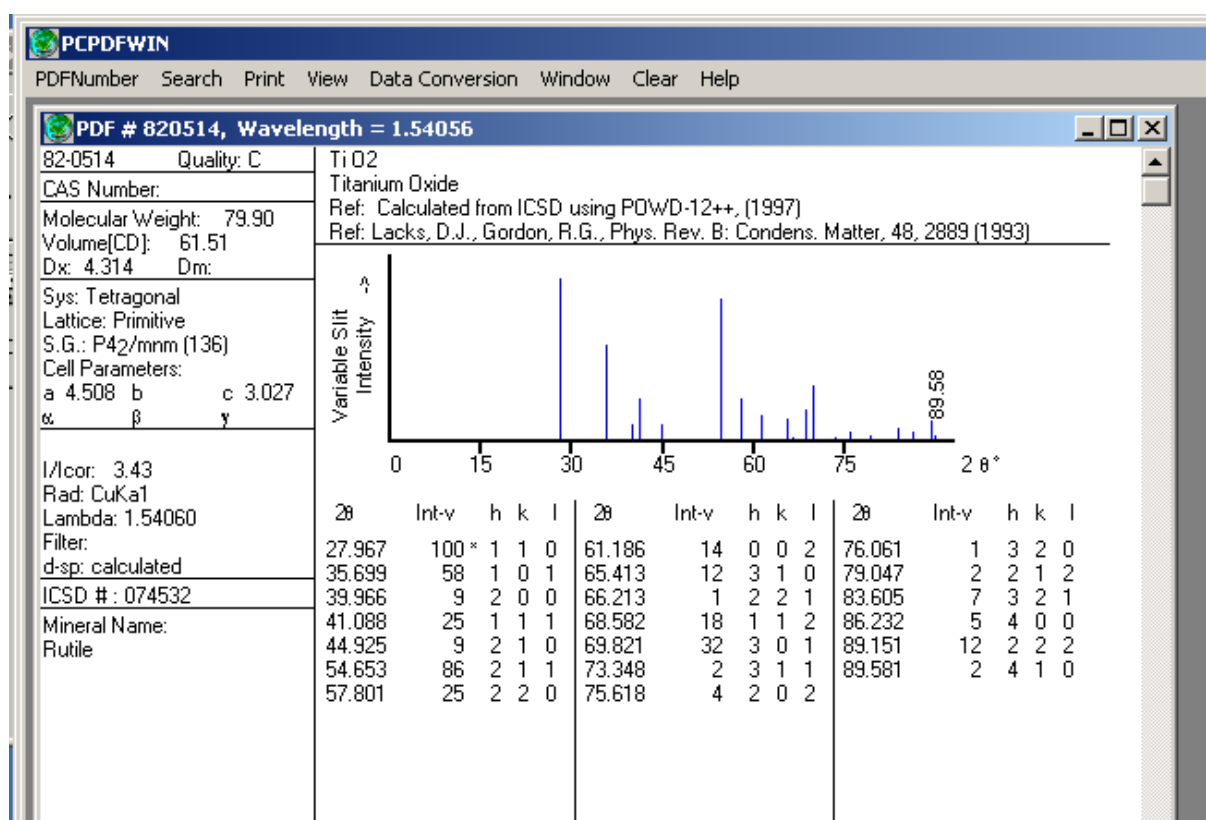


Figura 1: Curva de calibração para determinação de H₂O₂.

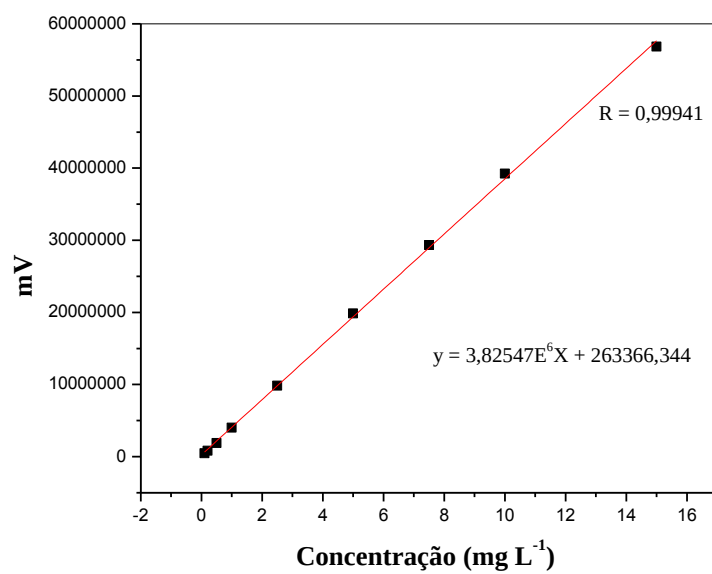
Anexo III.Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo anatase.



Anexo III.Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo rutilo.



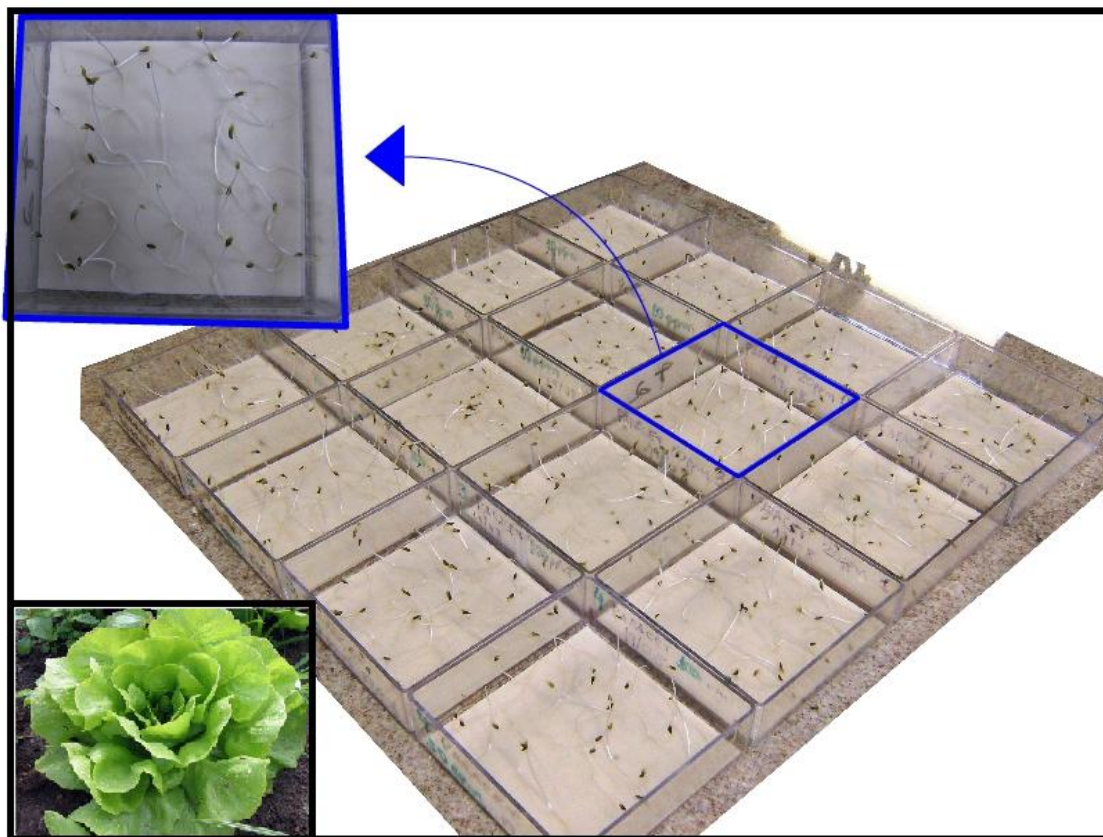
ANEXO IV. Curvas de calibração para determinação da concentração de paracetamol via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).



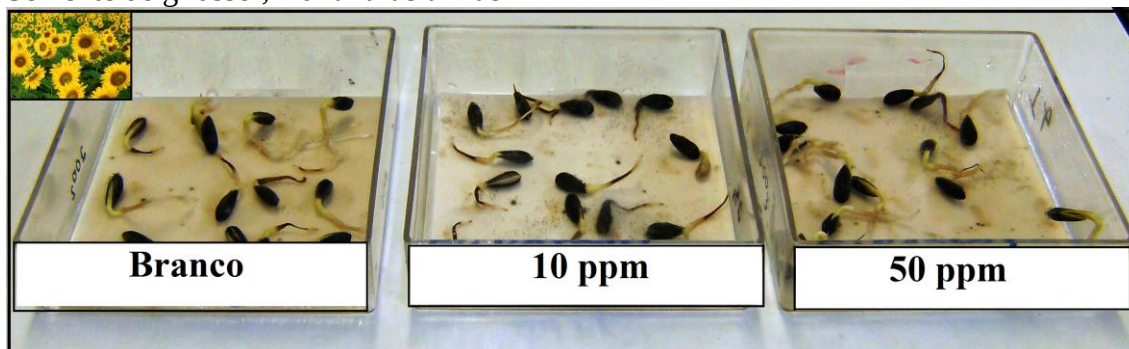
Anexo V. Fotos ilustrativas dos testes de toxicidade.

Testes de toxicidade, germinação

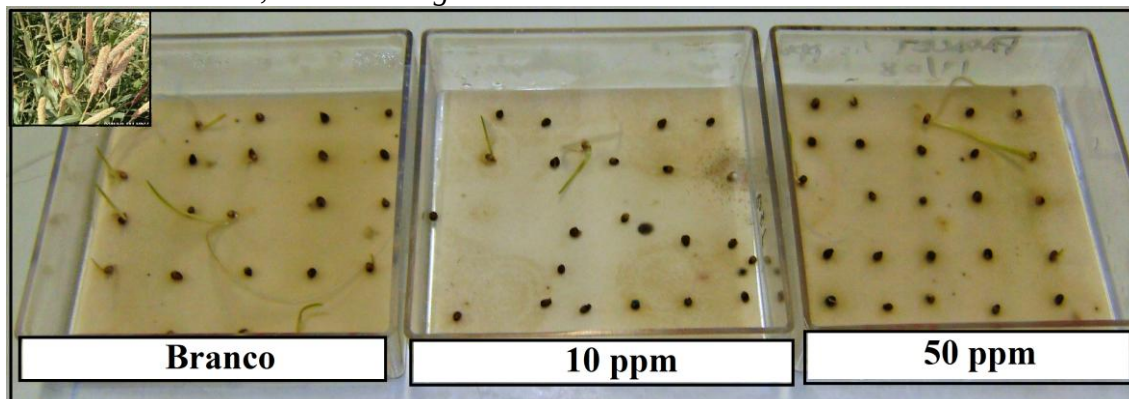
Alface, *Lactuca sativa*, L



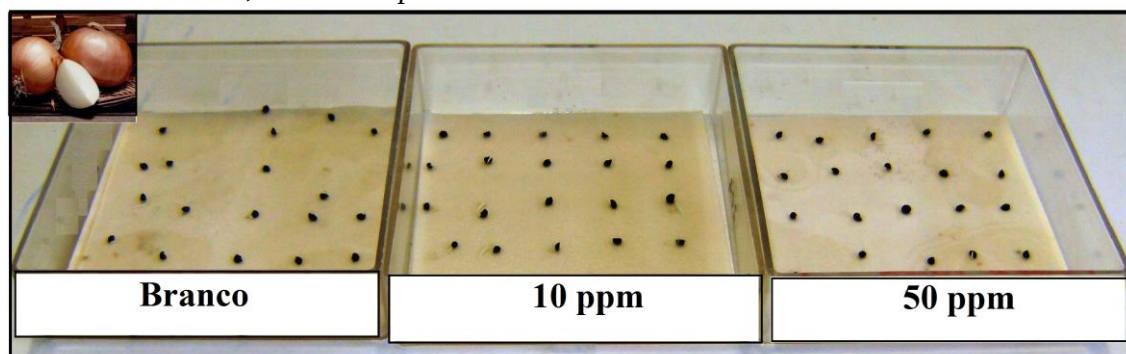
Semente de girassol, *Helianthus annuus*



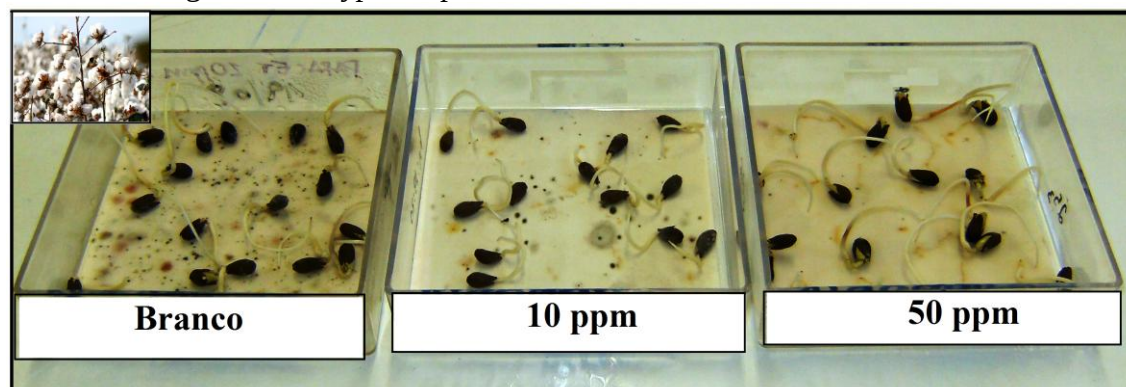
Semente de milho, *Pennisetum glaucum*



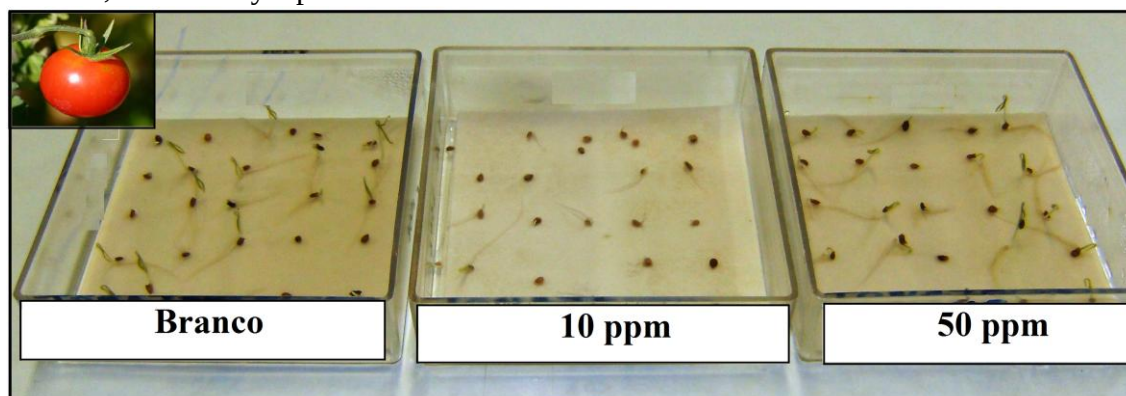
Semente de cebola, *Allium caepa*



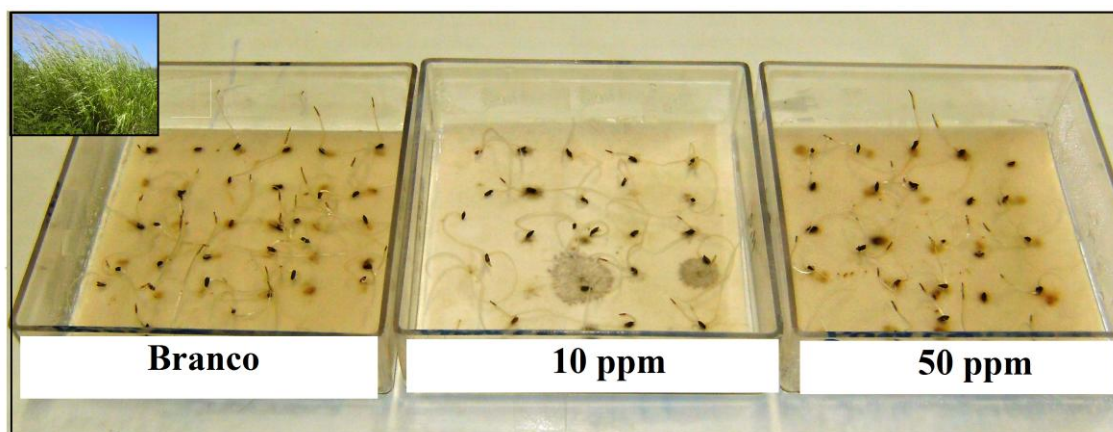
Semente de algodão, *Gossypium sp*



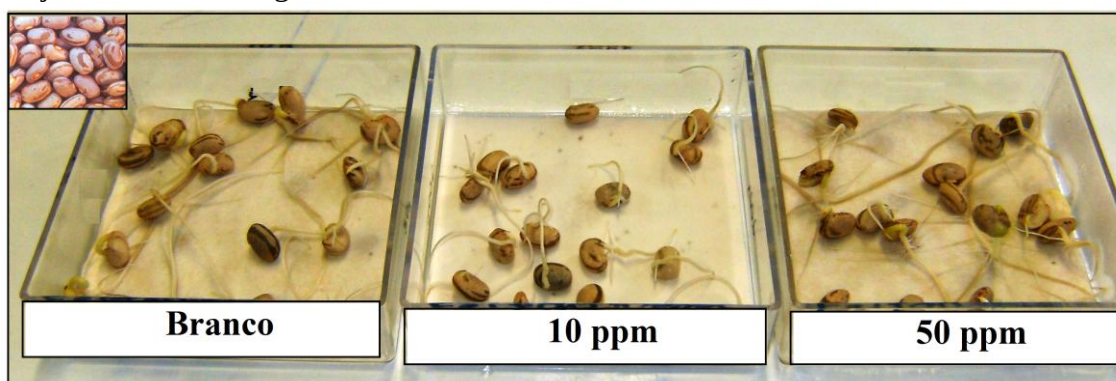
Tomate, *Solanum lycopersicum*



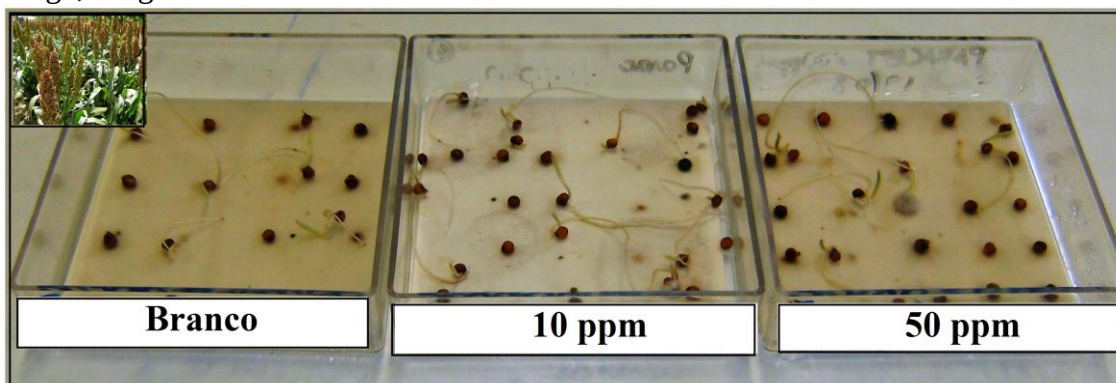
Panicum maximum



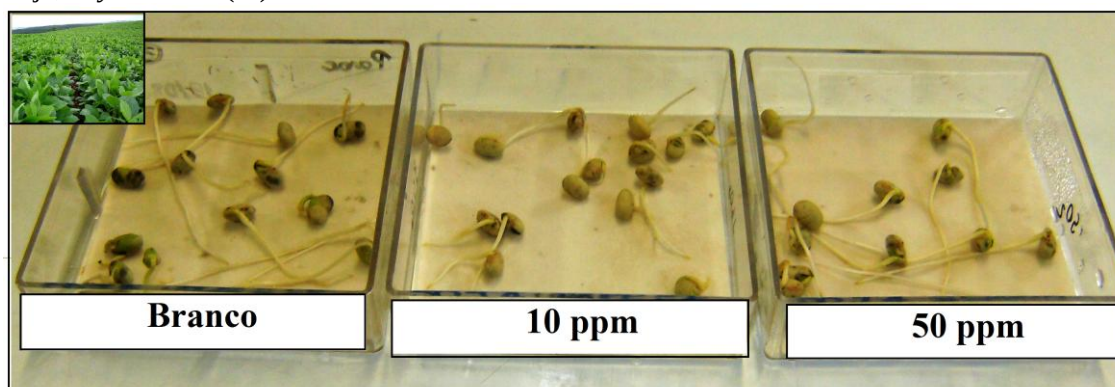
Feijão, Phaseolus vulgaris



Sorgo, Sorghum bicolor



Soja, *Glycine max* (L.) Merr.



Milho, *Zea mays*

