



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

MÁRIO CÉSAR VEBBER

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FILMES FINOS
NANOESTRUTURADOS DE PAH/PAA/TIO₂ NA FOTOXIDAÇÃO DE
IBUPROFENO**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Giovanela
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo

Caxias do Sul
2018

Mário César Vebber

Preparação, caracterização e aplicação de filmes finos nanoestruturados de PAH/PAA/TiO₂ na fotoxidação de ibuprofeno

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”, com orientação do Prof. Dr. Marcelo Giovanela e co-orientação da Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo.

CAXIAS DO SUL

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

V395p Vebber, Mário César

Preparação, caracterização e aplicação de filmes finos
nanoestruturados de PAH/PAA/TiO₂ na fotoxidação de ibuprofeno /
Mário César Vebber. – 2018.

96 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Orientação: Marcelo Giovanela.

Coorientação: Janaina da Silva Crespo.

1. Filmes finos. 2. Polieletrólitos. 3. Dióxido de titânio. 4. Fotocatálise.
5. Ibuprofeno. I. Giovanela, Marcelo, orient. II. Crespo, Janaina da Silva,
coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 621.794

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Ana Guimarães Pereira - CRB 10/1460

Preparação, caracterização e aplicação de filmes finos nanoestruturados de PAH/PAA/TiO₂ na fotoxidação de ibuprofeno.

Mário César Vebber

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 19 de julho de 2018.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Cláudio Antonio Perottoni
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Guilherme Josué Machado
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul-Rio-Grandense

TRABALHOS APRESENTADOS

Congresso: Encontro Regional Multidisciplinar em Ciência dos Materiais 2016, Porto Alegre/Brasil.

Título: Produção de hidrogênio pela quebra fotocatalítica da água utilizando filmes finos automontados de PAH/PAA /TiO₂/clorofilina cúprica.

Autores: Mário César Vebber, Ana Claudia Rangel Faria, Nicolle Dal'Acqua, Marcelo Giovanela, Janaina da Silva Crespo.

Congresso: European Advanced Materials Congress 2017, Estocolmo/Suécia.

Título: Hydrogen production by photocatalytic water splitting using PAH/PAA/TiO₂/chlorophyllin self-assembled thin films.

Autores: Mário César Vebber, Ana Claudia Rangel Faria, Nicolle Dal'Acqua, Marcelo Giovanela, Janaina da Silva Crespo.

ARTIGOS PUBLICADOS

Título: Hydrogen production by photocatalytic water splitting using poly(allylamine hydrochloride)/poly(acrylic acid)/TiO₂/copper chlorophyllin self-assembled thin films.

Autores: Mário César Vebber, Ana Claudia Rangel Faria, Nicolle Dal'Acqua, Lademir Luiz Beal, Geolar Fetter, Giovanna Machado, Marcelo Giovanela, Janaina da Silva Crespo.

Periódico: International Journal of Hydrogen Energy, v. 41, p. 17995-18004, 2016.

Título: Characterization and application of self-assembled thin films of polyelectrolytes/TiO₂/CdSe for hydrogen production.

Autores: Ana Claudia Rangel Faria, Mário César Vebber, Nicolle Dal'Acqua, Marcelo Giovanela, César Aguzzoli, Marcelo Pereira, Giovanna Machado, Janaina da Silva Crespo.

Periódico: International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, p. 16568-16578, 2017.

Título: Hydrogen photocatalytic production from the self-assembled films of PAH/PAA/TiO₂ supported on bacterial cellulose membranes

Autores: Nicolle Dal'Acqua, Ana Claudia Rangel Faria, Mário César Vebber, Hernane da Silva Barud, Marcelo Giovanela, Giovanna Machado, Janaina da Silva Crespo.

Periódico: International Journal of Hydrogen Energy, 2018.

PATENTE DEPOSITADA

Título: Produção e aplicação de filme fino fotocatalítico para a degradação de fármacos em meio aquoso utilizando luz solar.

Processo: BR 102018014397-2.

Autores: Mário Vebber, Janaina da Silva Crespo, Marcelo Giovanela.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Marcelo Giovanela e Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo, por terem acreditado na minha capacidade de desenvolver o presente trabalho, por terem dividido seus conhecimentos e sua sabedoria comigo;

Ao Prof. Dr. César Aguzzoli pelo auxílio com as análises e a interpretação dos resultados de espectroscopia por retroespalhamento Rutherford, e por ter me ensinado a trabalhar com esta técnica;

Ao Prof. Dr. Thiago Barcellos da Silva pela ajuda com as medidas no espectrômetro de massas;

À Dra. Lílian Beltrami pela ajuda com as medidas de variação de frequência de ressonância e discussão dos resultados da técnica;

Ao Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul (LCMIC), pelo apoio na realização das imagens de microscopia eletrônica de varredura e nas medidas de difração de raios X.

Às colegas de laboratório Ana Claudia Rangel Faria, Fabiana Zarpelon Eltz, Nicolle Dal'Acqua e Rosiana Boniatti que, embora já tenham deixado o Laboratório de Filmes Finos (LFF), estavam lá no começo, me acolheram e me acompanharam, e sem as quais o presente trabalho não existiria;

Aos colegas de sala, Marina Bandeira, Tanara Beux, Francisco Serafini e Lícia Schiavo, pela troca de ideias, informações e risadas durante o mestrado;

À Márcia Bec, pela companhia nos intervalos, sem os quais eu não teria conseguido escrever esta dissertação;

Aos meus amigos, pelas risadas e companhia em todos os momentos da minha vida.

Ao Rodrigo Pacheco, pelo apoio moral, pela companhia, pelas constantes injeções de ânimo e autoestima e carinho incondicional;

A minha família, pelo apoio, compreensão, carinho e auxílio financeiro;

Aos funcionários, corpo docente e discente do PGMAT, que contribuíram, direta ou indiretamente, na minha formação e na elaboração do presente trabalho.

SUMÁRIO

TRABALHOS APRESENTADOS.....	3
ARTIGOS PUBLICADOS	3
PATENTE DEPOSITADA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS.....	10
LISTA DE ABREVIACÕES	11
RESUMO.....	13
ABSTRACT	14
1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 OBJETIVOS	17
1.1.1 Objetivo geral.....	17
1.1.2 Objetivos específicos.....	17
2 REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1 POLUENTES EMERGENTES	18
2.2 FÁRMACOS E PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL.....	18
2.2.1 Ibuprofeno	20
2.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO AVANÇADOS DE EFLUENTES	22
2.3.1 Processos avançados de oxidação (POAs)	23
2.3.2 Fotocatálise.....	24
2.4 FILMES FINOS.....	31
2.4.1 Filmes finos automontados por LbL - <i>Dip coating</i>	31
2.4.2 Polieletrólitos.....	34
2.5 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MRS) E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (DOE).....	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 SUBSTRATOS.....	39
3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES	39
3.3 DEPOSIÇÃO DAS MULTICAMADAS	40
3.4 FOTOSSENSIBILIZAÇÃO DOS FILMES FINOS AUTOMONTADOS.....	42
3.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO UV	42
3.6 DETERMINAÇÃO DO PK_A DOS POLIELETRÓLITOS	43
3.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	43
3.8 ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS)	43

3.9	APLICAÇÃO DO DISPOSITIVO FOTOCATALÍTICO.....	44
3.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG).....	46
3.11	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	46
3.12	ESPECTROSCOPIA POR RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)	46
3.13	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	47
3.14	ENSAIO DE VARIAÇÃO DA FREQUÊNCIA DE RESSONÂNCIA (- Δf)	47
3.15	ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	48
3.16	QUANTIFICAÇÃO DE TITÂNIO E COBRE POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-OES)	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	49
4.1.1	Caracterização das soluções de ibuprofeno.....	49
4.1.2	Determinação do pK_a dos polieletrólitos	50
4.1.3	DRX do TiO_2	51
4.1.4	Medidas de DLS do TiO_2 na solução catiônica	52
4.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E DETERMINAÇÃO DO PONTO ÓTIMO	53
4.2.1	Fotodegradação do ibuprofeno.....	53
4.2.2	Planejamento de triagem	54
4.2.3	Planejamento composto central (PCC).....	59
4.3	CARACTERIZAÇÃO E FOTOSSENSIBILIZAÇÃO DO FFA/PO	66
4.3.1	FTIR do FFA/PO e precursores	66
4.3.2	Ensaio de variação da frequência de ressonância (- Δf).....	68
4.3.3	MEV-FEG do FFA/PO.....	70
4.3.4	AFM do FFA/PO.....	72
4.3.5	RBS do FFA/PO	73
4.3.6	Fotosensibilização do FFA/PO	74
4.3.7	Cinética de degradação do IBU utilizando o FFA/PO e o FFA/cobre	77
4.3.8	Espectrometria de massas das soluções de IBU	80
4.3.9	Ensaio de reutilização do FFA/PO e FFA/cobre	82
5	CONCLUSÕES.....	86
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	88
7	REFERÊNCIAS.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do ibuprofeno (IBU).	21
Figura 2 – Processos de tratamento avançados (PTAs) de efluentes.	22
Figura 3 – (a) Processo de formação do par elétron/buraco, e (b) formação de radicais na superfície do TiO ₂	26
Figura 4 – Esquematização do processo de degradação fotocatalítica, a partir do TiO ₂ sensibilizado com corantes sob (a) luz visível e (b) luz UV.	28
Figura 5 – Produtos de degradação do IBU formados durante a fotocatalise com TiO ₂	30
Figura 6 – Automontagem via adsorção eletrostática de polieletrólitos de cargas opostas.	32
Figura 7 – Potencial zeta (PZ) do TiO ₂ anatase em função do pH do meio.	34
Figura 8 – Ionização dos polieletrólitos PAA e PAH em meio aquoso.	35
Figura 9 – Esquematização dos pontos experimentais de um PCC com dois fatores.	38
Figura 10 – Procedimento experimental utilizado na preparação dos FFAs.	41
Figura 11 – Espectro de emissão da lâmpada CERMAX Xenon (Xe) PE300BFA.	45
Figura 12 – Sistema de ensaios fotocatalíticos utilizado para a degradação do IBU.	45
Figura 13 – (a) Espectros de absorção na região do UV e (b) curva de calibração do IBU. ...	49
Figura 14 – Determinação do <i>pK_a</i> do (a) PAH e do (b) PAA.	50
Figura 15 – Difractogramas de raios X calculado (Rietveld), experimental e residual do pó de TiO ₂ P25, onde Rp é o resíduo percentual.	51
Figura 16 – Distribuição de tamanhos de partícula do TiO ₂ em soluções com concentrações de (a) 1,58, (b) 3,00 e (c) 4,42 g L ⁻¹ em PAH 0,005 mol L ⁻¹ , onde M _{numérica} é a média numérica e M _{intensidade} é a média ponderada por massa.	52
Figura 17 – Resultados da fotodegradação de uma solução de IBU na concentração de 20,0 mg L ⁻¹ , após a irradiação com os FFAs SCR1, SCR2 e SCR3 durante 150 min.	54
Figura 18 – Superfície de resposta do pH da solução catiônica e da concentração de TiO ₂	56
Figura 19 – Redução da absorvância dos filmes depositados nas condições definidas pelo método do gradiente de subida mais íngreme: GRA 1 a GRA 5.	58
Figura 20 – Micrografias de MEV-FEG dos testes PCC 5, PCC 6, PCC 7, PCC 8 e PCC 11 (ponto central).	60
Figura 21 – Micrografias de MEV-FEG dos testes PCC 5, PCC 6, PCC 7, PCC 8 e PCC 11 (ponto central).	61

Figura 22 – Superfície de resposta da espessura dos FFAs em função do pH da solução catiônica e da concentração de TiO ₂	63
Figura 23 – Superfície de resposta do PCC com degradação como variável resposta.....	65
Figura 24 – Função desejabilidade para a degradação do IBU.	66
Figura 25 – Espectros de FTIR do (a) FFA/PO, (b) TiO ₂ , (c) PAH e (d) PAA. As bandas do PAA, PAH e TiO ₂ presentes no espectro do FFA/PO estão indicadas com barras verdes, vermelhas e azuis, respectivamente.	67
Figura 26 – Variação de frequência de ressonância dos sensores magnetoelásticos com e sem revestimento do FFA/PO imersos em água.	69
Figura 27 – Micrografias de MEV-FEG do FFA/PO obtidas por (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados.....	70
Figura 28 – (a) Micrografias de MEV-FEG do FFA/PO; (b) detalhe de (a).	71
Figura 29 – Topografia do FFA/PO obtida por AFM.	72
Figura 30 – Espectros experimental e simulado de RBS do FFA/PO.	73
Figura 31 – Comparação degradação do IBU em diferentes condições de ensaio.....	74
Figura 32 – Comparação da degradação de paracetamol com o FFA/PO e o FFA/CHLN.....	76
Figura 33 – Cinética de degradação do IBU pela radiação do FFA/PO.....	78
Figura 34 – Cinética de degradação do IBU pela irradiação do FFA/cobre.....	80
Figura 35 – Espectro de massas da (a) solução padrão de Na-IBU 20,0 mg L ⁻¹ e (b) solução irradiada com o FFA/PO durante 105 min.	81
Figura 36 – Degradação do IBU após cada ciclo de degradação utilizando os FFA/PO e FFA/cobre.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação usual dos FCPCs e respectivas substâncias representativas.....	19
Tabela 2 – Matriz do planejamento experimental de triagem com cinco fatores.....	55
Tabela 3 – ANOVA do DOE de triagem com cinco fatores.	55
Tabela 4 – Matriz do PCC com dois fatores.....	59
Tabela 5 – ANOVA do PCC com rugosidade (Ra) como variável resposta.....	61
Tabela 6 – ANOVA do PCC com área superficial como variável resposta.....	62
Tabela 7 – ANOVA do PCC com espessura como variável resposta.	62
Tabela 8 – ANOVA do PCC com degradação como variável resposta.	64
Tabela 9 – Lixiviação de titânio e cobre após cada ciclo de degradação, utilizando FFA/PO e FFA/cobre.	83

LISTA DE ABREVIações

AFM: microscopia de força atômica

ANOVA: análise de variância

ATR: reflexão total atenuada

BC: banda de condução

BV: banda de valência

CAG: carvão ativado granular

CHLN: clorofilina cúprica

DLS: espalhamento de luz dinâmico

DOE: planejamento experimental

DRX: difração de raios X

Ebg: banda proibida (*bandgap*)

ETA: estação de tratamento de água

ETE: estação de tratamento de esgoto

FFA: filme fino automontado

FPCP: fármacos e produtos de cuidado pessoal

FTIR: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

IBU: ibuprofeno

ICP-OES: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

LB: Langmuir-Blodgett

LbL: camada por camada

MSR: metodologia de superfície de resposta

NF: nanofiltração

OI: osmose inversa

PAA: poli(ácido acrílico)

PAH: hidrocloreto de polialilamina

PCC: planejamento composto central

PE: poluente emergente

PO: ponto ótimo

POA: processo de oxidação avançado

ppb: partes por bilhão

ppm: partes por milhão

PTA: processo de tratamento avançado

PZ: potencial zeta

RBS: espectroscopia de retroespalhamento Rutherford

UV: ultravioleta

UV-Vis: espectroscopia na região do ultravioleta e visível

RESUMO

O ibuprofeno é um anti-inflamatório com produção anual superior a 15 mil toneladas, cuja concentração em ecossistemas aquáticos atinge a ordem de dezenas de $\mu\text{g L}^{-1}$. A degradação desse poluente emergente e de outros fármacos por fotocatalise, utilizando a energia solar e nanopartículas de TiO_2 , é uma opção energeticamente barata e promissora, frente aos tratamentos de água convencionais. Contudo, o nano- TiO_2 é tóxico e causa perturbações nos ciclos redox dos microecossistemas, provocando diversos impactos à microbiota local. Uma forma eficaz de se evitar esse problema é a imobilização dos fotocatalisadores em filmes finos, evitando a lixiviação desse material para o meio ambiente. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi a preparação, a caracterização e a aplicação de filmes finos automontados (FFAs) nanoestruturados de poli(ácido acrílico), hidrocloreto de polialilamina e TiO_2 por meio da técnica camada por camada. Para tanto, utilizou-se a metodologia de superfície de resposta e o planejamento experimental para avaliar que parâmetros de deposição levariam às melhores propriedades para a aplicação na fotodegradação de ibuprofeno em meio aquoso. Os FFAs foram então caracterizados por meio de diversas técnicas instrumentais, tais como a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a microscopia de força atômica (AFM), a espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), entre outras. A solução degradada, por sua vez, foi avaliada por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massas (MS). Em geral, o FFA com as melhores propriedades foi capaz de degradar 50% do IBU. Esse FFA apresentou alta estabilidade em meio aquoso, além de manter sua atividade fotocatalítica por pelo menos três ciclos, sendo que a lixiviação de TiO_2 foi menor que 0,5% em massa após a realização desses ensaios. Foi possível também demonstrar que a medida de degradação feita por MS resulta em taxas de redução de IBU maiores que as medidas por UV-Vis, chegando ao valor de 95%, pois enquanto a MS mede apenas a molécula de IBU, a resposta do UV-Vis refere-se ao cromóforo aromático que pode estar presente em subprodutos da degradação. Além disso, a fotossensibilização dos FFAs com cobre aumentou a degradação do fármaco testado para 76%. A partir desses resultados foi possível concluir que os FFAs impedem a lixiviação de fotocatalisador, mantendo a eficiência na degradação de fármacos, com taxas de remoção similares a de outros processos de tratamento avançados. Esses FFAs também podem ser reutilizados, sem a necessidade de processos de separação.

Palavras-chave: Filmes Finos; Polieletrólitos; Dióxido de Titânio; Fotocatálise; Ibuprofeno.

ABSTRACT

Ibuprofen is an anti-inflammatory with an annual production of more than 15 thousand tons, whose concentration in aquatic ecosystems reaches the order of tens of $\mu\text{g L}^{-1}$. The degradation of this emerging pollutant and other pharmaceuticals by photocatalysis, using solar energy and TiO_2 nanoparticles, is a cheap and promising option, compared to conventional water treatments. However, nano- TiO_2 is toxic and causes disturbances in the redox cycles of the micro-systems, causing several impacts to the local microbiota. An effective way to avoid this problem is the immobilization of the photocatalysts in thin films, avoiding the leaching of this material to the environment. In this context, the objective of the present work was the preparation, characterization and application of nanostructured self-assembled thin films (SATFs) of poly(acrylic acid), polyallylamine hydrochloride and TiO_2 by the layer-by-layer technique. For that, the surface response methodology and design of experiments were used to evaluate which deposition parameters would lead to the best properties for the application in the photodegradation of ibuprofen in aqueous medium. The SATFs were extensively characterized by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), infrared absorption spectroscopy (FTIR), among others. The degradation solution was evaluated by molecular absorption spectroscopy (UV-Vis) optical emission spectroscopy (ICP-OES) and mass spectrometry (MS). In general, the SATF with the best properties was able to degrade 50% of IBU. This SATF presented high stability in aqueous medium, besides maintaining its photocatalytic activity for at least three cycles, and the TiO_2 leaching was less than 0.5% in mass after the accomplishment of these tests. It was also possible to demonstrate that the degradation measurement made by MS resulted in IBU reduction rates higher than those measured by UV-Vis, reaching 95%. MS measures only the IBU molecule, while the UV-Vis response refers to the aromatic chromophore, which may be present in by-products of the degradation. In addition, photosensitization of SATFs with copper increased the degradation of the drug tested to 76%. From these results, it was possible to conclude that SATFs prevent photocatalyst leaching while maintaining the efficiency of the IBU degradation, with removal rates similar to those of other advanced treatment processes. These SATFs can also be reused, without the need for separation processes.

Keywords: Photocatalysis; Fine films; Ibuprofen; Titanium dioxide; Polyelectrolytes.

1 INTRODUÇÃO

As diversas substâncias químicas encontradas nas águas podem ser de origem natural ou antropogênica. Dentre estas últimas, destacam-se os poluentes emergentes, tais como fármacos, produtos de cuidado pessoal (FPCP) e disruptores endócrinos (DEs). Essas substâncias têm sido encontradas em águas superficiais, água potável bruta e água tratada, em concentrações que variam de ng L^{-1} a centenas de $\mu\text{g L}^{-1}$, e podem causar diversos efeitos negativos ao meio ambiente e à saúde humana [1–4].

O ibuprofeno (IBU) é um fármaco anti-inflamatório frequentemente utilizado no tratamento de diversas condições, como febre, dor muscular, enxaqueca e inflamações em geral, cuja produção anual ultrapassa 15 mil toneladas. Parte desse medicamento é excretada por pacientes na forma original (15%) ou na forma de metabólitos (85%), o que ocasiona a contaminação de águas superficiais, com concentrações que atingem a ordem de dezenas de $\mu\text{g L}^{-1}$ [5–7]. A presença do IBU no meio ambiente é problemática, devido aos seus efeitos ecológicos e também sobre seres humanos, no que diz respeito ao sistema reprodutor, sendo classificado entre os fármacos que representam maior risco ambiental [2,8].

O tratamento de água e esgoto convencionais não é completamente eficaz na eliminação da maioria dos fármacos, inclusive o IBU, apresentando taxas de remoção inferiores a 30% para grande parte dos compostos dessa classe. [9,10]. Nesse contexto, diversas formas de tratamento complementares aos processos convencionais têm sido descritas na literatura, como a ultrafiltração utilizando membranas, a adsorção com carvão ativado granular (CAG) e os processos de oxidação avançados (POAs), como ozonização, reação de Fenton e fotocatalise. Essas técnicas, chamadas de processos de tratamento avançados (PTAs), atingem taxas de remoção de poluentes emergentes (PEs) superiores a 90% [11].

A maioria dos PTAs são processos dispendiosos em termos de energia e/ou recursos. Contudo, a fotocatalise utilizando energia solar e um fotocatalisador de titânia é uma opção bastante promissora no tratamento de efluentes, principalmente porque o dióxido de titânio (TiO_2) é seguro, atóxico quando em material massivo (*bulk*) e capaz de realizar a degradação de diversos poluentes, por meio da formação de espécies reativas de oxigênio (EROs), quando irradiado com luz solar [12]. Entretanto, como o TiO_2 é usualmente utilizado sob a forma de particulados sub-micrométricos ou nanométricos, sua recuperação requer um número maior de operações unitárias, como a floculação e a ultracentrifugação, e sua liberação no meio ambiente também é problemática, devido à nanotoxicidade [13]. As EROs geradas pelo nano- TiO_2 causam perturbações nos ciclos redox e mitocondriais de micro-organismos, provocando uma série de impactos ambientais, tais como degeneração de macromoléculas e redução da microbiota [13,14]. Dessa forma, a imobilização de fotocatalisadores em filmes é uma das abordagens mais eficazes para minimizar essas desvantagens. Filmes finos mantêm as propriedades superficiais dos nanomateriais, ao mesmo tempo em que evitam a lixiviação indesejada, facilitando sua posterior recuperação [15].

Levando-se em consideração os aspectos mencionados anteriormente, o presente trabalho tem por objetivo a preparação, caracterização e aplicação de filmes finos nanoestruturados de poli(ácido acrílico) (PAA), hidrocloreto de polialilamina (PAH) e TiO_2 através da técnica camada por camada (do inglês *layer-by-layer*, LbL). Para tal, utilizou-se a metodologia de superfície de resposta (MSR) e o planejamento experimental (do inglês *design of experiments*, DOE) para avaliar as condições de deposição que levam às melhores propriedades para a aplicação na fotodegradação de IBU em meio aquoso. Posteriormente, os filmes finos otimizados foram sensibilizados com cobre e clorofilina cúprica (CHLN, um corante semissintético) para melhorar o aproveitamento de luz e eficiência do filme fotoativo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Preparar, caracterizar, otimizar e aplicar filmes finos nanoestruturados de PAA, PAH e TiO_2 na fotodegradação do IBU em meio aquoso.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) utilizar MSR e DOE para avaliar como as condições de deposição afetam as propriedades dos filmes finos, e encontrar as condições que levam às melhores propriedades fotocatalíticas;
- b) avaliar o efeito dos parâmetros de deposição nas propriedades dos filmes finos, como a incorporação de TiO_2 , espessura e a morfologia;
- c) impregnar os filmes com cobre e CHLN para avaliar o efeito da sensibilização no desempenho fotocatalítico;
- d) avaliar a eficiência fotocatalítica dos filmes finos na fotodegradação do IBU e do paracetamol em meio aquoso, bem como determinar a cinética de reação;
- e) avaliar a estabilidade dos filmes finos em meio aquoso e a lixiviação de TiO_2 e cobre durante os ensaios fotocatalíticos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 POLUENTES EMERGENTES

Poluentes emergentes (PEs) são substâncias potencialmente tóxicas, das quais os efeitos ou a presença no meio ambiente são ainda pouco conhecidos. Dessa forma, esses contaminantes não estão incluídos em programas de monitoramento de rotina pelos órgãos de meio ambiente e saúde, e tampouco inseridos em normativas ou legislações de controle ambiental. Atualmente, mais de 700 PEs e seus metabólitos já foram identificados em águas superficiais somente na Europa. Em alguns casos, englobam substâncias cuja produção se tornou pertinente em anos recentes, como as nanopartículas, mas em muitos outros, o descarte indevido está ocorrendo há décadas, como os hormônios. A identificação dessas substâncias no meio ambiente somente tornou-se possível, graças ao desenvolvimento e ao aprimoramento de métodos analíticos avançados [16,17].

Os PEs são categorizados em mais de 20 classes, dependendo da sua origem. As classes mais proeminentes incluem os pesticidas, os retardantes de chamas, os surfactantes, os hormônios e os fármacos.

2.2 FÁRMACOS E PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL

Fármacos e produtos de cuidado pessoal (FPCPs) referem-se, de forma abrangente, a quaisquer substâncias de uso medicinal ou de assistência à saúde pessoal (como protetores solares, inseticidas, desinfetantes, etc). Os FPCPs têm sido utilizados de forma extensiva e crescente, em humanos e animais, principalmente nas últimas décadas [11]. Essas substâncias são classificadas de acordo com o seu uso, conforme mostra a Tabela 1. Mais de 3.000 FPCPs

são utilizados atualmente, com o objetivo de melhorar a qualidade de vida das pessoas [18,19].

Tabela 1 – Classificação usual dos FCPCs e respectivas substâncias representativas.

Classe		Compostos representativos
Fármacos	Antibióticos	Levofloxacina Penicilina
	Hormônios	17 β -estradiol Estriol Estrona
	Anti-inflamatórios não esteroides	Diclofenaco Ibuprofeno Paracetamol
	β -bloqueadores	Metoprolol Propranolol
	Hipolipemiantes	Ácido clofíbrico Genfibrozila
Produtos de cuidado pessoal	Conservantes	Parabeno
	Desinfetantes	Triclosan Triclocarban
	Repelentes	Benzamida
	Filtros solares (UV)	Octilmetoxicinamato Octiltriazona

Adaptado de [18]

Os FCPCs são lançados no meio ambiente como parte dos efluentes domésticos, industriais e hospitalares, através do escoamento pelo solo de resíduos agropecuários e até mesmo de estações de tratamento de esgoto (ETEs) [20]. O esgoto doméstico é uma das principais fontes de contaminantes FCPCs. Fármacos não são completamente metabolizados pelo organismo e acabam sendo excretados pela urina e fezes, assim como os produtos de cuidado pessoal, como cosméticos, filtro solar e repelentes, que são geralmente eliminados durante as atividades diárias de higiene [11,21].

Os processos usuais de tratamento de água não são eficazes na remoção da maioria dos FCPCs; por essa razão, inúmeras substâncias desse grupo são identificadas em águas superficiais, água potável bruta e, até mesmo, em água tratada. As concentrações medidas variam de ng L⁻¹ a centenas de μ g L⁻¹. Os efeitos negativos da contaminação por essas

substâncias são mais pronunciados no que diz respeito ao sistema endócrino e ao ciclo reprodutivo de diversas espécies, representando risco ao meio ambiente e à saúde humana [1–4]. Contudo, tais efeitos são ainda pouco compreendidos.

Para uma melhor compreensão desses impactos, estudos recentes têm categorizado os FPCPs pelo grau de perigo que representam, de acordo com diversos fatores, sendo estes a ocorrência (quantidade encontrada no meio ambiente), a ecotoxicidade, o potencial de bioacumulação e os efeitos à saúde humana, gerando classificações de prioridade [2,22]. De forma geral, é sabido que efeitos agudos decorrentes dessas concentrações de FPCPs são improváveis. A maioria dos estudos foca em efeitos crônicos e de bioacumulação [10]. Diversos fármacos, como fluoxetina, carbamazepina e genfibrozila, foram encontrados em tecido de espécies aquáticas de rios nos Estados Unidos [23]. No mais, a bioacumulação de hormônios estrógenos, além de causar a feminilização de diversas espécies, ocasiona efeitos inesperados, como o aumento do tamanho do fígado de peixes [24].

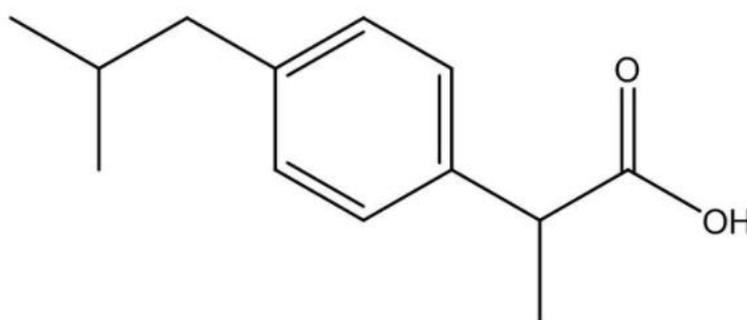
2.2.1 Ibuprofeno

O ibuprofeno (IBU), cujo nome oficial segundo a IUPAC é ácido (*RS*)-2-(4-(2-metilpropil)fenil)propanoico, é um fármaco não esteroide, anti-inflamatório, analgésico e antipirético. Presente em muitos medicamentos, o IBU é utilizado para tratar enxaquecas, dores musculares, artrites e febre, sendo um dos FPCPs mais utilizados no mundo, com produção anual superior a 15 mil toneladas [25]. A estrutura química do IBU encontra-se representada na Figura 1.

Parte significativa do medicamento é excretada pelos usuários através da urina na sua forma original (cerca de 15%), ou na forma de metabólitos (cerca de 85%) [5–7]. Dessa forma, o IBU é um dos fármacos encontrados em maior concentração em águas superficiais,

chegando a $37 \mu\text{g L}^{-1}$ [26] e estando presente em pelo menos 81% dos cursos de água nos Estados Unidos [27,28]. No Brasil, tais estudos são escassos e pontuais. O IBU foi identificado e quantificado em alguns cursos d'água, como os rios Barigui, Iguazu, Monjolinhos, Belém e Atuba, e em algumas ETEs, nos quais as concentrações foram determinadas na faixa de ng L^{-1} [29,30].

Figura 1 – Estrutura química do ibuprofeno (IBU).



A ubiquidade do IBU é especialmente alarmante, devido ao seu potencial efeito sobre a reprodução de espécies aquáticas e o sistema endócrino humano – mesmo a baixas concentrações de exposição, interfere na produção de hormônios, como o estradiol e a testosterona [8]. Estudos recentes identificaram também efeitos tóxicos agudos em crustáceos e girinos, utilizando concentrações ambientalmente relevantes do contaminante [31,32].

Na classificação proposta por Kumar e Xagorarakí (2010), o IBU está entre os 50 fármacos que representam maior perigo ambiental [2], e na avaliação feita por García *et al.* (2013), em uma classificação de 1 a 4 do nível de perigo dos fármacos, o IBU obteve classificação 2 em termos de toxicidade e classificação 3 em termos de persistência no ambiente, igualando-se a contaminantes perigosos, como o 17β -estradiol e a carbamazepina [22].

2.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO AVANÇADOS DE EFLUENTES

Na maioria das estações de tratamento de água (ETAs), o processo de tratamento de água bruta envolve três etapas distintas: a coagulação/floculação, utilizando coagulantes à base de alumínio (como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), a filtração ou clarificação por filtros de areia e carvão, e por fim a cloração para desinfecção da água. Dessas etapas, devido ao seu potencial oxidante, apenas a cloração consegue ser eficaz na remoção de alguns FPCPs, como no caso do tamoxifeno e da sertralina, mas continua sendo ineficaz para fármacos muito usuais, como a carbamazepina e o atelonol. Para os anti-inflamatórios não esteroides, como o IBU, a remoção fica em torno de 40%, o que é relativamente baixo, devido às altas concentrações identificadas desses contaminantes no meio ambiente [9,11].

A ultrafiltração utilizando membranas, a adsorção com CAG e os processos de oxidação avançados (POAs), como a ozonização, a reação de Fenton e a fotocatalise, são alternativas que vêm sendo muito estudadas. Essas técnicas são chamadas de processos de tratamento avançados (PTAs) [11]. A Figura 2 ilustra alguns desses PTAs.

Figura 2 – Processos de tratamento avançados (PTAs) de efluentes.



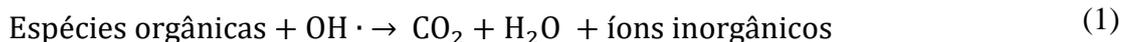
Processos de separação com membranas, como nanofiltração (NF) ou osmose inversa (OI), são uma alternativa promissora na remoção de muitos fármacos da água [33]. Em ambos os processos, uma diferença de pressão força a passagem do solvente, no caso a água, por uma membrana, enquanto retém os demais constituintes da mistura. Remoções de até 60% de diclofenaco e naproxeno foram reportadas na literatura, utilizando ambas as configurações, mas não foi possível reter carbamazepina em quantidades apreciáveis [33,34]. Essas taxas de remoção para contaminantes não-iônicos podem ser insuficientes para justificar a utilização de um sistema de membranas no tratamento de água, devido ao custo elevado.

Filtros de carvão ativado em pó são amplamente utilizados em ETAs urbanas para remover odor e sabor, através da adsorção, dada a sua alta área superficial [35]. Já o CAG tem sido estudado na adsorção de FPCPs, com eficácia de 50 a 90% na remoção desses contaminantes, sendo mais eficaz para antibióticos [36,37].

2.3.1 Processos avançados de oxidação (POAs)

POAs referem-se a processos em que os FPCPs passam por reações de oxidação, alteração de grupos funcionais e/ou quebra de anéis aromáticos, eliminando seu efeito sobre a saúde humana. Dessa forma, POAs são adequados para o tratamento de águas, cujo destino final envolve o contato direto com humanos [36,38]. Dentre os POAs, destacam-se a ozonização, o tratamento com peróxido de hidrogênio, a reação de Fenton e a fotocatalise, podendo estes ser assistidos por irradiação UV ou não.

Os POAs baseiam-se principalmente na formação de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$). Esse radical tem um alto potencial de oxidação ($E^0 = + 2,8 \text{ V}$), superior ao de fortes oxidantes como peróxido, permanganato e ozônio, e reage com compostos orgânicos diversos, formando espécies mais simples e/ou CO_2 e H_2O , podendo levar à completa mineralização da matéria orgânica [39–41], de acordo com a Equação (1).



O radical $\text{OH} \cdot$ é praticamente não-seletivo, facilmente formado durante os POAs, altamente reativo e apresenta meia-vida curta (da ordem de 10^{-7} s em meio líquido) [42]. A reatividade frente a compostos orgânicos é maior para compostos insaturados e de maior massa molar e menor estado de oxidação [41]. Nesse tipo de tratamento, a remoção de FPCPs fica usualmente acima de 90% [11].

Os POAs possuem a vantagem de permitirem o tratamento de água de forma rápida, com a conversão de poluentes a H_2O , CO_2 e outras moléculas simples, sem geração de lodos tóxicos, além da remoção de contaminantes em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. A maior desvantagem está no alto custo relacionado a esses métodos, como o preço do ozônio e da energia para operar um sistema de luz UV, por exemplo [43,44]. Dessa forma, a fotocatalise com semicondutores acaba se destacando dos demais POAs, pois permite a utilização da luz solar como fonte energética e a aplicação de fotocatalisadores de baixo custo, como o óxido de zinco (ZnO) e o TiO_2 , que foi empregado no presente trabalho.

2.3.2 Fotocatálise

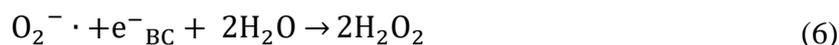
A fotocatalise consiste na quebra (ou formação) de ligações químicas, utilizando um semicondutor como catalisador ativado por radiação eletromagnética. O processo de tratamento de água por fotocatalise se destaca entre os demais por permitir a degradação de poluentes em condições de temperatura e pressão ambientes, sem a necessidade da adição de nenhuma outra substância química no efluente, além do fotocatalisador [45].

A estrutura eletrônica dos semicondutores é a chave para a sua aplicação como fotocatalisador. Diferentemente de um condutor, o semicondutor possui uma banda de

valência (BV) e uma banda de condução (BC) em sua estrutura eletrônica, separadas por uma energia característica de cada material, conhecida como banda de energia proibida ou *bandgap* (Ebg) [46].

Quando um fóton incide sobre a superfície de um semicondutor com energia igual ou maior a sua Ebg, um elétron (e^-_{BC}) é promovido da BV para BC, gerando um buraco (h^+_{BV}) na BV. Esse par elétron/buraco pode se recombinar, liberando a energia absorvida da radiação sob a forma de calor e/ou fótons, ou então migrar para a superfície do material e reagir com aceptores (redução) e doadores (oxidação) de elétrons, respectivamente, que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor. O potencial eletroquímico associado a esse par elétron/buraco corresponde justamente à Ebg do semicondutor [46].

Os buracos gerados na BV, a partir da incidência de um fóton ($h\nu$) em uma partícula semicondutora (PSM), agem como sítios de oxidação e são responsáveis pela formação dos radicais $OH\cdot$, de acordo com as Equações (2), (3) e (4). Existem, ainda, outras rotas de formação de radicais, relacionados aos elétrons da BC, conforme ilustra as Equações (5), (6) e (7). A oxidação da água pelo h^+_{BV} , representada na Equação (3) [45,47], é considerada a etapa limitante do processo.



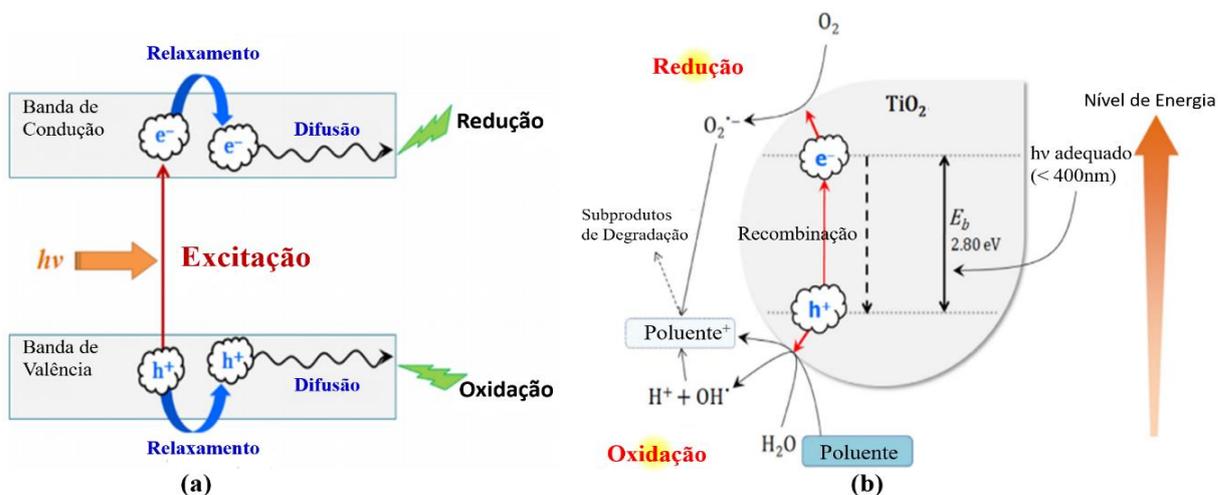
Os radicais gerados dessa forma podem, então, reagir com os compostos orgânicos do meio. Pode ainda ocorrer oxidação direta, isto é, a reação direta entre a matéria orgânica e

o h^+ , e decomposição térmica, visto que a recombinação do par e^-/h^+ gera altas temperaturas superficiais no semiconductor. Esses três mecanismos de degradação de contaminantes podem ser descritos com base nas Equações (8), (9) e (10), onde R é um composto orgânico qualquer [48].



O TiO_2 é um semiconductor inorgânico, com $E_b \approx 3,2$ eV, de grande interesse para fotocatalise. Comparado a outros semicondutores, o TiO_2 é o fotocatalisador mais promissor por apresentar alta atividade catalítica e longa meia-vida do par elétron-buraco (da ordem de 10^{-7} s)[49], além de ser estável, quimicamente inerte e por se tratar de um composto abundante e de baixo custo [46]. A estrutura de bandas e a formação dos radicais $OH \cdot$ para o TiO_2 estão esquematizadas na Figura 3.

Figura 3 – (a) Processo de formação do par elétron/buraco, e (b) formação de radicais na superfície do TiO_2 .



Adaptado de [45]

O potencial de oxidação dos radicais $\text{OH}\cdot$ é de + 2,8 V, o que corresponde a um fóton de aproximadamente 440 nm de comprimento de onda. Dessa forma, para que haja a produção de radicais, a superfície do TiO_2 precisa receber radiação abaixo desse comprimento de onda, isto é, na faixa do UV. Adicionalmente, quanto maior for a E_{bg} do material, maior é o poder oxidativo dos buracos gerados, e maior será a capacidade de degradação de matéria orgânica do fotocatalisador. O TiO_2 , com uma E_{bg} de aproximadamente 3,2 eV (em *bulk*), é um fotocatalisador de alto potencial oxidativo. Ainda, no caso de recombinação do par e^-/h^+ com liberação de calor, fótons na faixa de energia citada acima são, possivelmente, capazes de gerar temperaturas locais superiores a 30.000 °C e conseqüentemente oxidar qualquer espécie orgânica adsorvida. Em função desses dois fatores, o TiO_2 apresenta grande potencial para a completa mineralização de compostos orgânicos [50,51].

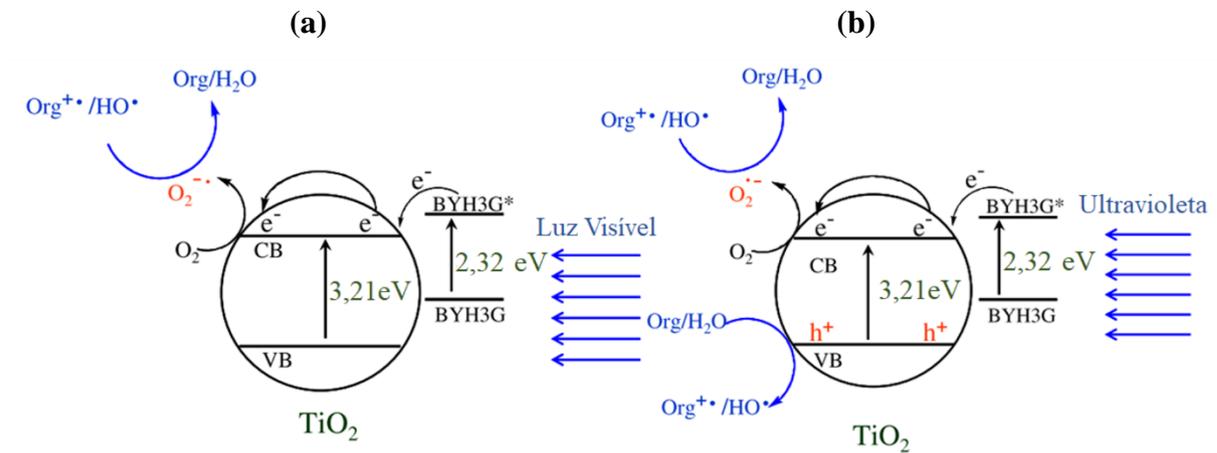
Devido à alta energia de E_{bg} do TiO_2 , apenas radiação UV é absorvida de forma a gerar pares e^-/h^+ e, conseqüentemente, o radical $\text{OH}\cdot$. Como a radiação UV corresponde a apenas 4% da radiação solar, enquanto a luz visível corresponde a 50%, a inabilidade de utilizar luz visível consiste em uma das principais limitações do TiO_2 como fotocatalisador [46].

A fotossensibilização utilizando corantes, semicondutores de banda estreita, íons e nanopartículas metálicas, ou outros semicondutores em combinação com o TiO_2 , é uma das principais formas de aumentar a abrangência da absorção eletromagnética desse material para a região do visível.

Sob iluminação por luz visível, o corante é excitado e injeta elétrons na BC do semicondutor no qual está ancorado, onde se iniciam as reações fotocatalíticas que promovem a produção dos radicais superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Esse radical reage prontamente com íons hidrônio (H_3O^+) do meio aquoso para formar peróxido de hidrogênio que, por sua vez, formam radicais $\text{OH}\cdot$, de acordo com as Equações (5), (6) e (7) [46,52]. Esse processo encontra-se ilustrado na

Figura 4.

Figura 4 – Esquemática do processo de degradação fotocatalítica, a partir do TiO_2 sensibilizado com corantes sob (a) luz visível e (b) luz UV.



Adaptado de [52]

A dopagem com metais de transição (M/M^{n+}) também pode estender o espectro de absorção do TiO_2 através da formação de novos níveis de energia dentro da estrutura do fotocatalisador, de acordo com as Equações (10) e (11). No mais, a transferência de elétrons e/ou buracos entre o TiO_2 e metais de transição, através de junções ôhmicas, reduz a recombinação de cargas, por meio do seu aprisionamento. O aprisionamento de elétrons e buracos pode ser representado pelas Equações (13) e (14), respectivamente [46,53,54].



Para que ocorra a transferência de elétrons entre o fotocatalisador e o metal, a energia do nível $Mn^+/M^{(n-1)^+}$ deve ser mais negativo que a BC do TiO_2 , enquanto que para a transferência de buracos, o nível $Mn^+/M^{(n+1)^+}$ deve ser mais positivo que a BV do TiO_2 . Poucos metais têm os níveis de energia apropriados para o aprisionamento de ambos os carregadores de carga, entre eles o cobre. Dessa forma, a combinação do TiO_2 com o cobre mostrou-se uma estratégia eficaz para a otimização da sua atividade fotocatalítica [46,53,54].

Nesse contexto, buscou-se melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 , combinando-o com o cobre e também com um corante semissintético. Visando à obtenção de materiais menos nocivos ao meio ambiente, o corante utilizado foi a clorofilina cúprica (CHLN), derivada da clorofila natural, uma vez que é atóxica e proveniente de fontes naturais [55].

Catalisadores à base de TiO_2 sob irradiação solar são eficazes na remoção completa ou quase completa (acima de 80%) de diversos fármacos, como IBU, diclofenaco, paracetamol, triclosan e carbamazepam, sem outros pré-tratamentos [56]. A remoção do IBU utilizando uma suspensão de TiO_2 foi estudada mais profundamente por Choina *et al.* (2013), que identificaram os principais produtos de degradação e analisaram a cinética de reação para diferentes concentrações de catalisador, fármaco e valores de pH. Os produtos da degradação do IBU, utilizando o TiO_2 como fotocatalisador, encontram-se na Figura 5 [57].

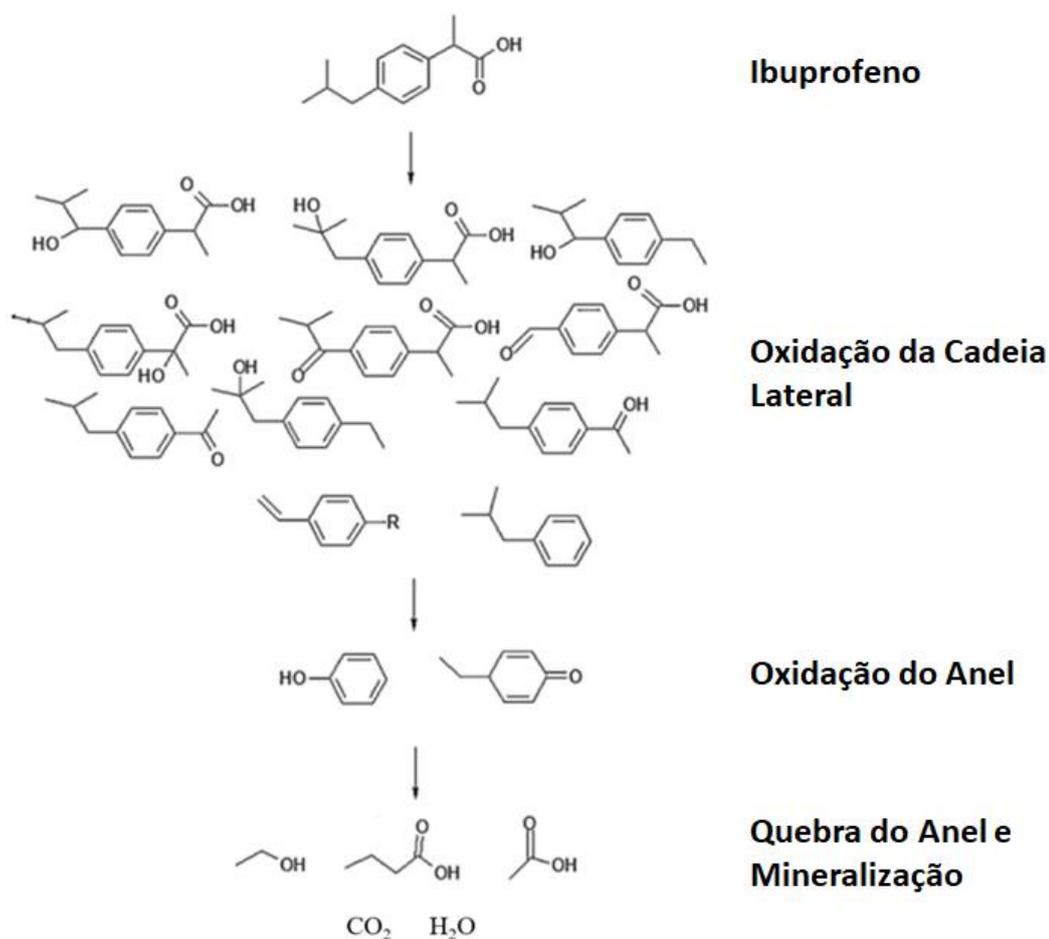
Outros trabalhos recentes também reportaram a degradação do IBU utilizando catalisadores de TiO_2 dopados com diferentes substâncias e de diferentes morfologias, atingindo taxas de eliminação do fármaco acima de 80% [58–60].

O TiO_2 é usualmente utilizado sob a forma de particulados sub-micrométricos ou nanométricos, devido à maior área superficial e conseqüente maior atividade fotocatalítica, uma vez que se trata de um fenômeno de superfície. Para partículas nanométricas, efeitos de confinamento quântico causam ainda o aumento da Ebg do TiO_2 para até 3,8 eV, aumentando assim o potencial de oxidação dos h^+ [61,62]. Contudo, o tamanho diminuto das partículas

dificulta a recuperação do fotocatalisador, requerendo mais operações unitárias, como floculação e ultracentrifugação, por exemplo. Sua introdução no meio ambiente também é problemática, devido à nanotoxicidade, responsável pela degeneração de macromoléculas e pela redução da microbiota do ecossistema. O mecanismo por trás desses danos envolve radicais oxidantes gerados pelo nano-TiO₂, que causam perturbações nos ciclos redox e mitocondriais dos micro-organismos [13,14].

Dessa forma, a imobilização de fotocatalisadores em filmes finos seja talvez uma das abordagens mais eficazes para minimizar essas desvantagens. Filmes finos mantêm as propriedades superficiais dos nanomateriais, ao mesmo tempo em que evitam a lixiviação indesejada, facilitando a sua posterior recuperação [15].

Figura 5 – Produtos de degradação do IBU formados durante a fotocatalise com TiO₂.



Adaptado de [57]

2.4 FILMES FINOS

Filme é o termo que se aplica à matéria condensada restrita a duas dimensões, disposta em camadas inseridas em uma superfície. A espessura dos filmes finos pode ser nanométrica (0,1–100 nm), micrométrica (0,1–100 μm) ou milimétrica (0,1–100 mm) [63].

Filmes finos são de grande interesse para aplicações catalíticas, pois possuem propriedades superficiais excepcionais, como os materiais nanoparticulados, ao mesmo tempo em que permitem a fixação sobre um substrato conveniente que possibilita a sua reutilização, sem a necessidade de processos de separação e evitando lixiviação indesejada para o meio ambiente. No mais, a deposição de filmes permite ainda a formação de diferentes estruturas em nível nanométrico ou micrométrico, que podem aumentar a eficiência dos dispositivos em aplicações específicas, como células fotovoltaicas e diodos emissores de luz [15].

Filmes finos podem ser produzidos por meio de diversas técnicas, tais como sublimação (do inglês, *Chemical Vapor Deposition*), sol-gel, centrifugação, Langmuir-Blodgett (LB) e LbL. Esta última será abordada de forma mais aprofundada na seção abaixo por ser a técnica empregada no presente trabalho [64].

2.4.1 Filmes finos automontados por LbL - *Dip coating*

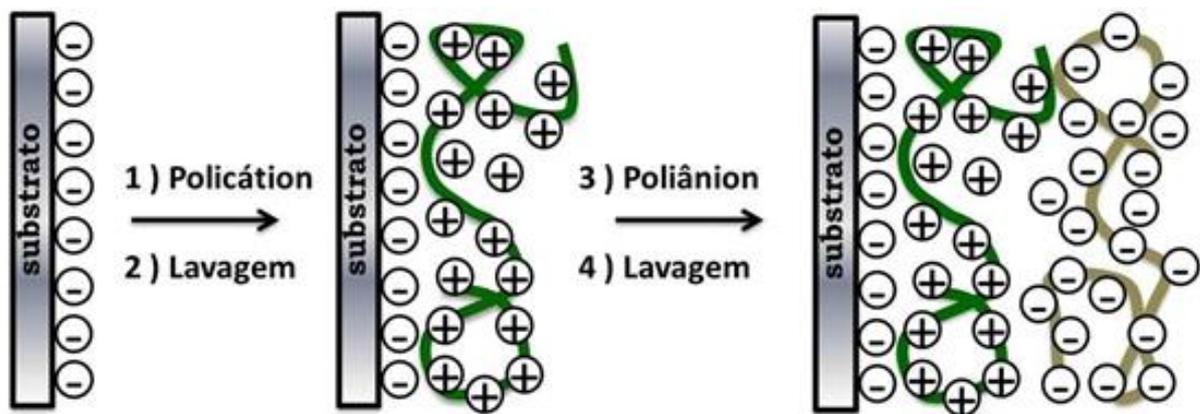
O interesse na técnica LbL para gerar superfícies fotoativas, quando comparada às demais técnicas, está na sua simplicidade e baixo custo, fácil controle de espessura na ordem de nanômetros ou micrômetros e na possibilidade de utilizar uma grande variedade de materiais como precursores, incluindo nanopartículas de óxidos metálicos, polieletrólitos, polímeros conjugados, materiais à base de carbono, surfactantes, entre outros [15].

A técnica de automontagem LbL foi proposta primeiramente no trabalho pioneiro de

Sagiv, em 1980, e reformulada por Decher, em 1991 [65,66]. A técnica recebe o nome de automontagem, pois consiste na adsorção espontânea de camadas nanométricas de materiais alternados sobre substratos sólidos, a partir de suas soluções. O tipo de adsorção e o filme resultante dependem da afinidade do suporte com os materiais, e dos materiais entre si [55, 56].

Na adsorção física, as espécies são adsorvidas por meio de interações químicas secundárias como atração eletrostática, ligações de hidrogênio e interação hidrofóbica [68]. O processo de obtenção de filmes finos a partir de polieletrólitos, isto é, de polímeros ionizáveis, como os que estão representados na Figura 6, é um exemplo de adsorção eletrostática entre polímeros de cargas opostas.

Figura 6 – Automontagem via adsorção eletrostática de polieletrólitos de cargas opostas.



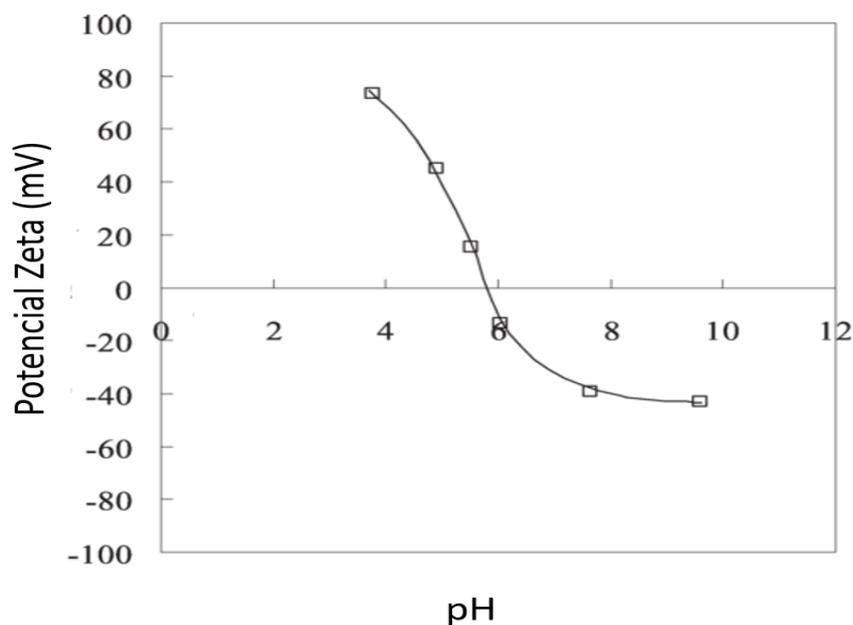
A técnica de *dip coating*, utilizada no contexto da preparação de filmes finos por LbL, consiste em mergulhar um substrato sólido em soluções com determinado polieletrólito (polications ou poliânions) por um período de tempo relativamente curto. Em seguida, o substrato passa por uma lavagem com o objetivo de remover moléculas que não foram adsorvidas [67]. Dessa forma, um substrato sólido carregado, por exemplo, negativamente (como o vidro), é imerso em uma solução catiônica, para formar uma camada do policação.

Após a lavagem, o sistema substrato-monocamada é novamente imerso em solução contendo um polieletrólito com carga oposta, o que permite a formação da segunda camada. Ao final desse procedimento, é obtida a primeira bicamada. Repetindo-se o procedimento, pode-se obter o número de camadas desejadas [67,69].

De maneira análoga a esse processo, outros materiais carregados podem ser automontados, obedecendo aos mesmos princípios, como nanopartículas inorgânicas, utilizando-se suspensões coloidais de partículas de cargas superficiais opostas, como demonstrado por Lee *et al.* (2007). Nanopartículas de TiO_2 , por exemplo, adquirem carga superficial positiva quando em pH ácido [70].

Dessa forma, o potencial zeta (PZ) das nanopartículas, que constitui uma medida da carga superficial de partículas sólidas em suspensão, é a principal propriedade a ser considerada nas suspensões utilizadas para deposição. Quanto maior for o PZ da suspensão, melhor é a dispersão das nanopartículas no solvente, e maior a interação com espécies de carga oposta. Por outro lado, o ponto isoelétrico, no qual o PZ é zero, representa o ponto em que não há interação eletrostática entre as partículas. A Figura 7 apresenta a dependência do PZ do TiO_2 com o pH, no qual se observa que o ponto isoelétrico encontra-se em torno de 6,0 e a maior estabilidade da suspensão é obtida em meio ácido, levando aos valores mais elevados de PZ [70,71].

A técnica LbL permite, ainda, a obtenção de filmes finos sobre suportes de qualquer tamanho ou forma, e o ajuste de características físicas e químicas determinantes, como espessura, composição e permeabilidade do filme. Esse controle é feito através do ajuste de parâmetros relacionados às soluções precursoras, como força iônica, concentração, tempo de imersão do substrato e pH [67,68].

Figura 7 – Potencial zeta (PZ) do TiO₂ anatase em função do pH do meio.

Adaptado de [71]

2.4.2 Polieletrólitos

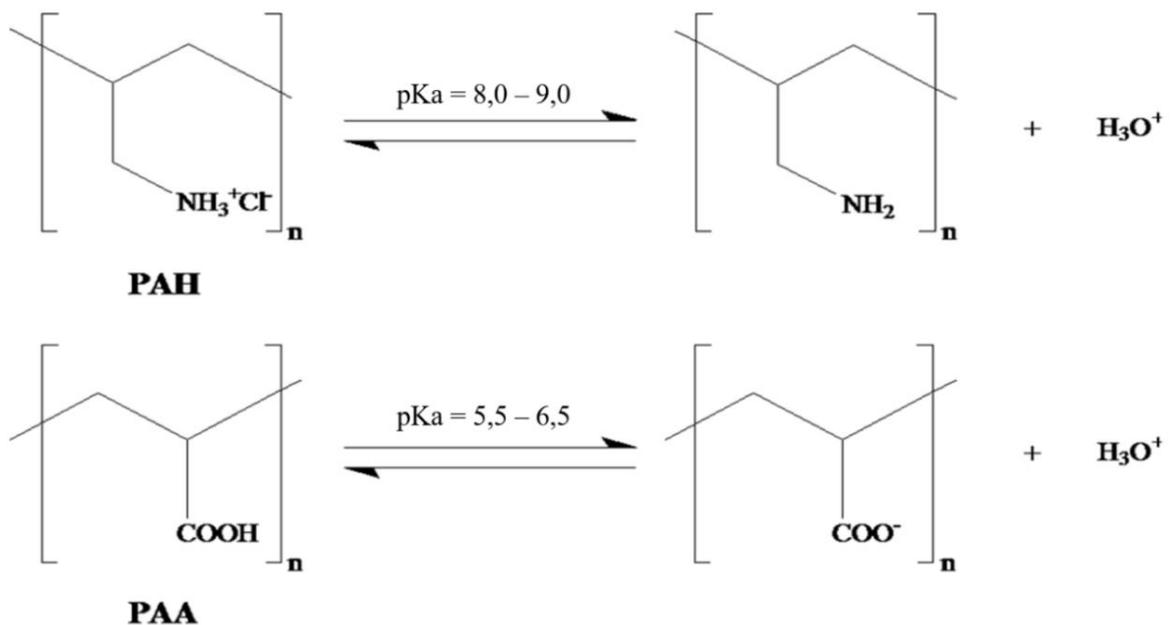
Polieletrólitos formam uma classe de compostos macromoleculares que, quando dissolvidos em um solvente polar, adquirem espontaneamente, um número de cargas elementares, distribuídas ao longo da cadeia carbônica. Os polieletrólitos podem ser classificados como fortes ou fracos. O polieletrólito será considerado uma base ou um ácido forte quando seu grau de ionização não depender do pH da solução, ou seja, sua densidade de carga será sempre alta. Por outro lado, nos polieletrólitos fracos, a densidade de carga depende do pH da solução, devido ao equilíbrio ácido-base que se estabelece com o solvente [72].

A utilização de polieletrólitos fracos na técnica LbL pode produzir sistemas com propriedades interessantes, pois estes sofrem mudanças no seu grau de ionização quando o pH da solução é alterado, resultando em alterações na espessura e rugosidade do filme

automontado. Polieletrólitos com alto grau de ionização possuem conformação linear, devido à repulsão de cargas, resultando em filmes mais finos; por outro lado, quando o grau de ionização é baixo, adquirem conformação enovelada e geram filmes mais espessos e rugosos [72,73].

Os polieletrólitos mais amplamente descritos na literatura são o hidrocloreto de polialilamina (PAH) e o poli(ácido acrílico) (PAA). O PAH é uma polibase fraca e possui um pK_a entre 8,0-9,0, enquanto o PAA um poliácido fraco de pK_a entre 5,5-6,5 [72]. A ionização de ambos os polieletrólitos em meio aquoso está representada na Figura 8.

Figura 8 – Ionização dos polieletrólitos PAA e PAH em meio aquoso.



Embora o efeito do pH sobre a ionização e a espessura da bicamada seja conhecido, o efeito da incorporação de outros componentes e a interação entre as variáveis de formação de nanocompósitos por LbL (concentrações e pH das soluções precursoras) foram avaliados somente em situações pontuais, e não sobre faixas pré-determinadas de valores para essas variáveis. Para a obtenção dessas relações e a otimização de processos, a metodologia de

superfície de resposta (MSR) e o planejamento experimental (DOE) são ferramentas úteis e ainda pouco utilizadas na área de caracterização de materiais.

2.5 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MRS) E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (DOE)

A maioria dos trabalhos inerentes à fotocatalise avalia os parâmetros do processo, como cinética, isolando-se cada fator que atua sobre ele de forma independente. Contudo, raramente, esses fatores são independentes. O método fator-por-fator, portanto, acaba sendo uma ferramenta inadequada para a otimização dos parâmetros do processo e dispendiosa em termos de tempo e recursos, pela alta quantidade de experimentos requerida [74].

Atualmente, há um crescente reconhecimento de que a abordagem fator-por-fator deva ser substituída por métodos quimiométricos, como a metodologia de superfície de resposta (MRS), baseada em planejamento experimental (DOE). Essas abordagens são mais eficazes, pois consideram interações entre diferentes variáveis do processo e determinam de forma mais precisa a combinação de variáveis que resultam no ponto ótimo (PO) de operação com o menor número possível de experimentos [75,76].

O primeiro passo no desenvolvimento de uma aplicação, trabalho experimental ou pesquisa é, de forma geral, a definição do problema, incluindo as etapas críticas, os materiais precursores e os equipamentos. A partir desse escopo, definem-se as melhores variáveis respostas a partir das quais o processo será acompanhado, de forma a minimizar os erros experimentais. No caso da fotocatalise, essa variável pode ser percentual de degradação, descolorização ou grau de mineralização [74].

Já as variáveis dependentes são diversas: concentração dos componentes das misturas, pH, temperatura, pressão, tempo de reação, entre outros. Dessa forma, é difícil

inferir que variáveis exercem efeitos significativos sobre a variável resposta (degradação de contaminantes, no caso deste trabalho).

Planejamentos de triagem (*screening*) são planejamentos fracionados, isto é, com número reduzido de experimentos, e adequados para identificar as variáveis que exercem efeito significativo sobre o processo. Dentre os planejamentos de triagem, destacam-se os planejamentos fatoriais fracionados de dois níveis, denominados 2^{k-p} , onde k é número de fatores e p é o nível de fracionamento do planejamento.

Em um planejamento fatorial completo (2^k), dois níveis de cada fator a ser testado, um baixo (-1) e um alto (+1), são variados ao mesmo tempo. Em um planejamento fracionado 2^{k-p} , para $p=1$, apenas metade dos experimentos referentes ao planejamento fatorial completo serão realizados; para $p=2$, um quarto dos experimentos; e assim por diante. Dessa forma, é possível identificar as principais variáveis do processo com um número reduzido de experimentos [74,77].

Os planejamentos 2^k presumem modelos lineares e permitem que a curvatura seja estimada pela adição de pontos centrais. Caso a curvatura seja não-significativa, isto indica que a região escolhida não se encontra próxima do PO e pode-se utilizar o método do gradiente de subida mais íngreme para encontrar a região adequada. Nesse método, pontos experimentais adicionais são feitos ao longo da linha de máxima variação na variável resposta até que se encontre uma concavidade no gráfico, o que implica na identificação de um máximo (local ou global) na superfície de resposta, idealmente o PO.

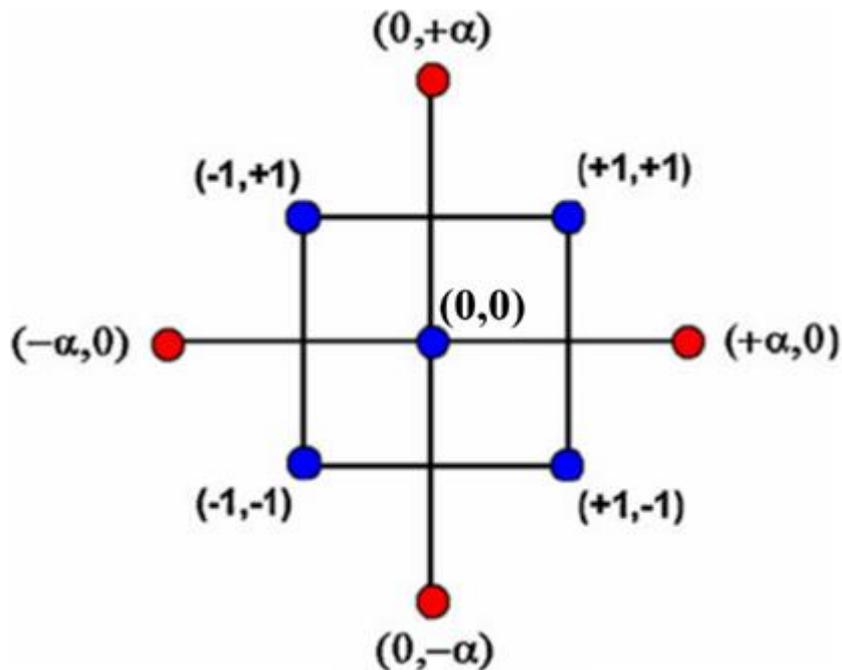
Tendo-se identificado as variáveis significativas do processo e a região aproximada do PO, deve-se então escolher um DOE apropriado, isto é, que pontos experimentais serão testados para se obter a superfície de resposta do processo em questão. No contexto da fotocatalise, destacam-se o planejamento fatorial completo de 3 níveis (3^k) e o planejamento composto central (PCC) [74].

No planejamento 3^k , os fatores são avaliados em três níveis: baixo (-1), médio (0) e alto (+1). Isso permite o ajuste de modelos quadráticos aos dados experimentais. Contudo, esse planejamento possui a desvantagem de necessitar de um alto número de experimentos, sendo mais indicado para planejamentos com poucos fatores [74,77].

O PCC também permite o ajuste de modelos quadráticos, mas utiliza cinco níveis para cada variável dependente, permitindo assim avaliar uma faixa mais ampla de valores. A esquematização de um PCC com dois fatores encontra-se na Figura 9, onde cada ponto representa um experimento e o nível de cada fator para cada experimento está separado por vírgula.

Os fatores são avaliados nos níveis baixo (-1) e alto (+1), além de dois níveis axiais ($-\alpha$) e $(+\alpha)$, e os pontos centrais (0), sendo estes últimos utilizados para se determinar o erro experimental. Os pontos α correspondem à variação escolhida entre os níveis alto e baixo, multiplicados pela raiz quadrada do número de fatores [74,77].

Figura 9 – Esquematização dos pontos experimentais de um PCC com dois fatores.



3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SUBSTRATOS

Dois tipos de substratos foram utilizados para a deposição das multicamadas, de acordo com o tipo de caracterização a ser posteriormente realizada com o filme fino. Os substratos utilizados foram: (i) lâminas de vidro (VWR International) e (ii) pastilhas de silício (Ted Pella Inc). Os substratos de vidro foram individualmente lavados com detergente neutro, seguido de banhos em ultrassom (Ultra Cleaner 1400A – Unique), com Extran neutro 10% (v/v) por 10 min, solução de hidróxido de sódio (NaOH) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ por 5 min, e finalmente solução de acetona:etanol (1:1 v/v) por 10 min. A limpeza das pastilhas de silício foi realizada em banhos de ultrassom, utilizando primeiramente Extran neutro 10% (v/v) por 10 min, e então a solução de acetona:etanol (1:1 v/v) por 10 min. Entre cada etapa de lavagem, os substratos foram enxaguados abundantemente com água deionizada.

3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes de grau analítico utilizados nesse trabalho foram: PAH ($M_w = 15.000 \text{ g mol}^{-1}$, 98%, Sigma-Aldrich), PAA ($M_w = 345.000 \text{ g mol}^{-1}$, 25% m/v em água, Polysciences), TiO₂ P25 (Aeroxide®, 99,5%, Sigma-Aldrich), IBU na forma sódica (98%, Sigma-Aldrich), paracetamol (98%, Sigma-Aldrich), CHLN (fornecido pela Benemérita Universidad Autónoma de Puebla), sulfato de cobre (II) pentaidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, 99,9%, Sigma-Aldrich), citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 98%, Sigma-Aldrich), ácido clorídrico (HCl, 37%, Sigma-Aldrich) e hidróxido de sódio (NaOH, 99,9%, Sigma-Aldrich).

As soluções foram preparadas com água deionizada ultrapura (resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), obtida a partir de um equipamento Millipore Direct-Q3 UV. O pH das soluções

de polieletrólitos e TiO_2 foi ajustado com soluções de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

3.3 DEPOSIÇÃO DAS MULTICAMADAS

Os filmes finos automontados (FFAs) foram preparados por *dip coating* no equipamento Stracto Sequence VI - Nanostrata, dispositivo automatizado e controlado por software, utilizando o procedimento adaptado de Faria *et al.* [69].

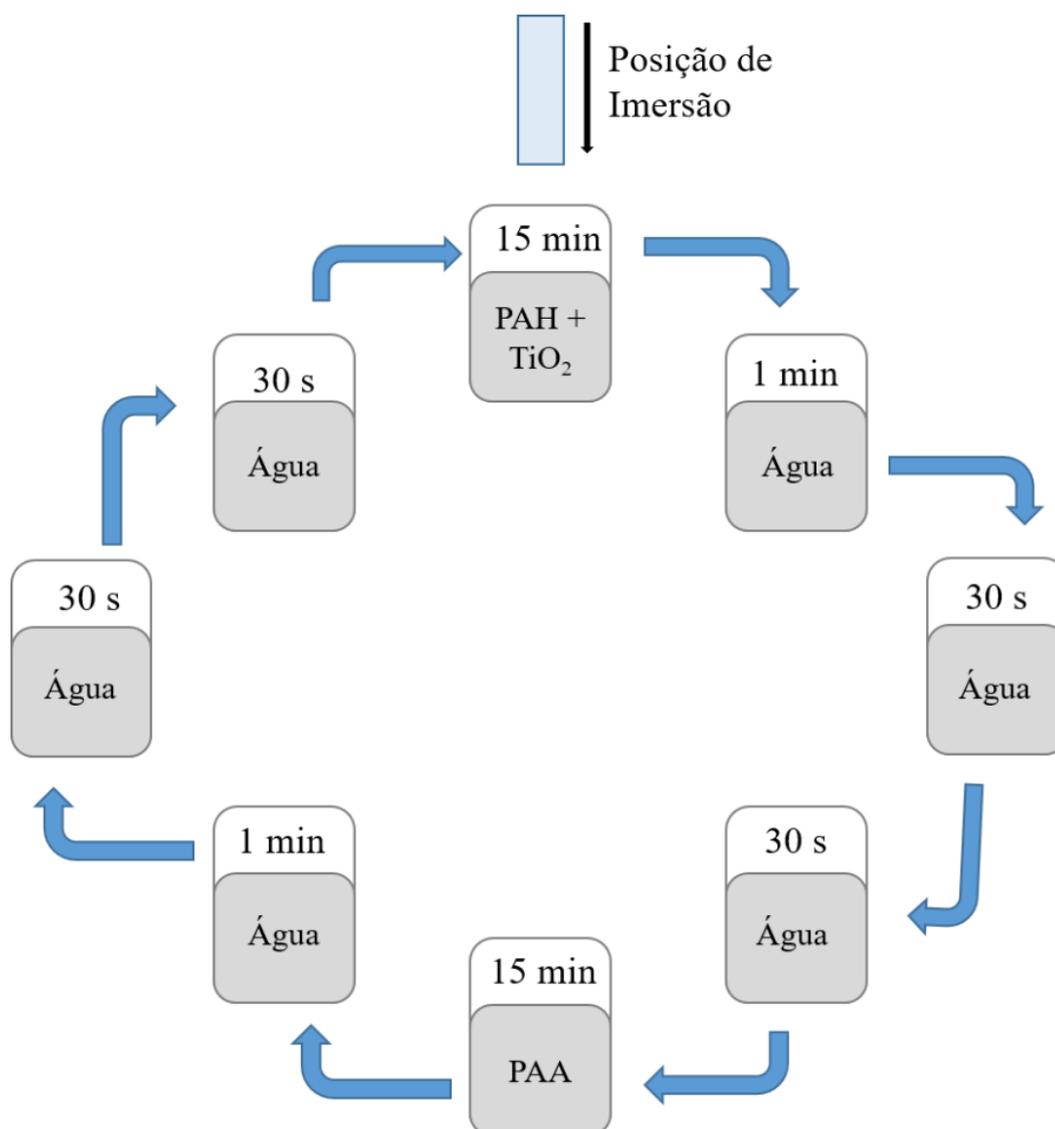
Nesse equipamento, os substratos foram inicialmente imersos em uma solução aquosa catiônica, preparada com PAH e TiO_2 , por 15 min. Em seguida, foram retirados da solução e imersos em água deionizada, uma vez por 1 min e outras duas vezes por 30 s. O objetivo das etapas de imersão em água é efetuar o enxágue dos FFAs e eliminar o excesso de material não adsorvido sobre o substrato. Na sequência, utilizando o mesmo processo de deposição e enxágue, foi realizada a imersão dos substratos em uma solução aquosa aniônica, composta de PAA, utilizando os mesmos tempos de imersão e lavagem. Esse procedimento, cujo fluxograma encontra-se representado na Figura 10, foi repetido sequencialmente até a deposição de 81 camadas, com o intuito de garantir a máxima deposição de material e cobertura do substrato. Ao final do processo, FFAs com área de $5,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$ foram depositados sobre os substratos de vidro.

Em seguida foi realizado um DOE de triagem, utilizando um planejamento fatorial fracionado 2^{k-2} com cinco fatores: (i) pH da solução catiônica, (ii) concentração de PAH, (iii) concentração de TiO_2 , (iv) pH da solução aniônica e (v) concentração de PAA. Aqui, a atividade fotocatalítica foi avaliada como variável resposta para a determinação dos fatores significativos.

Posteriormente, utilizou-se o método do gradiente de subida mais íngreme para aproximar-se do PO e, por fim, um PCC foi realizado próximo a esse ponto. Sabendo que

FFAs de PAA/PAH/TiO₂ apresentam melhor incorporação de fotocatalisador em baixos valores de pH [78], o presente trabalho focou-se na varredura da faixa de pH ácido.

Figura 10 – Procedimento experimental utilizado na preparação dos FFAs.



Os resultados obtidos para os experimentos desses planejamentos foram avaliados por análise de variância (ANOVA), realizada com base no teste F-Fisher, relacionando as médias quadráticas calculadas para cada fator e interações com a média quadrática dos resíduos. Os fatores significativos foram determinados através do valor p , com nível de significância igual a 10%, isto é, com valor de $p \leq 0,1$. A ANOVA, assim como as superfícies

de resposta e o ajuste dos modelos matemáticos foram obtidos com o auxílio do software Statistica 64. O valor usual de 0,05 para o teste p foi ampliado para 0,1 em vista do erro relativamente alto do método de quantificação.

3.4 FOTOSSENSIBILIZAÇÃO DOS FILMES FINOS AUTOMONTADOS

Após a definição do PO, os FFAs foram sensibilizados com CHLN, um corante semissintético de origem natural derivado da clorofila, e com cobre. A sensibilização por CHLN foi realizada pela imersão dos FFAs em uma solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ durante 4 h, seguido pela imersão em água deionizada ultrapura (resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) por 1 min para remoção do excesso de corante. A incorporação de cobre foi feita pela imersão dos FFAs em solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, ambos a $0,122 \text{ mmol L}^{-1}$, e irradiação com fonte de radiação UV (254 nm, 6 W) durante 24 h para realizar a fotorredução, finalizando também com lavagem de 1 min para remover material não aderido.

3.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO UV

Os espectros UV das soluções padrão e irradiadas de IBU foram registrados em um espectrofotômetro modelo EVOLUTION 60 da Thermo Scientific, na faixa de 200 a 300 nm. A curva de calibração para a quantificação do fármaco foi igualmente construída com o auxílio dessa técnica no intervalo de concentração de 2,0 a $20,0 \text{ mg L}^{-1}$, utilizando água deionizada como solvente.

3.6 DETERMINAÇÃO DO pK_A DOS POLIELETRÓLITOS

A determinação dos $pKas$ dos dois polieletrólitos foi realizada por meio da técnica de titulação potenciométrica, utilizando uma solução padrão de NaOH 0,03 mol L⁻¹. A adição de incrementos sequenciais de 0,2 mL dessa solução básica foi realizada com o auxílio de uma bureta, e o monitoramento da variação de pH do meio com um pHmetro Digimed DM-23.

O pKa foi definido pela equação de Henderson–Hasselbalch (Equação 15), no ponto em que a curva intercepta o eixo das ordenadas, visto que nessa condição $pH = pKa$ [79].

$$pH = pKa + \log \left(\frac{V_{ad}}{V_{eq} - V_{ad}} \right) \quad (15)$$

onde,

V_{ad} = volume de base adicionado (em mL).

V_{eq} = volume no ponto de equivalência (em mL).

3.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada nesse trabalho para determinar as fases cristalinas do TiO₂ P25 e estimar o tamanho do seu cristalito por meio da equação de Scherrer [80]. Para tanto, utilizou-se um difratômetro de raios X modelo SHIMADZU XRD-6000, com radiação de Cu-K α ($\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$), em uma faixa de varredura de $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, com passo angular de $0,05^\circ$ e tempo de aquisição de 10 s por passo. O refinamento de Rietveld e a quantificação das fases cristalinas foram realizados com auxílio do software Match!

3.8 ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS)

O tamanho das partículas de TiO₂ em uma suspensão aquosa de PAH 0,005 mol L⁻¹ foi avaliado pela técnica de DLS (do inglês, *Dynamic Light Scattering*) em um equipamento NANO-flex® 180° da marca Particle Metrix. A análise foi realizada no Laboratório de

Polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul.

3.9 APLICAÇÃO DO DISPOSITIVO FOTOCATALÍTICO

A fotodegradação do IBU foi acompanhada por espectroscopia de absorção molecular na região do UV, utilizando o comprimento de onda de máxima absorção (λ_{\max}) do fármaco em 222 nm [57]. O tempo de irradiação foi fixado inicialmente em 150 min para avaliar o desempenho do melhor FFA, sendo posteriormente ampliado para 180 min com o objetivo de avaliar a cinética de fotodegradação.

A fotodegradação do IBU foi realizada em um reator fotoquímico de quartzo aberto, utilizando 12,5 mL de uma solução de IBU na forma sódica na concentração de 20,0 mg L⁻¹. Os FFAs depositados sobre os substratos de vidro foram fixados no interior do reator, visando garantir a máxima imersão da área do filme (4,0 cm × 2,5 cm) na solução.

Como fonte de energia foi utilizado um sistema de iluminação CERMAX Xenon (Xe) PE300BFA, sob corrente de 15 A e energia radiante de 40 W (UV ~ 2,0 W, visível ~ 15,6 W e infravermelho ~ 22,4 W). O espectro de emissão dessa lâmpada encontra-se na Figura 11.

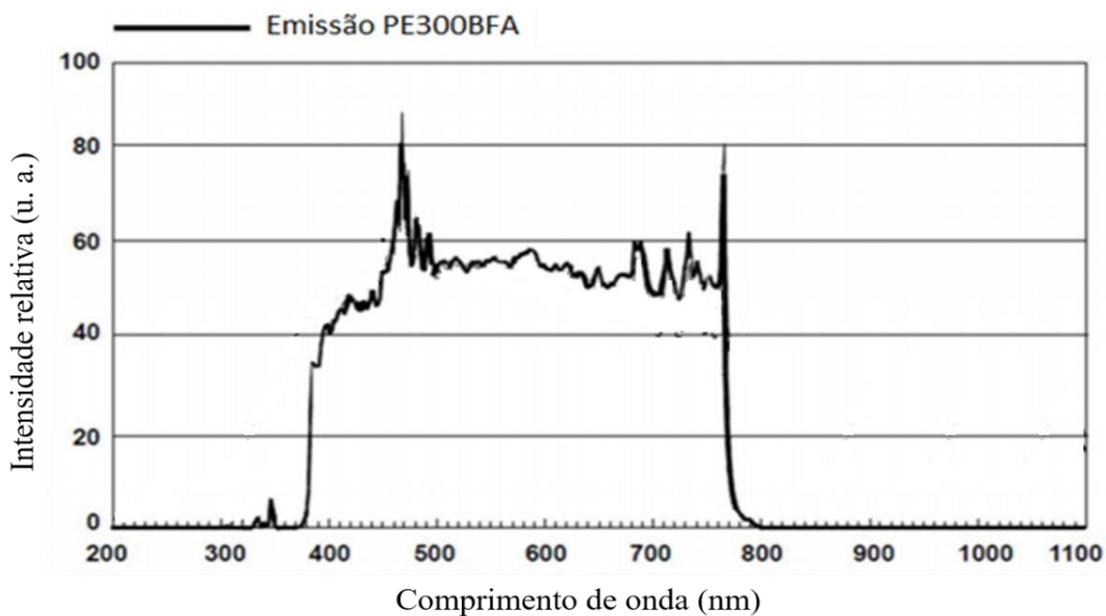
Levando-se em consideração as porções visível e UV do espectro e uma área de irradiação projetada de 50 cm², a incidência energética total foi de aproximadamente 350 mW/cm².

A irradiação da solução de IBU foi efetuada à temperatura controlada de 25,0 °C ($\pm 0,5$ °C), com a utilização de um banho termostaticado de água, e sob agitação magnética constante de 180 rpm. Ar atmosférico foi borbulhado na solução com vazão de 1,0 L min⁻¹, durante todo o experimento, com o intuito de manter a concentração de O₂ dissolvido constante.

Este mesmo experimento foi realizado com uma solução de paracetamol a

10,0 mg L⁻¹ para avaliar a atividade dos FFAs frente a fármacos com diferentes grupos funcionais (grupo amida, no caso do paracetamol).

Figura 11 – Espectro de emissão da lâmpada CERMAX Xenon (Xe) PE300BFA.



O sistema utilizado para a fotocatalise está ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Sistema de ensaios fotocatalíticos utilizado para a degradação do IBU.



3.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG)

A morfologia e a espessura dos FFAs foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) (do inglês, *Field Emission Gun*). Para essa caracterização, os FFAs foram previamente depositados sobre pastilhas de silício e recobertos com um filme condutor de ouro durante 5 min. Em seguida, efetuou-se a fratura criogênica do filme/substrato em N₂ líquido. As imagens foram então obtidas em um microscópio da marca Tescan, modelo Mira 3, utilizando-se uma tensão de aceleração de aproximadamente 20 kV, no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS.

3.11 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A área superficial, a rugosidade e a topografia dos FFAs foram avaliadas por medidas de AFM (do inglês, *Atomic Force Microscopy*), em um equipamento SPM-9700 da marca Shimadzu, em uma área de 35 μm × 35 μm, utilizando uma ponteira de silício Tap190AL-G, com frequência de 190 kHz, em modo de contato intermitente. Os dados obtidos foram processados com o auxílio do software Gwyddion.

3.12 ESPECTROSCOPIA POR RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

A técnica de RBS (do inglês, *Rutherford Backscattering Spectrometry*) foi utilizada para avaliar a composição dos filmes, principalmente no que se refere à quantidade de TiO₂ incorporado. As medidas foram realizadas em um acelerador de íons tipo Tandem de 3,0 MeV, utilizando um feixe monoenergético de He⁺ de 2,0 MeV e um ângulo de detecção de 165°. As simulações dos espectros de RBS foram realizadas com o auxílio do software SIMNRA e comparadas com os dados experimentais.

3.13 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os grupos funcionais presentes dos materiais precursores e nos FFAs foram avaliados, a partir dos espectros de FTIR (do inglês, *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*). Os espectros foram registrados em um espectrômetro Perkin-Elmer Spectrum 400, na configuração de reflexão total atenuada (ATR, do inglês, *Attenuated Total Reflection*), com janela de diamante e ângulo de 45°. Os espectros foram obtidos a partir de 32 varreduras ao longo da região entre 4000 e 400 cm⁻¹, com resolução nominal de 2 cm⁻¹.

3.14 ENSAIO DE VARIAÇÃO DA FREQUÊNCIA DE RESSONÂNCIA (-Δf)

O método de acompanhamento da variação da frequência de ressonância (-Δf) de sensores magnetoelásticos foi realizado de acordo com o trabalho reportado por Beltrami *et al.* (2017) [81], utilizando um analisador de rede da marca Agilent E5061B com uma bobina *pick-up* acoplada. A temperatura foi controlada em 23 °C e o limite de detecção do equipamento foi de 10 Hz.

A técnica foi utilizada para acompanhar a variação de massa do sensor, após o revestimento com FFA e do sistema sensor/FFA durante sua imersão em água, bem como para avaliar a estabilidade e hidratabilidade dos FFAs. A -Δf se relaciona com a massa do sistema de acordo com a Equação (16) [82].

$$-\Delta f = f_{\text{inicial}} \left(\frac{\Delta m}{2m} \right) \quad (16)$$

onde,

f_{inicial} : frequência inicial de ressonância (em Hz);
 m : massa inicial do sensor ou sistema sensor/revestimento (em μg);
 Δm : variação de massa (em μg).

Os sensores Metglass® 2826MB3 (MTG), com composição média

$\text{Fe}_{0,45}\text{Ni}_{0,45}\text{Mo}_{0,07}\text{B}_{0,03}$, foram adquiridos da Metglas® e cortados nas dimensões de $5,0 \times 1,0 \times 0,03$ mm. Os FFAs foram depositados sobre os sensores de maneira análoga às amostras depositadas sobre slides de vidro (Seção 3.3) e, posteriormente, imersos em água deionizada ultrapura (resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) para a coleta de dados [82–84]. Oito sensores foram avaliados para garantir a reprodutibilidade do método.

3.15 ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A análise de espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray* foi realizada em um equipamento Bruker Daltonics micrOTOF-Q II no modo de análise de íons positivos, com diferenças de potencial do capilar e do cone de $+3.500 \text{ V}$ e -500 V , respectivamente, e temperatura de 180°C . A aquisição e o processamento de dados foi realizado com o auxílio do software Compass 1.3. As soluções analisadas foram preparadas de acordo com a descrição apresentada nas Seções 3.2 e 3.9.

3.16 QUANTIFICAÇÃO DE TITÂNIO E COBRE POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-OES)

A quantidade de titânio e cobre lixiviada pelos FFAs durante o ensaio de fotocatalise foi mensurada por meio da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), utilizando o método 3120B do *Standard Methods 22st* (Standard, 2012). O limite de detecção do método é de $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$ para o titânio, e de $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ para o cobre.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

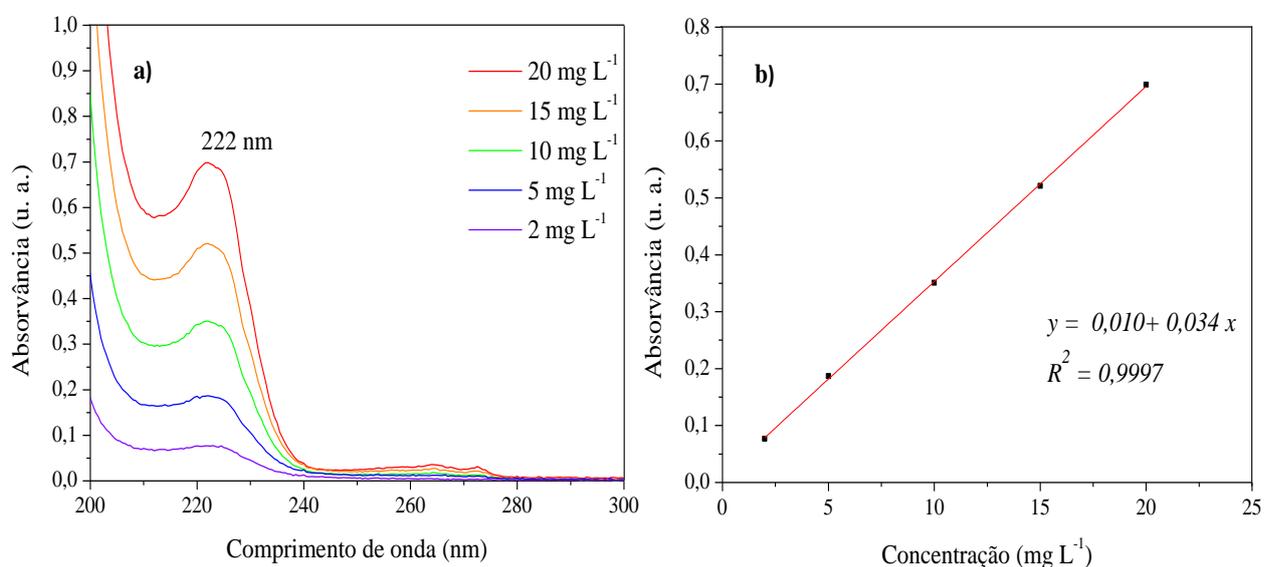
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Na presente seção serão apresentados e discutidos os resultados relativos à caracterização do IBU e das matérias-primas utilizadas na preparação dos FFAs.

4.1.1 Caracterização das soluções de ibuprofeno

Os espectros de absorção do IBU na região do UV, assim como a curva de calibração obtida a partir dessa análise, encontram-se na Figura 13.

Figura 13 – (a) Espectros de absorção na região do UV e (b) curva de calibração do IBU.



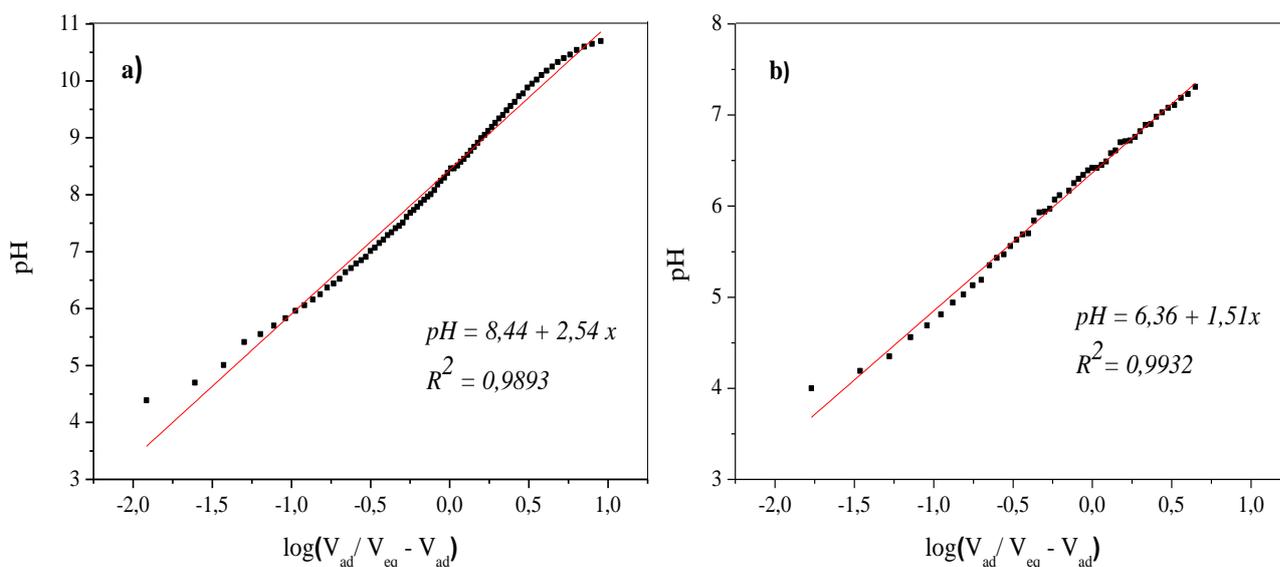
Como pode ser observado, os espectros apresentam um comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) em 222 nm (Figura 13 (a)), o qual foi utilizado para construir uma curva de calibração que permite a quantificação do fármaco em solução, antes e após a

fotodegradação (Figura 13(b)). Essa banda, juntamente com aquelas em torno de 193 e 260 nm, está relacionada ao cromóforo aromático do fármaco. Dessa forma, pode-se inferir que a medida por UV não se refere diretamente à redução da concentração de IBU, mas à degradação do anel benzênico e à formação de moléculas pequenas, tais como ácidos carboxílicos simples e álcoois, como ilustra a Figura 5 [57,85,86]. Esses dados são corroborados pela análise de espectrometria de massas, e serão discutidos na Seção 4.3.8.

4.1.2 Determinação do pK_a dos polieletrólitos

As curvas de titulação obtidas para o PAA e para o PAH encontram-se na Figura 14.

Figura 14 – Determinação do pK_a do (a) PAH e do (b) PAA.



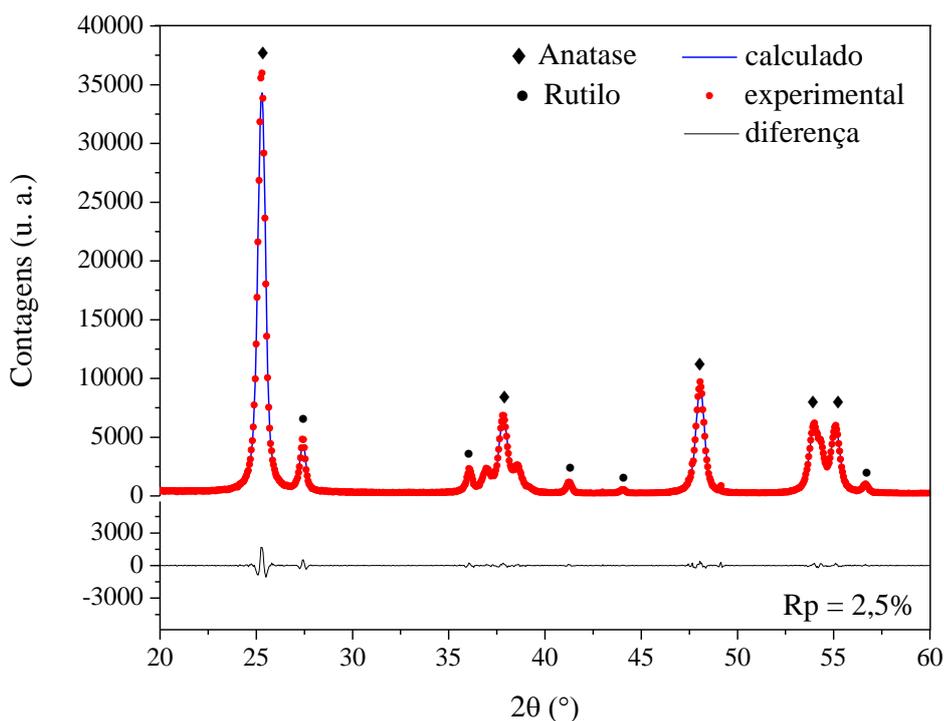
Os valores obtidos para o pK_a do PAH e do PAA foram de 8,44 e 6,36, respectivamente, acordando com os valores reportados por Choi e Rubner (2005), apresentados na Figura 8 [72]. Tais valores representam o valor de pH nos quais os polieletrólitos encontram-se 50% ionizados. Assim, o PAA e o PAH estarão predominantemente protonados quando o pH do meio for menor que 6,36 e 8,44,

respectivamente. Nestas condições o PAA se encontra com baixa e o PAH com alta carga superficial. Esses resultados foram utilizados para definir os limites dos planejamentos experimentais que serão apresentados e discutidos posteriormente.

4.1.3 DRX do TiO₂

Os difratogramas de raios X do TiO₂ P25 (experimental, calculado e resíduo) encontram-se na Figura 15, e representam uma mistura das fases rutilo e anatase, como reportado pelo fornecedor. Efetuando-se o refinamento de Rietveld nos dados experimentais, foi possível quantificar as fases presentes no TiO₂ com o auxílio do software *Match!*, sendo que 89% corresponde à fase anatase e o restante à fase rutilo. Já, o tamanho de cristalito estimado pela equação de Scherrer foi de 25,7 nm para ambas as fases. A contribuição instrumental na largura nos picos foi descontada com o auxílio do software, utilizando um padrão de silício com tamanho de cristalito de 10 μm.

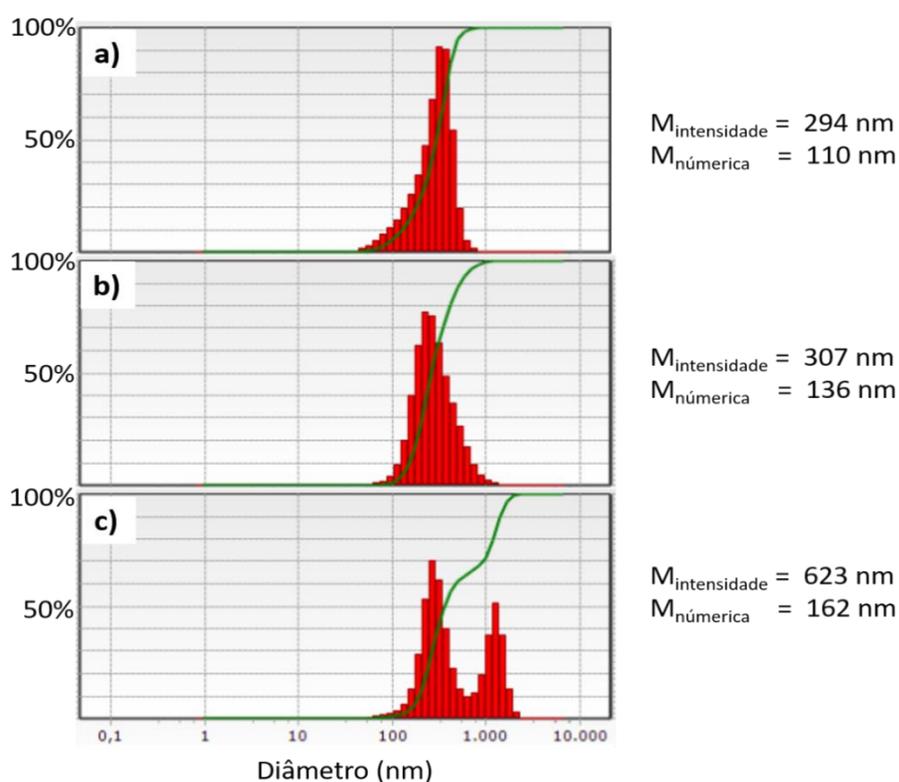
Figura 15 – Difratogramas de raios X calculado (Rietveld), experimental e residual do pó de TiO₂ P25, onde Rp é o resíduo percentual.



4.1.4 Medidas de DLS do TiO₂ na solução catiônica

A técnica de DLS foi utilizada para avaliar o tamanho dos aglomerados de TiO₂ em meio aquoso, em diferentes concentrações. A Figura 16 apresenta a distribuição de tamanhos de partícula e as médias dos tamanhos para concentrações de 1,58; 3,00 e 4,42 g L⁻¹ de fotocatalisador, em pH = 3,5.

Figura 16 – Distribuição de tamanhos de partícula do TiO₂ em soluções com concentrações de (a) 1,58, (b) 3,00 e (c) 4,42 g L⁻¹ em PAH 0,005 mol L⁻¹, onde $M_{numérica}$ é a média numérica e $M_{intensidade}$ é a média ponderada por massa.



Como pode ser constatado, à medida que se aumenta a concentração de TiO₂ na suspensão, as partículas aumentam de tamanho indicando maior aglomeração dos cristalitos nanométricos. Esse efeito ocorre, sobretudo, na amostra (c), na qual se observa uma dispersão bimodal, onde um dos modos em tamanho de partícula é superior ao das outras amostras. Quanto maiores forem as partículas, maior será a tendência de ocorrer decantação e sedimentação do TiO₂, indicando reduzidas estabilidade da suspensão e área superficial.

Embora as distribuições sejam assimétricas e/ou bimodais, ambas as médias apresentam a tendência de aumento com o aumento da concentração, o que torna possível as conclusões obtidas pela análise de DLS.

4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E DETERMINAÇÃO DO PONTO ÓTIMO

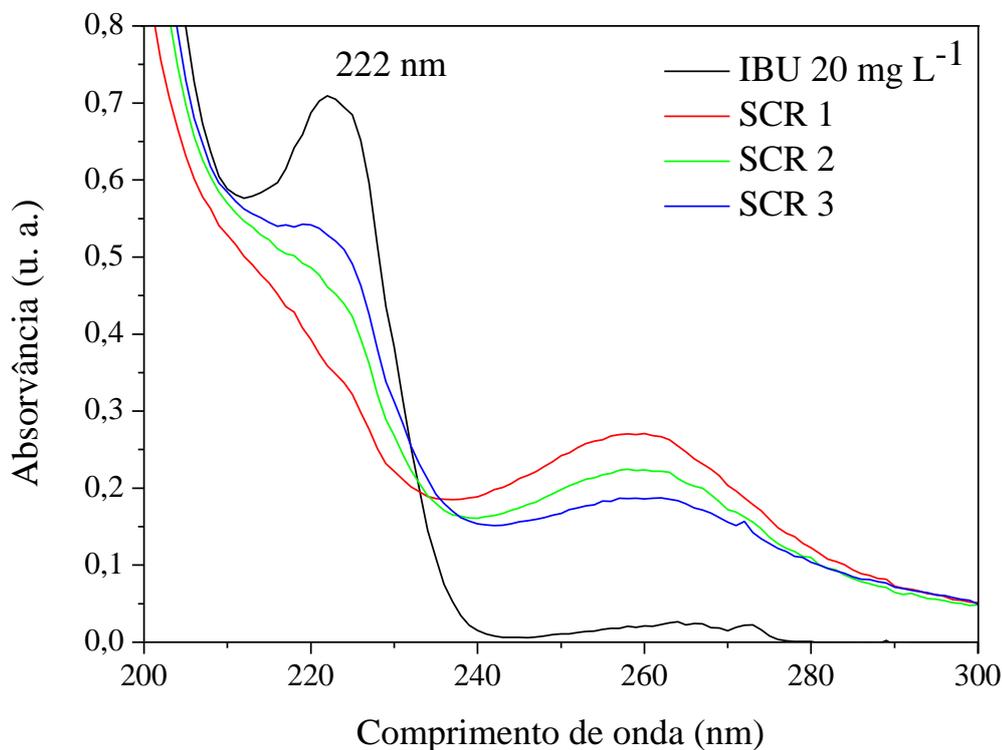
Na presente seção são apresentados os resultados e as discussões referentes aos DOEs realizados, com o intuito de avaliar os parâmetros de deposição dos FFAs e determinar o PO de deposição.

4.2.1 Fotodegradação do ibuprofeno

A fotoatividade dos FFAs foi avaliada em função da diminuição da absorvância de uma solução sintética de IBU na concentração de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$, em 222 nm, após a irradiação do sistema durante 150 min. Onze FFAs, denominados SCR1 a SCR11, foram depositados em diferentes condições, de acordo com o DOE de triagem apresentado na Tabela 2. Para fins ilustrativos, os resultados obtidos após a realização dos ensaios com os FFAs SCR1, SCR2 e SCR3 (de acordo com a Tabela 2) encontram-se na Figura 17.

Em geral, pode-se observar a redução da intensidade da banda em 222 nm com a irradiação da solução de IBU, indicando a sua degradação. Ao mesmo tempo, há o aparecimento de uma banda em torno de 260 nm, cuja intensidade aumenta à medida que a concentração de IBU reduz, o que indica a formação de subprodutos da fotodegradação, conforme o que foi apresentado na Figura 5. Embora a técnica não permita a atribuição de compostos específicos a partir do espectro, a nova banda é coerente com a banda de absorção de compostos fenólicos, isto é, um primeiro estágio de oxidação do anel aromático.

Figura 17 – Resultados da fotodegradação de uma solução de IBU na concentração de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$, após a irradiação com os FFAs SCR1, SCR2 e SCR3 durante 150 min.



4.2.2 Planejamento de triagem

O DOE/triagem foi realizado, levando-se em consideração cinco fatores controláveis do processo de deposição e três pontos centrais. Os intervalos foram definidos, partindo-se de experimentos pontuais já disponíveis na literatura [59,66,67]. O pH foi definido também de forma que ficasse abaixo do ponto isoelétrico do TiO_2 (em torno de 6,0, de acordo com a Figura 7) e acima de 2,3, no qual a interação entre os polieletrólitos fica comprometida, devido à alta protonação do PAA, conforme reportado por Dal'Aqqua (2015) [87]. Dessa forma, em todos os experimentos realizados, o PAH encontra-se predominantemente carregado e com conformação linear, e o PAA predominantemente sem cargas e enovelado, embora o pH ainda influencie as propriedades estruturais dos polímeros no intervalo avaliado, segundo Choi e Rubner (2005) [72]. Os dados do planejamento e a resposta obtida para cada experimento são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Matriz do planejamento experimental de triagem com cinco fatores.

Níveis e fatores			
	Baixo (-1)	Centro (0)	Alto (+1)
pH da solução catiônica	3,5	4,5	5,5
pH da solução aniônica	3,5	4,5	5,5
Concentração de TiO ₂ (g L ⁻¹)	1,0	2,0	3,0
Concentração de PAH (mmol L ⁻¹)	3,75	5,0	6,25
Concentração de PAA (mmol L ⁻¹)	3,75	5,0	6,25

Matriz do planejamento

Experimento	pH da solução catiônica	pH da solução aniônica	TiO ₂	PAH	PAA	Fotodegradação (%)
SCR 1	-1	-1	+1	+1	-1	49,4
SCR 2	+1	-1	+1	-1	+1	34,9
SCR 3	+1	-1	-1	-1	-1	20,6
SCR 4	+1	+1	+1	+1	+1	36,6
SCR 5	-1	+1	-1	-1	+1	45,3
SCR 6	-1	+1	+1	-1	-1	32,9
SCR 7	-1	-1	-1	+1	+1	26,3
SCR 8	+1	+1	-1	+1	-1	40,9
SCR 9(C)	0	0	0	0	0	34,0
SCR 10(C)	0	0	0	0	0	32,8
SCR 11(C)	0	0	0	0	0	27,4

(C) - ponto central

O percentual de fotodegradação varia de 20,6 a 49,4% para os FFAs depositados em condições diferentes, no tempo de 150 min de irradiação. A ANOVA, referente ao DOE/triagem, encontra-se na Tabela 3. Os fatores estatisticamente significativos, baseando-se em um grau de confiança de 90%, isto é, com $p \leq 0,1$, estão destacados em vermelho.

Tabela 3 - ANOVA do DOE de triagem com cinco fatores.

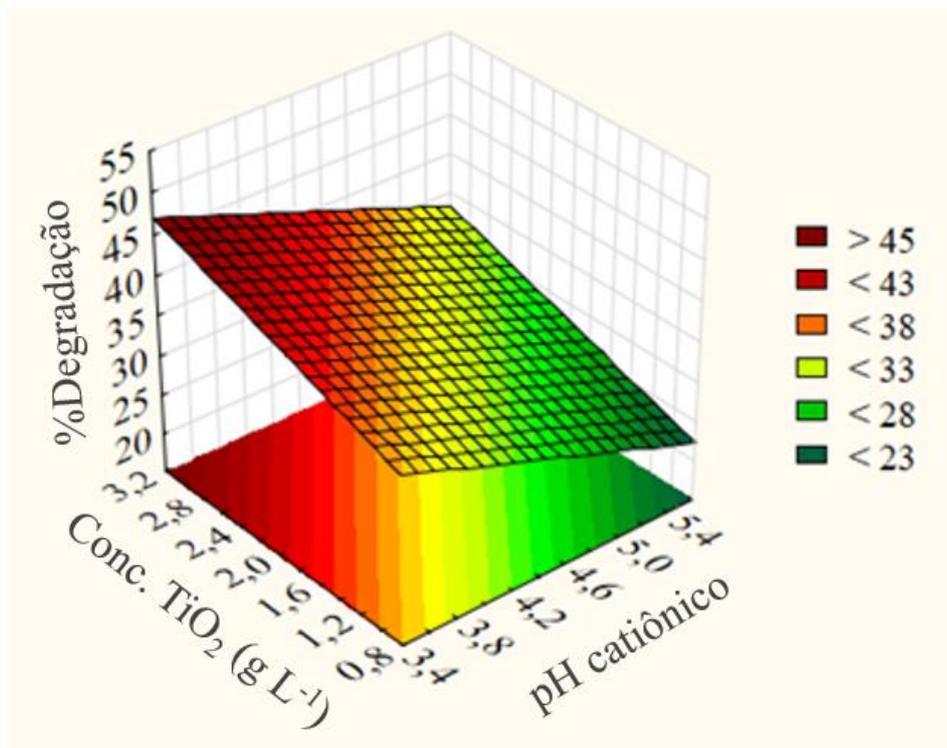
Fator	Efeito	Coefficiente	<i>t</i>	<i>P</i>
Curvatura	-0,089	-0,045	-1,122	0,324
pH da solução catiônica	-0,125	-0,063	-3,017	0,039
pH da solução aniônica	0,028	0,014	0,680	0,534
Concentração de TiO₂	0,092	0,046	2,210	0,092
Concentração de PAH	0,009	0,004	0,211	0,843
Concentração de PAA	0,031	0,015	0,753	0,494

R² = 0,8041 R²_{adj} = 0,5084

Como pode ser observado, as únicas variáveis significativas referentes à atividade fotocatalítica dos FFAs são o pH da solução catiônica e a concentração de TiO₂, que são as variáveis inerentes à solução que contém o fotocatalisador. A superfície de resposta da

degradação do IBU em função do pH da solução catiônica e da concentração de TiO_2 , mantendo-se os demais fatores no ponto central, encontra-se na Figura 18. Quanto maior a concentração e menor o pH, melhor é a atividade fotocatalítica do FFA, uma vez que nessas condições há mais TiO_2 e este se encontra com mais carga superficial na solução formadora de filme, levando à adsorção mais efetiva e conseqüentemente maior concentração de fotocatalisador nos FFAs.

Figura 18 – Superfície de resposta do pH da solução catiônica e da concentração de TiO_2 .



Os resultados estão de acordo com o modelo proposto por Cohen-Stuart, que formula que o fator determinante na deposição de polieletrólitos sobre o substrato é a carga superficial (determinada pelo pH). Segundo o modelo, haverá adsorção até que haja repulsão eletrostática entre o substrato e as macromoléculas carregadas em solução, mesmo que ainda hajam grupos funcionais livres para formar interações [88]. A concentração dos polieletrólitos, embora acelerem a cinética de deposição, não são determinantes no equilíbrio termodinâmico final

para esse tipo de sistema. Outros trabalhos constataram que 80% da camada é depositada em apenas 1 min de imersão [67], bem abaixo dos 15 min de imersão utilizados no presente trabalho, com o intuito explícito de se atingir o equilíbrio, isto é, a máxima deposição de material a cada imersão.

Como a concentração de TiO_2 foi significativa nos experimentos, o equilíbrio dessas nanopartículas nos FFAs não segue o modelo Cohen-Stuart. O equilíbrio estabelecido tem relação com a carga superficial e com a concentração do TiO_2 em suspensão. O TiO_2 apresenta grande afinidade pelos grupos carboxilato (COO^-) [89] e forma também ligações químicas de coordenação entre os orbitais d do titânio na superfície do fotocatalisador com os grupos COO^- do PAA, além da interação eletrostática. Desta forma, o modelo Cohen-Stuart não se aplica nesse caso, pois equilíbrios químicos são afetados pela concentração das espécies envolvidas. Também é necessário ressaltar a própria natureza do fotocatalisador, que são partículas em suspensão, ao contrário dos polieletrólitos, que formam uma mistura homogênea.

A curvatura não-significativa indica ainda que a região de análise é condizente com um modelo matemático linear e se encontra longe do PO. Dessa forma, utilizou-se o método do gradiente de subida mais íngreme para se aproximar desse ponto. Escolheu-se um passo de 0,5 para o pH da solução catiônica e o passo equivalente para a concentração de TiO_2 foi estimado pelos efeitos desses dois fatores de acordo com a Equação (17).

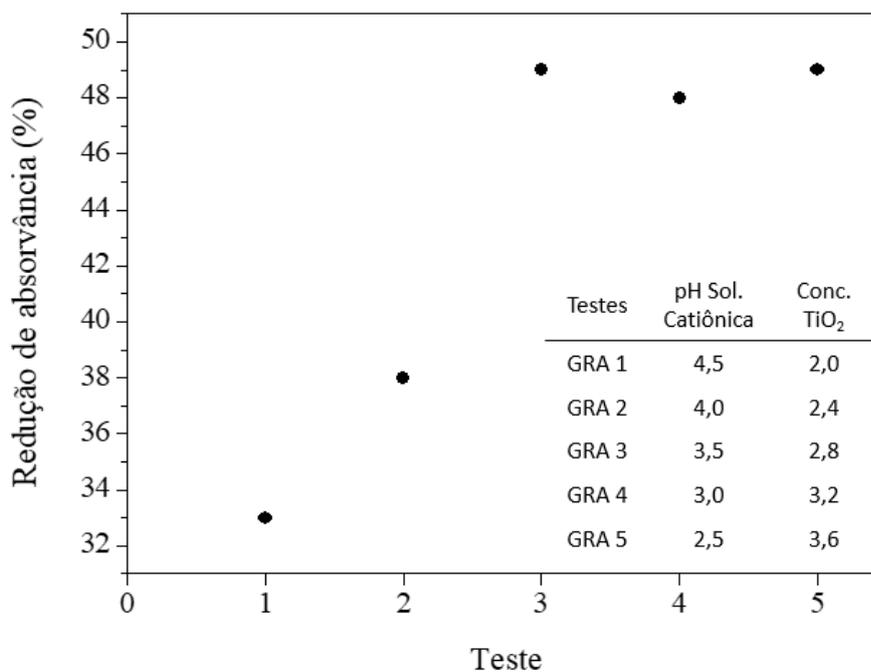
$$\Delta\text{Conc} = \Delta\text{pH} \cdot \frac{\text{EfeitoConc}}{\text{EfeitoPH}} = 0,5 \cdot \frac{0,09}{0,12} = 0,4 \text{ g L}^{-1} \quad (17)$$

Partindo-se do ponto central, cinco experimentos adicionais (GRA 1, GRA 2, GRA 3, GRA 4 e GRA 5) foram realizados com esses intervalos e mantendo-se os demais parâmetros no nível do ponto central, isto é, pH da solução aniônica em 4,5 e concentração de

PAH e PAA em $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Os resultados desses experimentos encontram-se dispostos na Figura 19.

De modo geral, observa-se que há saturação na fotodegradação do IBU, seguindo o caminho de maior gradiente. Assim, à medida que o pH do meio se aproxima de 2,3, no qual as interações entre os polieletrólitos cessam, também há perda de atividade fotocatalítica no filme resultante. A concentração do TiO_2 também não influencia a eficiência do filme acima do valor de $2,8 \text{ g L}^{-1}$, indicando que a suspensão está próxima do seu limite de estabilidade nas concentrações testadas, isto é, a partir desse ponto, os processos de aglomeração e sedimentação das partículas se tornam relevantes e a adição de mais TiO_2 não resulta em maior disponibilidade dessas partículas para interagir com o FFA. Tais aglomerados de maior tamanho foram identificados pela técnica de DLS (Seção 4.1.4). Definiu-se, portanto, o ponto de $\text{pH} = 3,5$ e concentração de $3,0 \text{ g L}^{-1}$ para ser o ponto central do PCC.

Figura 19 – Redução da absorvância dos filmes depositados nas condições definidas pelo método do gradiente de subida mais íngreme: GRA 1 a GRA 5.



4.2.3 Planejamento composto central (PCC)

Os resultados do PCC são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Matriz do PCC com dois fatores.

Níveis e fatores						
	- α	Baixo (-1)	Central (0)	Alto (1)	+ α	
pH da solução catiônica	2,09	2,5	3,5	4,5	4,91	
Concentração de TiO ₂ (g L ⁻¹)	1,59	2,0	3,0	4,0	4,41	

Matriz do planejamento						
Teste	pH	TiO ₂	Fotodegradação (%)	Espessura média (nm)	Ra (nm)	Área superficial (μm ²)
PCC 1	-1	-1	45,0%	985	63	942
PCC 2	-1	+1	49,1%	884	117	1115
PCC 3	+1	-1	28,8%	777	58	977
PCC 4	+1	+1	24,2%	1299	178	1199
PCC 5	- α	0	54,3%	573	86	1034
PCC 6	+ α	0	25,7%	573	117	1040
PCC 7	0	- α	16,6%	1274	133	1222
PCC 8	0	+ α	34,4%	1315	163	1228
PCC 9(C)	0	0	49,5%	987	129	1270
PCC 10(C)	0	0	55,6%	882	123	1158
PCC 11(C)	0	0	47,5%	992	196	1285
PCC 12(C)	0	0	53,0%	960	90	1054

(C) - ponto central

Nessa etapa, além da fotodegradação, a espessura, a rugosidade e a área superficial foram analisadas como variável resposta. Cada uma destas variáveis resulta em uma ANOVA diferente para análise do efeito dos parâmetros de controle. No mais, as micrografias de MEV-FEG dos extremos do DOE encontram-se nas Figuras 20 e 21. O TiO₂ incorporado nos filmes é observado nas imagens como partículas esféricas de algumas dezenas de nanômetros.

Na Figura 20, observa-se que a condição de pH central é a que leva às superfícies mais heterogêneas, referente às amostras PCC 7, PCC 8 e PCC 11. Em pH mais alcalino, no caso da amostra PCC 6, a superfície é menos rugosa devido à conformação mais linear do PAA nessas condições. Já na Figura 21, observa-se que em pH mais alcalino também há menor incorporação de TiO₂, devido a sua menor carga e conseqüente menor interação eletrostática com os demais componentes.

As ANOVA referentes à área superficial e à rugosidade (R_a) dos FFAs encontram-se sumarizadas, respectivamente, nas Tabelas 5 e 6. Apenas as variáveis com os maiores efeitos são apresentadas e, assim como anteriormente, as que são estatisticamente significativas (com grau de confiança de 90%) estão em vermelho. Quanto maior a concentração de TiO_2 , maior é a rugosidade dos filmes em função da maior heterogeneidade superficial gerada pela presença de mais nanopartículas nos FFAs. Esse fato é corroborado pela estrutura dos FFAs observada nas Figuras 20 e 21.

Figura 20 – Micrografias de MEV-FEG dos testes PCC 5, PCC 6, PCC 7, PCC 8 e PCC 11 (ponto central).

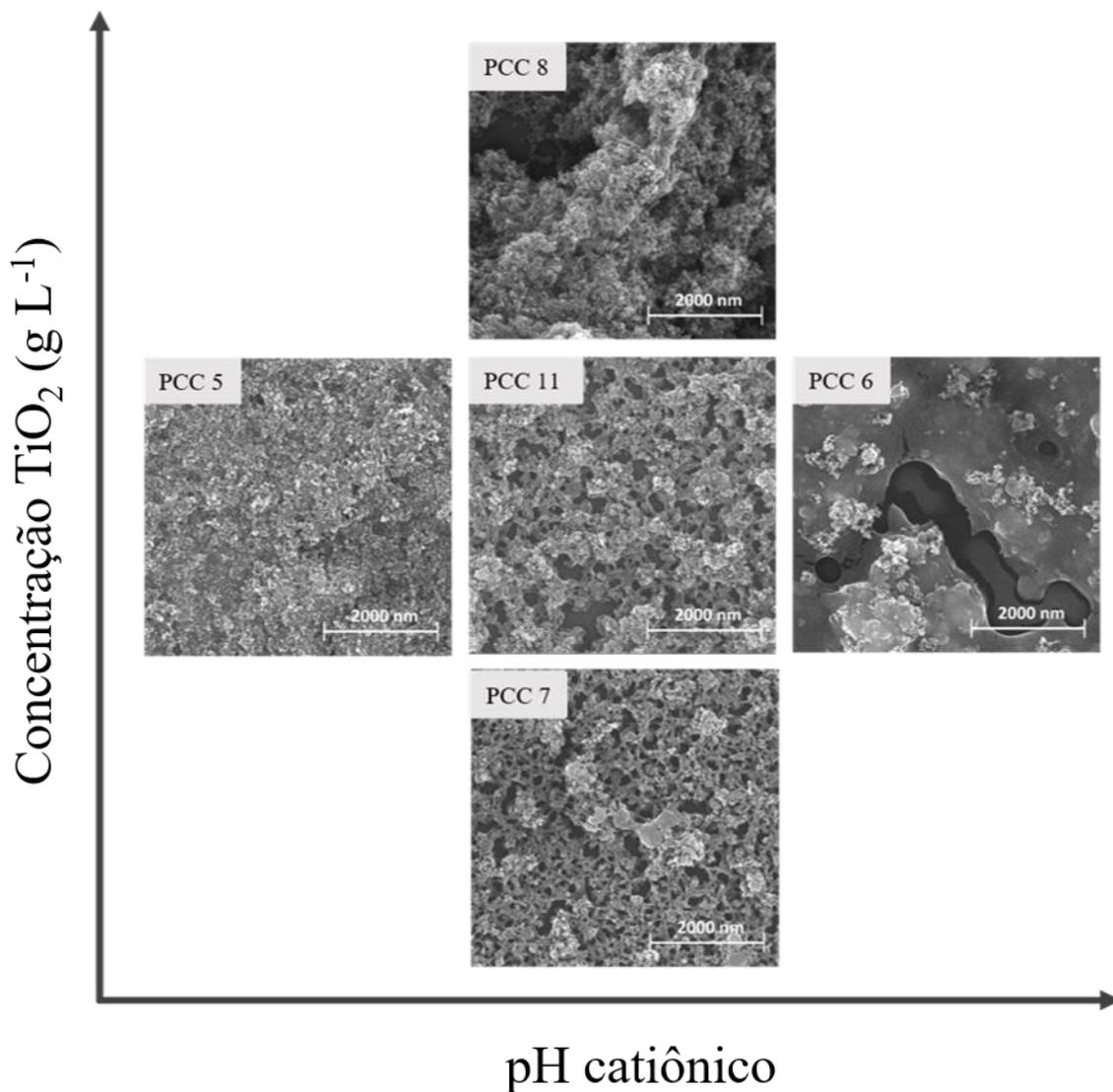
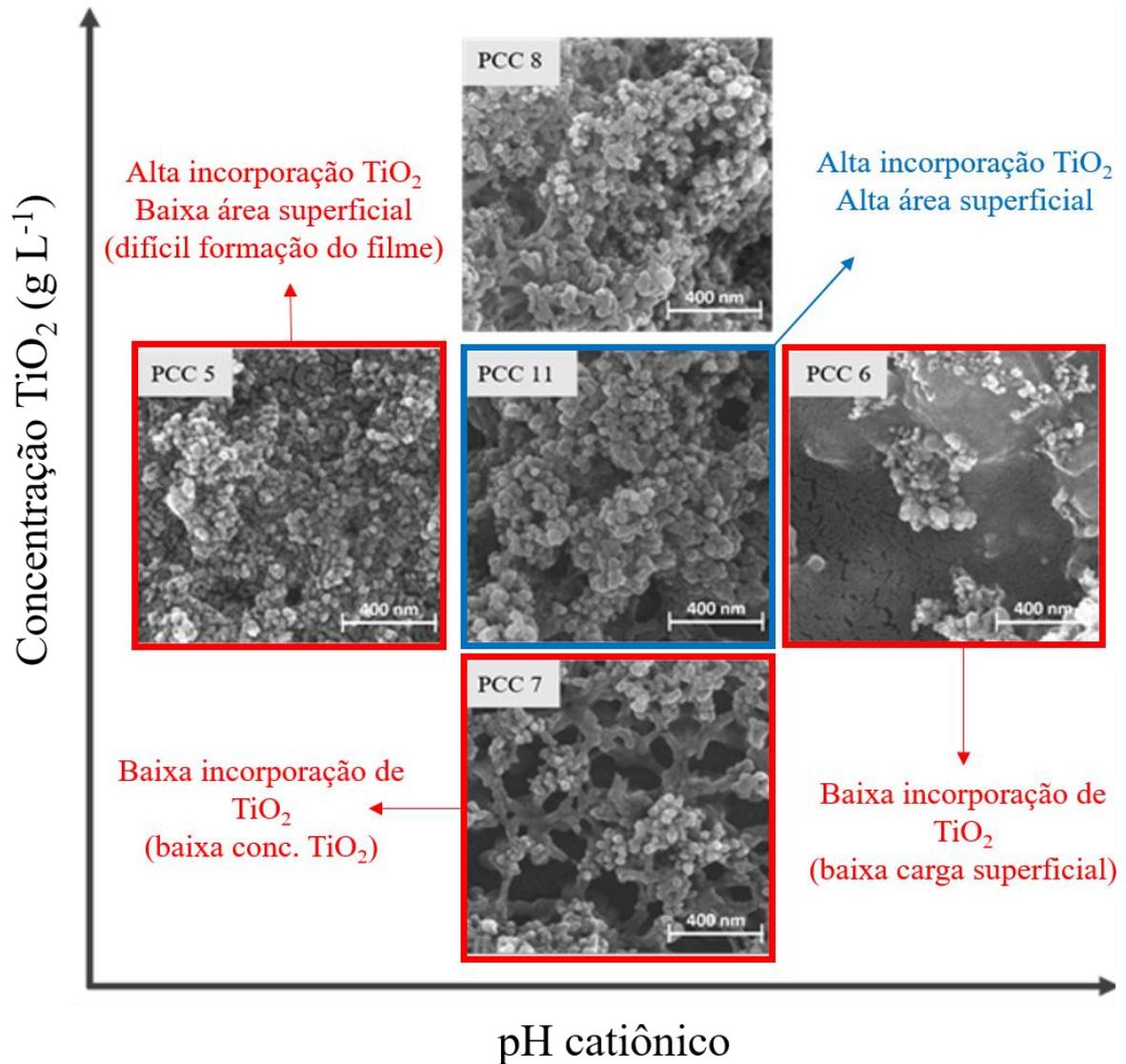


Figura 21 – Micrografias de MEV-FEG dos testes PCC 5, PCC 6, PCC 7, PCC 8 e PCC 11 (ponto central).



Nas imagens, é possível observar ainda que as nanopartículas encontram-se aglomeradas e apresentam formato esférico de tamanhos similares ao tamanho de cristalito medido pela técnica de DRX (Seção 4.1.3), e não ao tamanho dos aglomerados medidos por DLS.

Tabela 5 – ANOVA do PCC com rugosidade (R_a) como variável resposta.

Fator	Efeito	Coefficiente	t	P
pH Catiônico (Q)	-44,14	-22,07	-1,611	0,142
(2) Concentração de TiO_2 (L)	54,10	27,05	2,163	0,059

$R^2 = 0,4469$ $R^2_{\text{adj}} = 0,3240$

Tabela 6 – ANOVA do PCC com área superficial como variável resposta.

Fator	Efeito	Coefficiente	<i>t</i>	<i>P</i>
pH Catiônico (Q)	-191,1	-95,54	-2,828	0,020
(2) Concentração de TiO ₂ (L)	100,9	50,47	1,636	0,136

$R^2 = 0,5425$ $R^2_{adj} = 0,4408$

O pH da solução catiônica, por sua vez, resulta em uma relação quadrática com a área superficial, atingindo o máximo em 3,5, devido ao maior envelhecimento do PAA nas condições mais ácidas, o que leva à formação de irregularidades superficiais, como é evidenciado ao se comparar as micrografias de MEV-FEG das Figuras 20 e 21 das amostras PCC 7 e PCC 11 com a amostra PCC 6, cujo pH de deposição é o mais elevado. O aumento da rugosidade e da área superficial está ligado a melhores propriedades de catálise heterogênea, por aumentar a quantidade de sítios expostos ao fármaco.

A Tabela 7 apresenta a ANOVA referente à espessura dos FFAs. Com exceção do efeito linear do pH da solução catiônica, todos os demais parâmetros foram estatisticamente significativos para a espessura dos FFAs explicando 94% da variação observada ($R^2 = 0,9410$).

Tabela 7 – ANOVA do PCC com espessura como variável resposta.

Fator	Efeito	Coefficiente	<i>t</i>	<i>P</i>
pH da solução catiônica (Q)	-356,1	-178,0	-5,922	0,001
(2) Concentração de TiO ₂ (L)	119,9	59,9	2,229	0,061
Concentração de TiO ₂ (Q)	365,3	182,3	6,076	0,001
Interação	311,7	155,8	4,100	0,005

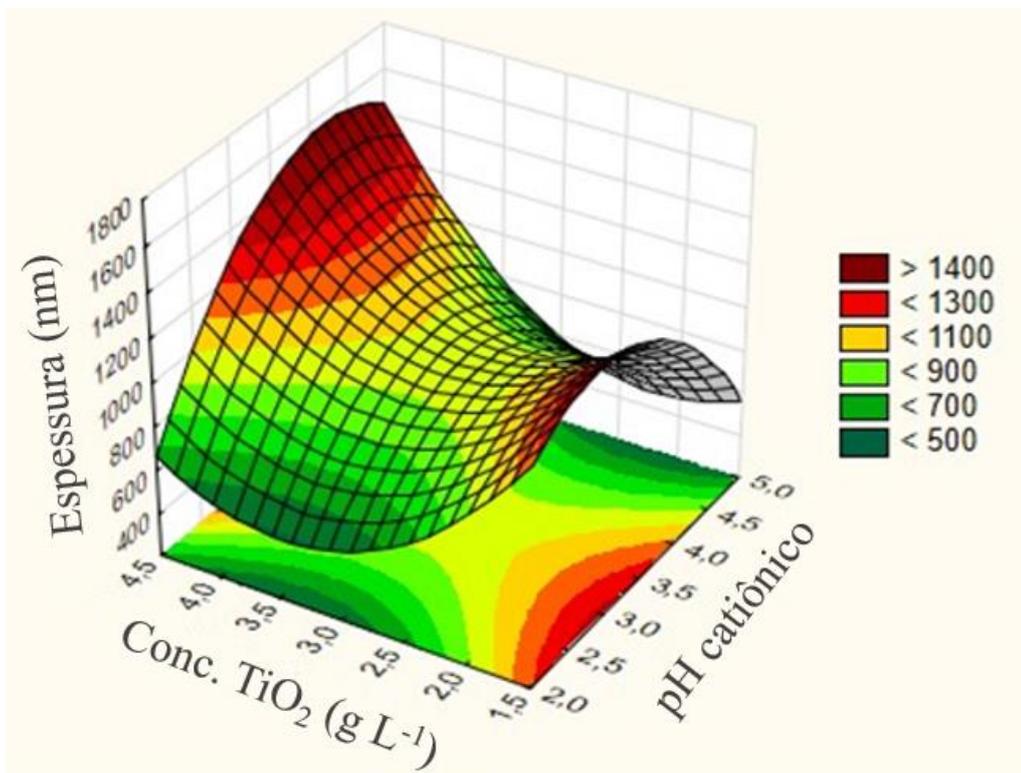
$R^2 = 0,9410$ $R^2_{adj} = 0,9074$

A superfície de resposta resultante da Tabela 7 encontra-se na Figura 22. A superfície possui formato de paraboloide hiperbólico, com ponto de inflexão em torno de pH 3,5 e concentração de 3,0 g L⁻¹.

A relação entre o pH da solução catiônica e a espessura forma uma parábola voltada para baixo, isto é, a acidificação do meio aumenta a espessura até o ponto de inflexão pelo

mecanismo de envelhecimento do PAA, conforme já foi discutido anteriormente. Além desse ponto, a protonação, e consequentemente a menor densidade de carga no PAA que se encontra na superfície do FFA, dificulta a adsorção de novas camadas, resultando em FFAs menos espessos. O efeito da concentração de TiO_2 , por sua vez, origina uma parábola voltada para cima, isto é, nos níveis baixos de concentração de TiO_2 , os FFAs são mais espessos, provavelmente porque o TiO_2 se liga a grupos funcionais COO^- que deixam de estar disponíveis para se ligar ao PAH. Assim, em menores concentrações, esse efeito é reduzido e as interações entre os polieletrólitos aumentam, levando a filmes mais espessos. A espessura mínima é obtida nos níveis intermediários e, a partir desse ponto, os FFAs voltam a se tornar mais espessos com o aumento da concentração de TiO_2 , devido ao espaço ocupado pela maior quantidade de partículas nesses níveis.

Figura 22 – Superfície de resposta da espessura dos FFAs em função do pH da solução catiônica e da concentração de TiO_2 .



De forma geral, a automontagem do filme depende da concorrência entre os

processos que atuam na formação do mesmo e dos limites físicos destes, que se tornam mais complexos com a introdução das nanopartículas, alterando de forma considerável o processo de formação dos FFAs. Dessa forma, os filmes produzidos no presente trabalho diferem consideravelmente daqueles estudados por Shiratori e Rubner (2000), os quais foram obtidos apenas de polieletrólitos, sendo mais homogêneos, e com rugosidades abaixo de 10 nm [73], mas mantendo a característica do ajuste de espessura, através de parâmetros de fácil controle, como pH e concentração.

Por fim, a ANOVA e a superfície de resposta referente à fotodegradação de IBU são apresentadas na Tabela 8 e na Figura 23, respectivamente.

Tabela 8 – ANOVA do PCC com degradação como variável resposta.

Fator	Efeito	Coefficiente	<i>t</i>	<i>P</i>
(1) pH da solução catiônica (L)	-0,204	-0,102	-5,810	0,001
pH da solução catiônica (Q)	-0,094	-0,047	-2,379	0,049
(2) Concentração de TiO ₂ (L)	0,062	0,031	1,772	0,120
Concentração de TiO ₂ (Q)	-0,239	-0,119	-6,069	0,001

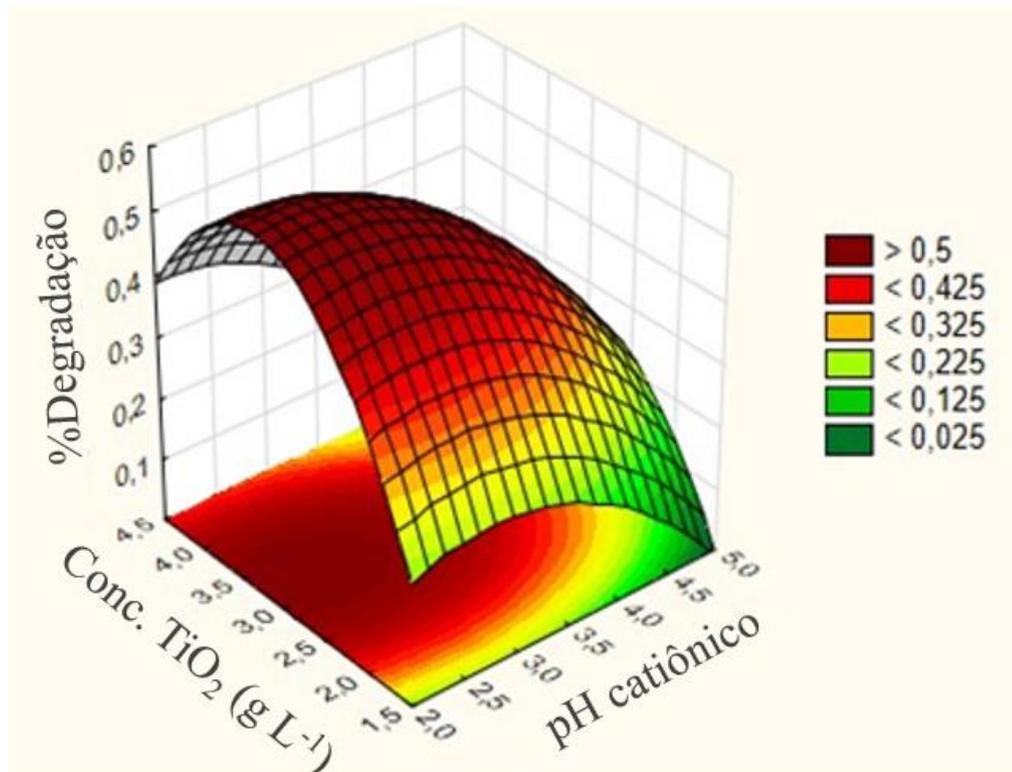
R² = 0,9145 R²_{adj} = 0,8661

A ANOVA mostra que 91% da variação observada na fotodegradação é explicada pelos fatores analisados (R² = 0,9145), sendo que ambos os fatores influenciam de forma estatisticamente significativa a degradação do IBU de forma quadrática.

A concentração de TiO₂ tem efeito positivo na fotodegradação até 3,0 g L⁻¹ e decai além deste ponto. Além do processo de sedimentação, já discutido na Seção 4.1.4, a maior aglomeração do fotocatalisador nas soluções mais concentradas resulta em menor área superficial (20% menor que o ponto central) e menos sítios ativos expostos ao efluente, levando a menores taxas de degradação, além de explicar a redução da eficiência dos FFAs depositados com soluções de concentrações elevadas de TiO₂. Com relação ao pH da solução catiônica, os FFAs têm maior capacidade de degradação com a redução do pH até o valor de 3,5, pelas razões já discutidas na Seção 4.2.2, estabilizando a partir desse ponto. Abaixo desse valor, o TiO₂ encontra-se com carga superficial maior e potencialmente poderia

adsorver em maior quantidade nos FFAs. Contudo, a própria formação de filme é comprometida para valores de pH muito ácidos. No mais, a produção dos FFAs utilizando pH = 3,5 é o que gera os filmes com maior área superficial. Na soma desses fatores, acaba ocorrendo a saturação da curva de resposta da degradação com o pH do meio.

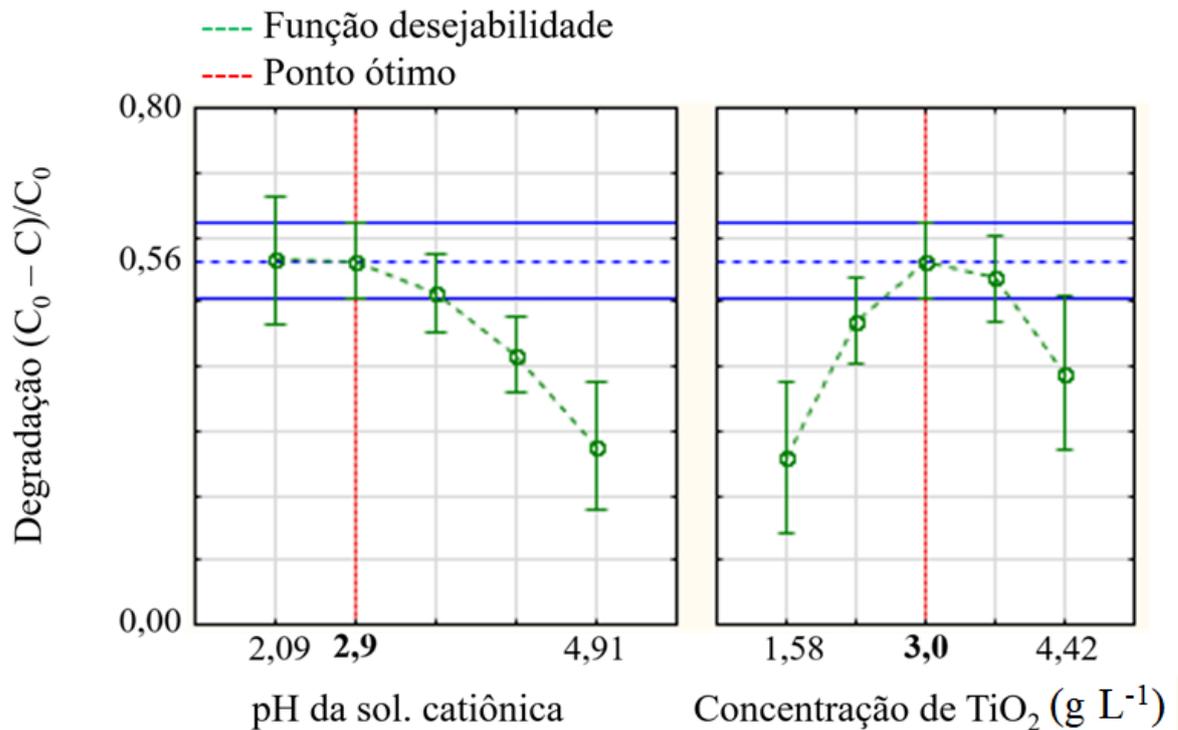
Figura 23 – Superfície de resposta do PCC com degradação como variável resposta.



A Figura 24 apresenta a função desejabilidade que indica os pontos que otimizam os parâmetros controláveis para atingir a melhor condição da variável resposta, neste caso, a degradação do IBU. Como pode ser observado, as condições que otimizam a atividade fotocatalítica dos FFAs, em relação à degradação do IBU, são a concentração de 3,0 g L⁻¹ e o pH da solução catiônica em 2,9. Contudo, é possível observar que os três últimos pontos da função desejabilidade encontram-se dentro da margem de erro um do outro, não podendo ser diferenciados estatisticamente. Dessa forma, escolheu-se a condição mais branda dentre estes três pontos, ou seja, pH da solução catiônica de 3,5, tendo em vista que as condições mais

ácidas tendem a dificultar a formação de filme. De fato, observou-se que os filmes depositados com $\text{pH} < 3,0$ apresentam baixa aderência e tendem a deslocar do substrato durante o manuseio.

Figura 24 – Função desejabilidade para a degradação do IBU.



4.3 CARACTERIZAÇÃO E FOTOSSENSIBILIZAÇÃO DO FFA/PO

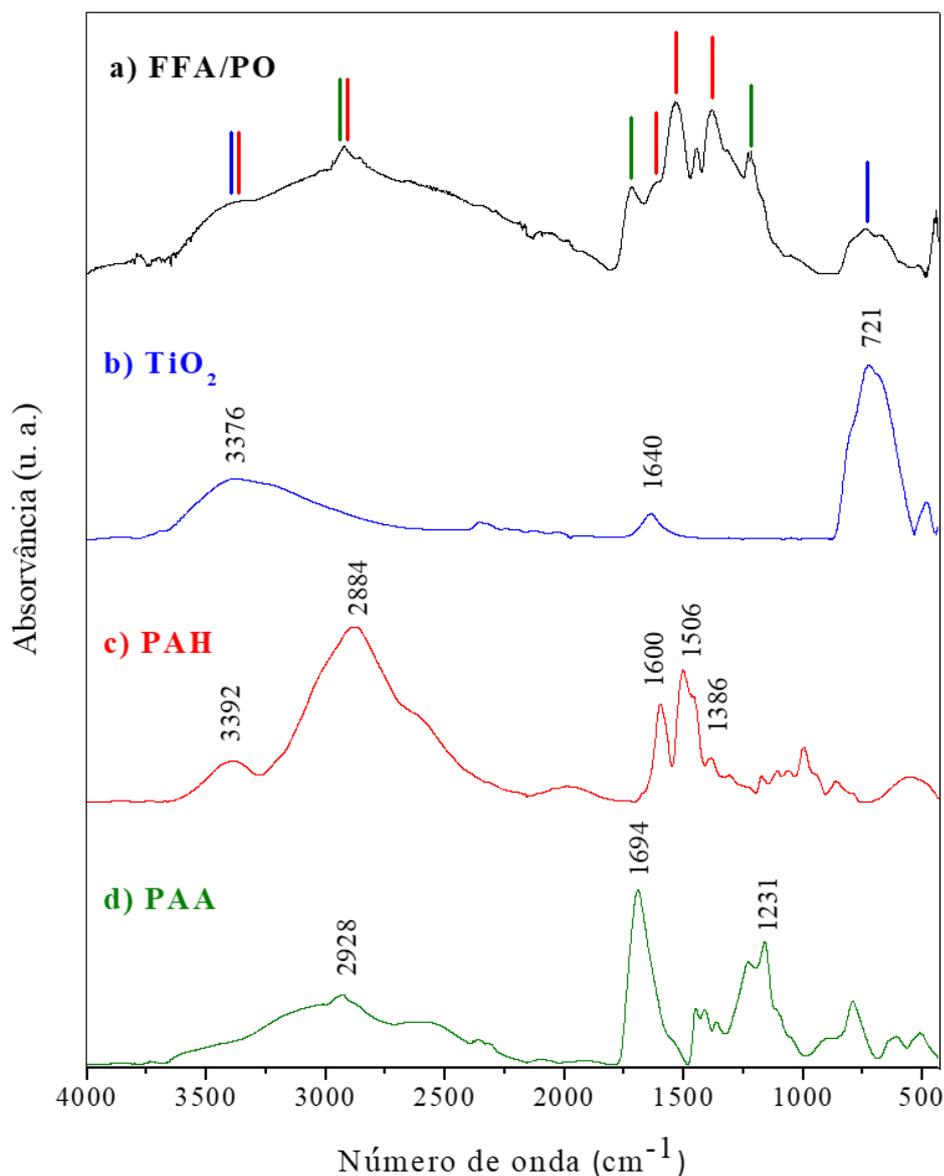
Na presente seção são apresentadas as caracterizações realizadas no FFA/PO, isto é, o PO definido pelo planejamento experimental (pH da solução catiônica = 3,5, pH da solução aniônica = 4,5, concentração de titânio = $3,0 \text{ g L}^{-1}$ e concentração de PAA e PAH = $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$), assim como os resultados da fotossensibilização deste FFA.

4.3.1 FTIR do FFA/PO e precursores

A Figura 25 apresenta os espectros de FTIR dos precursores dos FFAs (PAA, PAH e

TiO₂) e do FFA/PO.

Figura 25 – Espectros de FTIR do (a) FFA/PO, (b) TiO₂, (c) PAH e (d) PAA. As bandas do PAA, PAH e TiO₂ presentes no espectro do FFA/PO estão indicadas com barras verdes, vermelhas e azuis, respectivamente.



No espectro do PAA, observa-se a banda alargada referente ao estiramento O-H de ácido carboxílico em torno de 3000 cm⁻¹ e os estiramentos C=O em 1694 cm⁻¹ e C-O em 1231 cm⁻¹ [90,91]. Já no espectro do PAH, são observadas as bandas correspondentes ao estiramento N-H em 3392 cm⁻¹ e à deformação angular N-H em 1600, 1506 e 1386 cm⁻¹ [92].

O TiO_2 apresenta a banda dos estiramentos O-H, presentes na superfície do material, em 3376 cm^{-1} , do estiramento Ti-OH em 1640 cm^{-1} e também a banda referente às ligações Ti-O em 721 cm^{-1} [93].

O espectro do FFA/PO é uma combinação dos espectros descritos acima. As principais bandas estão indicadas com setas coloridas, ilustrando a qual precursor se referem. Todas as bandas de maior intensidade dos precursores estão presentes no espectro de FTIR do FFA/PO e não se observa o surgimento de nenhuma banda nova após a montagem do FFA, como bandas referentes a amidas – estiramento C=O em 1645 cm^{-1} , e uma banda forte e estreita referente ao estiramento N-H em torno de 3400 cm^{-1} . Mostrou-se desta forma que não há formação de novas ligações químicas entre os polieletrólitos e que a coesão dos FFAs se dá puramente pela atração eletrostática entre os componentes.

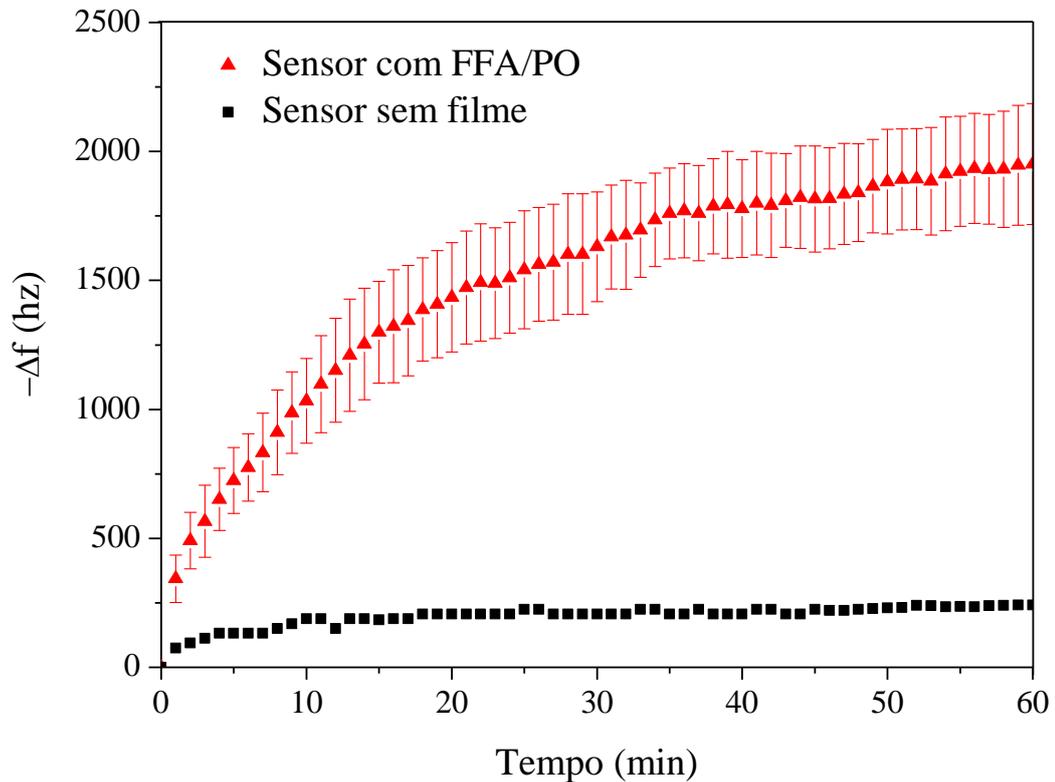
4.3.2 Ensaio de variação da frequência de ressonância ($-\Delta f$)

Comparando-se as frequências de ressonância dos sensores metglas antes e depois da deposição dos FFAs sobre eles e valendo-se da Equação (16), estimou-se que a massa de FFA/PO aderida sobre os sensores foi de $29 \pm 6 \mu\text{g}$, evidenciando que foi possível depositar filmes sobre substratos metálicos.

A Figura 26 apresenta a variação na frequência de ressonância ($-\Delta f$) dos sensores metglas com e sem recobrimento pelo FFA/PO, em função do tempo de imersão em água. O sensor sem recobrimento foi utilizado como amostra controle, cujo comportamento é de rápida estabilização. Já no gráfico do sensor recoberto com FFA/PO, pode-se observar que a massa aderida ao sistema metglas-FFA/PO aumenta com o tempo de imersão e tende a estabilizar, atingindo 80% da massa máxima após 30 min. A oxidação do sensor metálico é descartada como fonte do ganho de massa, visto que o sensor controle tem massa estável durante o ensaio; logo, a $-\Delta f$ observada é decorrente da hidratação do FFA/PO sobre sensor.

Após 60 min de ensaio, a $-\Delta f$ foi de 1710 Hz, o que corresponde à massa de $276 \pm 65 \mu\text{g}$ de água incorporada ao FFA/PO, isto é, aproximadamente 9 vezes da massa inicial do filme.

Figura 26 – Variação de frequência de ressonância dos sensores magnetoelásticos com e sem revestimento do FFA/PO imersos em água.



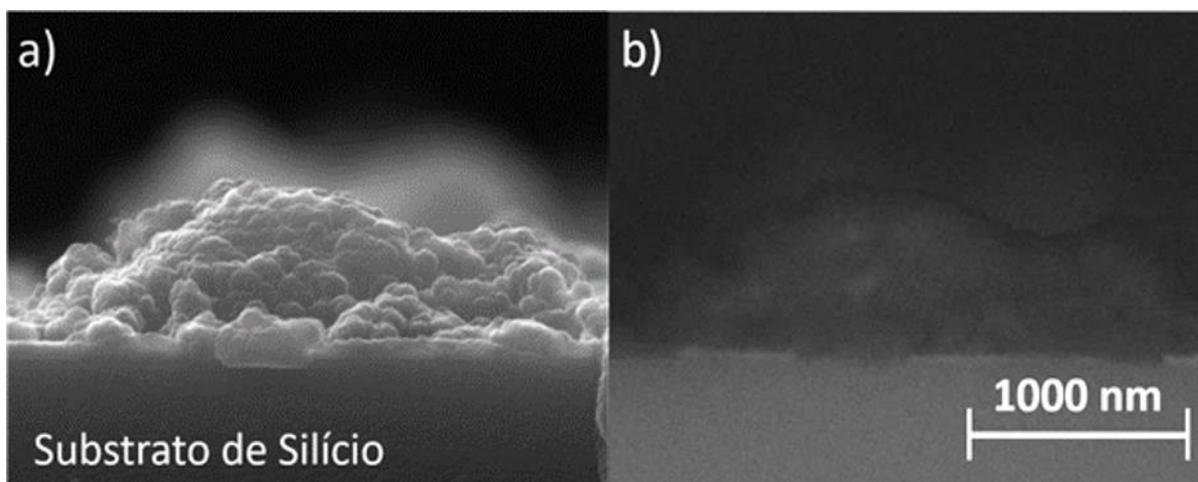
A alta afinidade do FFA/PO pela água se deve à grande quantidade de grupos NH_2 e COO^- no FFA/PO disponíveis para fazer ligações de hidrogênio. De acordo com o que foi relatado na Seção 4.3.1, tais grupos interagem entre si por forças eletrostáticas de baixa energia e não há a formação de ligações químicas de baixa polaridade, facilitando a incorporação das moléculas de água. De fato, polímeros à base de poliácridato, como o PAA, são utilizados na produção de materiais superabsorventes, capazes de absorver até centenas de vezes a própria massa em água [94,95]. Em trabalhos anteriores, filmes produzidos com os mesmos materiais do FFA/PO foram utilizados para produção de H_2 , a partir da redução de água, e constatou-se que a reação ocorria não somente na superfície, mas também no interior dos filmes, devido provavelmente à alta hidratabilidade dos FFAs [96].

No mais, não se observa na Figura 26 que o FFA/PO perca massa durante o tempo de imersão, mesmo após a estabilização, indicando que o filme não solubiliza espontaneamente em meio aquoso e não passa por nenhum processo de degradação ou deslocamento. Essa alta estabilidade em meio aquoso, em combinação com a alta hidratabilidade, reafirmam que os FFAs obtidos pela técnica do presente trabalho são adequados para aplicação em remediação de efluentes aquosos.

4.3.3 MEV-FEG do FFA/PO

As micrografias de MEV-FEG da sessão transversal do FFA/PO obtidas por elétrons secundários e elétrons retroespalhados encontram-se na Figura 27.

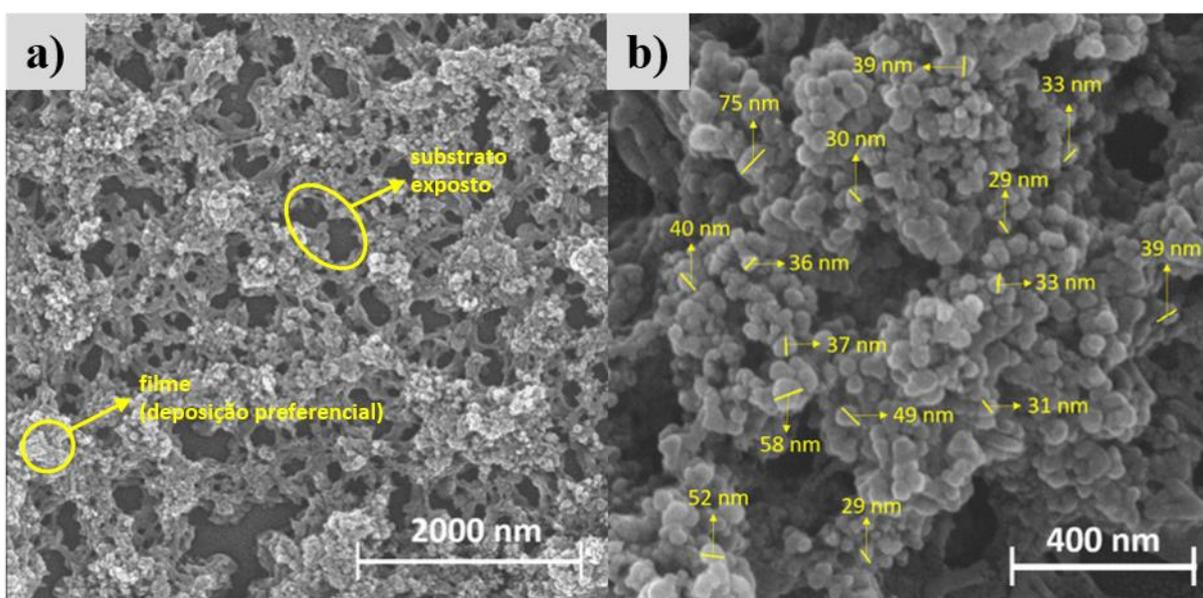
Figura 27 – Micrografias de MEV-FEG do FFA/PO obtidas por (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados.



A micrografia de MEV-FEG em (a) revela que o FFA/PO tem estrutura granular e irregular, sendo constituída por aglomerados esféricos de forma similar a “nuvens”. Essa característica é devida à presença das nanopartículas de TiO_2 que afetam a forma como o FFA é construído durante o processo de *dip-coating*. Na micrografia de MEV-FEG (b), sensível ao número atômico dos constituintes do filme, observa-se que não há aglomerações específicas

de TiO_2 no filme, as quais se destacariam por pontos de maior brilho, devido ao maior número atômico do titânio quando comparado à matriz polimérica. Assim, pode-se concluir que o fotocatalisador encontra-se disperso no FFA em particulados nanométricos, os quais a técnica não consegue resolver. Essa constatação é corroborada pelas micrografias de MEV-FEG do FFA/PO, apresentadas na Figura 28 (b), na qual é possível observar que os grânulos que formam o filme têm dimensões de algumas dezenas de nanômetros.

Figura 28 – (a) Micrografias de MEV-FEG do FFA/PO; (b) detalhe de (a).



O tamanho dos menores grânulos é coerente com o tamanho de cristalito estimado para o TiO_2 P25 por DRX (Seção 4.1.3). Estruturas maiores podem ser formadas pela aglutinação em função dos polieletrólitos ou ainda pela aglomeração de partículas na própria solução, como evidenciado pela análise de DLS (Figura 16), apresentada na Seção 4.1.4.

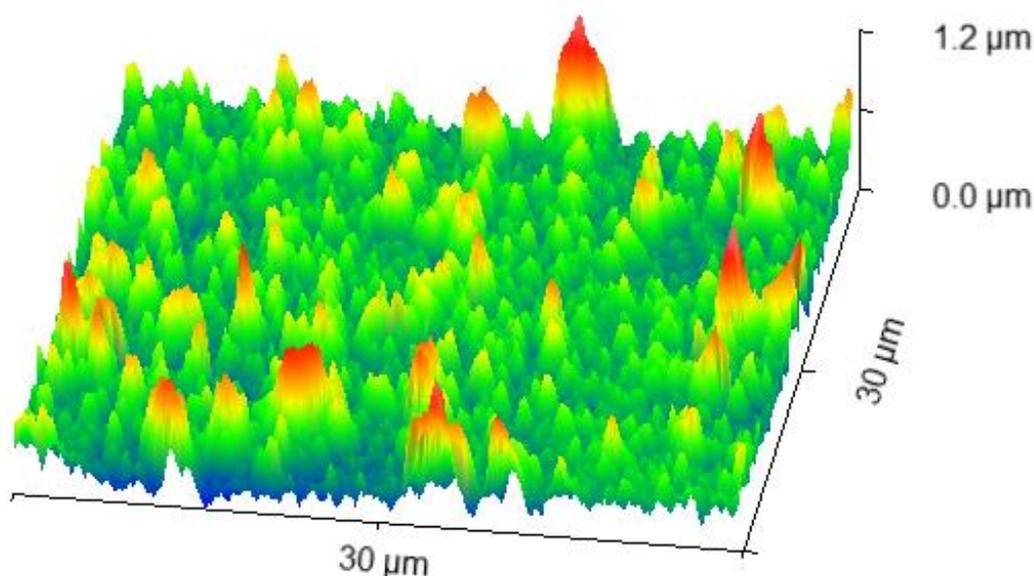
A Figura 28 (a) ilustra ainda o papel do TiO_2 na automontagem dos filmes. Pode-se observar que há regiões escuras, onde há substrato exposto, e outras na qual há alta densidade de material, indicando que há maior probabilidade de deposição de camadas em regiões já cobertas com o FFA. Essa constatação, aliada ao fato de que o FFA possui estrutura formada

por grânulos de tamanhos coerentes com o das nanopartículas, indica que o TiO_2 funciona como semeador do crescimento de filme, em função da sua forte interação com os grupos COO^- . Em níveis de pH inferiores, como a amostra CCD 5 do PCC, a protonação desses grupos é maior, reduzindo a interação com o TiO_2 e, conseqüentemente, o efeito de sementeação do fotocatalisador. Portanto, os FFAs são depositados de forma uniforme com menor área superficial, cobrindo todo o substrato, como pode ser observado pela comparação entre as amostras PCC 5 e PCC 11 na Figura 20, apresentada na Seção 4.2.3. No entanto, o melhor desempenho do FFA depende da alta área superficial que é resultante do mecanismo de crescimento de filme descrito.

4.3.4 AFM do FFA/PO

A Figura 29 apresenta a topografia do FFA/PO obtida pela técnica de AFM.

Figura 29 – Topografia do FFA/PO obtida por AFM.



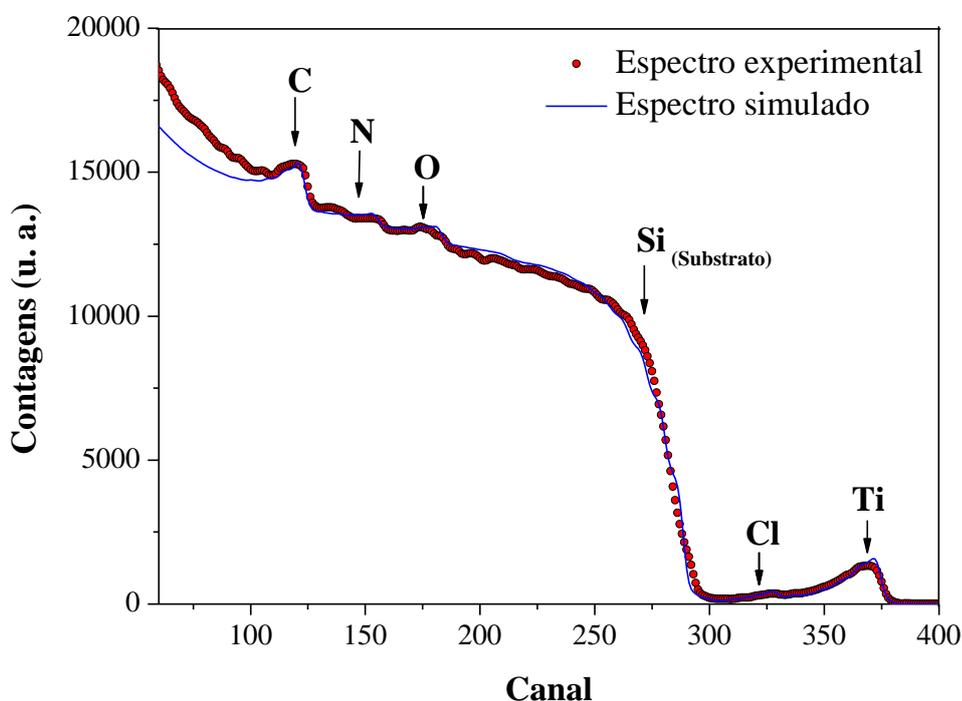
A imagem de AFM ilustra as variações de altura presentes no FFA/PO. As regiões mais baixas, demarcadas em azul, correspondem às regiões nas quais o substrato está exposto,

como o observado na micrografia de MEV-FEG da Figura 28 (a), enquanto os picos de espessura estão representados em vermelho. Observa-se que há uma diferença de até 1,2 μm entre as partes mais e menos espessas do filme, corroborando a hipótese de que regiões onde há filme depositado são preferenciais para posterior deposição. A Figura 29 deixa evidente ainda a alta rugosidade (196 nm) e área superficial (1270 μm^2) do FFA/PO apresentadas na Tabela 4 (PCC 9 a PCC 12), da Seção 4.2.3.

4.3.5 RBS do FFA/PO

A Figura 30 apresenta o espectro experimental de RBS do FFA/PO e a curva simulada para a amostra.

Figura 30 – Espectros experimental e simulado de RBS do FFA/PO.



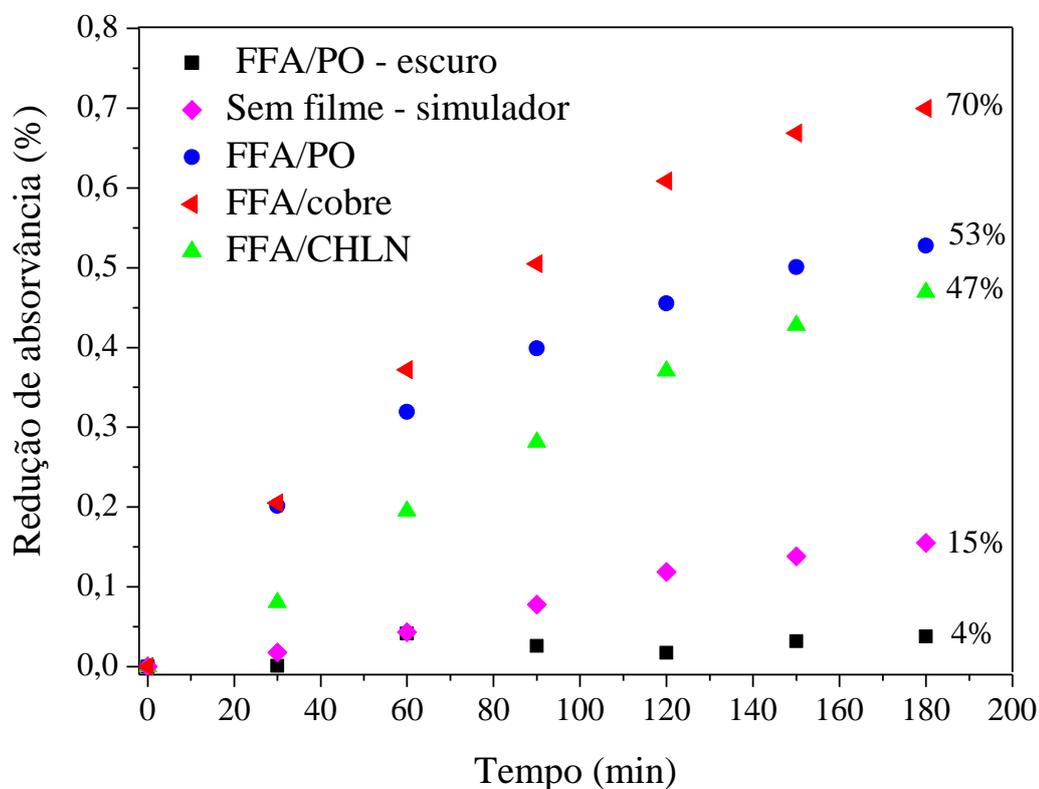
O titânio presente no FFA/PO foi estimado em $5,15 \times 10^{16}$ átomos cm^{-2} através da simulação do espectro de RBS. Ao se converter esse valor, levando em consideração a área de filme depositada nos slides de vidro, chega-se ao valor de 0,195 mg de TiO_2 no FFA/PO, cuja massa total foi medida em $1,2 \pm 0,06$ mg, isto é, em termos de massa o TiO_2 compõe 16% do

FFA. O restante é proveniente dos polieletrólitos, que são compostos primariamente de carbono, além de nitrogênio e cloro, provenientes do PAH, e oxigênio, proveniente do PAA.

4.3.6 Fotossensibilização do FFA/PO

A Figura 31 apresenta a comparação da degradação de IBU em diferentes condições de ensaio, sendo estas: (i) ensaio realizado no escuro com o FFA/PO para a avaliação da contribuição da adsorção nas medidas efetuadas; (ii) ensaio sem nenhum FFA, apenas com irradiação do simulador solar, para verificar a degradação do fármaco sem a presença de fotocatalisador; e (iii) ensaios realizados com a irradiação do FFA/PO, FFA/cobre e FFA/CHLN.

Figura 31 – Comparação degradação do IBU em diferentes condições de ensaio.



A curva do experimento realizado no escuro mostra que 4% do IBU presente na

solução é adsorvido no FFA/PO após 180 min de ensaio. Portanto, 4% da degradação dos demais testes pode ser atribuído à adsorção. Levando-se em consideração a concentração inicial do fármaco ($20,0 \text{ mg L}^{-1}$), a área de filme imerso (duas faces de $4,0 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$) e realizando a conversão de unidades adequada, estimou-se que a capacidade de adsorção de IBU do FFA/PO é de $0,5 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$. Assim, a remoção de IBU por adsorção é mínima quando comparada com a fotodegradação.

Por outro lado, uma degradação relevante é atingida com a irradiação solar sem a presença de FFAs no meio reacional, chegando a 15% no tempo total do ensaio. A energia UV presente na emissão do simulador solar, conforme apresentado na Figura 11, é capaz de degradar o IBU e por isso a redução de concentração ocorre mesmo sem catalisadores, como reportado por Chianese *et al.* (2016) [97].

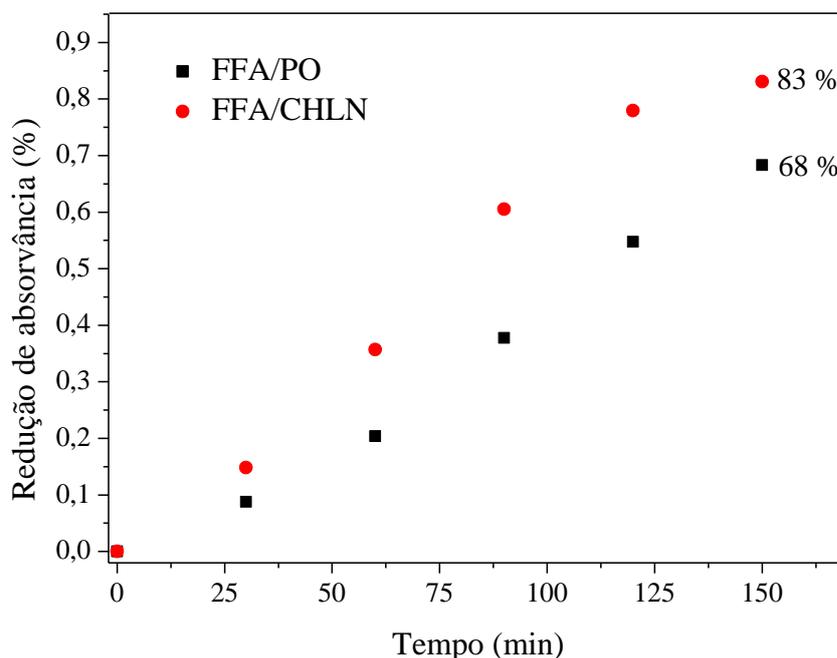
O FFA/cobre apresentou um ganho significativo, em relação ao FFA/PO, com a incorporação de cobre, aumentando a degradação de IBU para 70 % após 180 min de ensaio. A quantidade de cobre incorporado foi $0,017 \text{ mg}$, de acordo com a técnica de RBS, isto é, cerca de um décimo da massa de TiO_2 .

Não se identificou a presença de aglomerados de cobre por MEV-FEG, utilizando o detector de elétrons retroespalhados, e tampouco a presença de óxidos de cobre por FTIR. Dessa forma, não foi possível confirmar qual o estado de oxidação dos átomos de cobre no FFA/cobre. O trabalho original que relatou o método de incorporação de cobre [98] identificou pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), que o cobre se encontra majoritariamente na forma de óxido, devido à baixa estabilidade das nanopartículas desse metal frente ao oxigênio atmosférico. Os óxidos de cobre, CuO e Cu_2O , são semicondutores de Ebg estreito e absorvem radiação solar na região visível. No mais, são capazes de aprisionar os carregadores de cargas produzidos pelo TiO_2 , análogo às nanopartículas de cobre, cuja interação com o fotocatalisador foi descrita pelas Equações (11)

a (14), na Seção 2.3.1. Portanto, todos os possíveis compostos formados são benéficos à fotocatalise e comprova-se que a dopagem dos FFAs com metais é possível e simples de ser efetuada, resultando em ganhos na eficiência do dispositivo fotocatalítico.

Por outro lado, a incorporação de CHLN não foi efetiva para melhorar a degradação do IBU, embora já tenha sido demonstrado que este é um corante que amplia a eficiência de dispositivos fotocatalíticos, inclusive em filmes similares ao do presente trabalho [96,99]. Levando-se em consideração que a CHLN e o IBU apresentam a mesma funcionalização responsável pela ancoragem no TiO_2 (grupos COO^-), a competição por sítios ativos na superfície do FFA pode ser a razão pela qual o FFA/CHLN não apresentou um ganho na degradação do IBU, quando comparado com o FFA/PO. De fato, o FFA/CHLN apresenta desempenho melhorado na degradação de outros fármacos, inclusive outros anti-inflamatórios que, diferentemente do IBU, não possuem o grupo funcional carboxila na sua estrutura, como o paracetamol. Para elucidação dessa hipótese, as curvas de degradação de uma solução de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de paracetamol, irradiando-se o FFA/PO e o FFA/CHLN por 150 min encontra-se na Figura 32.

Figura 32 – Comparação da degradação de paracetamol com o FFA/PO e o FFA/CHLN.



Observa-se que, no caso do paracetamol, o qual apresenta funções fenol e amida na sua estrutura, a utilização do FFA/CHLN resulta em desempenho 22% melhor que o FFA/PO após 150 min de ensaio. Essa diferença indica que a degradação de fármacos ocorre pela reação de espécies adsorvidas na superfície do FFAs e não entre espécies livres em solução. Nesse segundo caso, o melhor desempenho seria atingido pelo FFA que produzisse a maior quantidade de radicais $\text{OH}\cdot$, independente do poluente alvo do tratamento.

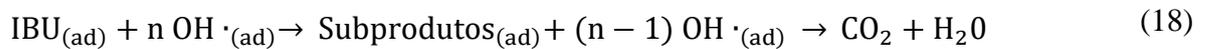
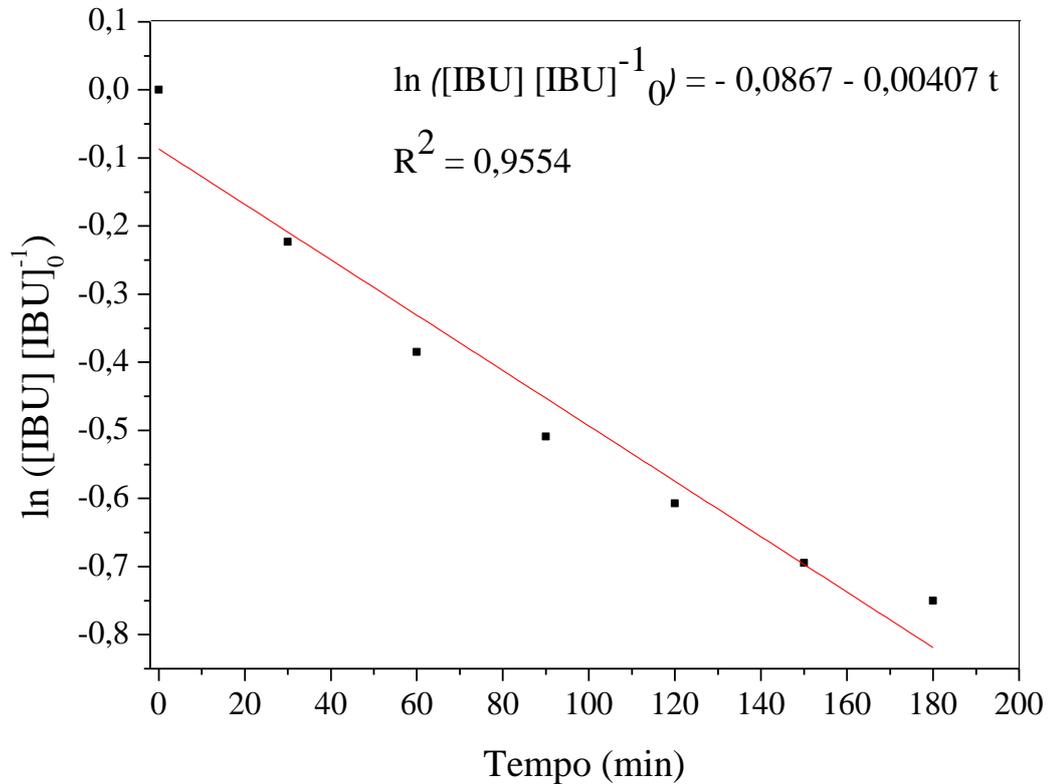
Destaca-se ainda que a fotossensibilização dos FFAs pode ser efetuada de forma simples e prática, tanto com corantes como metais, e pode ser selecionada de acordo com o poluente alvo, uma vez que diferentes fotossensibilizadores são eficazes para diferentes efluentes. Como a sensibilização com cobre foi eficaz em relação ao IBU, o FFA/cobre será discutido em mais detalhes, juntamente com o FFA/PO, nas Sessões 4.3.7 e 4.3.9.

4.3.7 Cinética de degradação do IBU utilizando o FFA/PO e o FFA/cobre

A Figura 33 apresenta a cinética de degradação de IBU. A concentração de fármaco foi linearizada por logaritmização e é coerente com uma cinética de degradação de pseudo-primeira ordem, sendo representada pelo mecanismo de Langmuir-Hinselwood, frequentemente utilizado para sistemas de fotocatalise [100,101]. Nesse modelo, as reações ocorrem entre espécies adsorvidas na superfície do fotocatalisador, isto é, a degradação ocorre entre radicais $\text{OH}\cdot$ e moléculas de IBU adsorvidas na superfície do TiO_2 , estando de acordo com o que foi discutido na Seção 4.3.6.

O modelo utilizado teve boa concordância com os dados experimentais ($R^2 = 0,9554$). Portanto, tendo como base o mecanismo de Langmuir-Hinselwood, propôs-se as Equações (18) a (25) para a taxa de remoção de IBU, assumindo que o IBU e o O_2 adsorvem em sítios diferentes e que os subprodutos não mineralizados do IBU possuem constantes de adsorção similares à do próprio IBU.

Figura 33 – Cinética de degradação do IBU pela radiação do FFA/PO.



$$r_s = k \theta_{\text{OH}} \cdot \theta_{\text{IBU}} \quad (19)$$

$$\theta_{\text{OH}} \cdot = k_{\text{OH}} \cdot I \theta_{\text{O}_2} = k_{\text{OH}} \cdot I \frac{K_{\text{O}_2} [\text{O}_2]}{1 + K_{\text{O}_2} [\text{O}_2]} = k_{\text{OH}} \cdot K_{\text{O}_2}' \quad (20)$$

$$\theta_{\text{IBU}} = \frac{K_{\text{IBU}} [\text{IBU}]}{1 + K_{\text{IBU}} [\text{IBU}] + K_{\text{IBU}} [\text{Prod}]} = \frac{K_{\text{IBU}} [\text{IBU}]}{1 + K_{\text{IBU}} [\text{IBU}]_0} = K_{\text{IBU}}' [\text{IBU}] \quad (21)$$

$$r_s = I k k_{\text{OH}} \cdot K_{\text{O}_2}' K_{\text{IBU}}' [\text{IBU}] \quad (22)$$

$$r_s = I k' [\text{IBU}] \quad (23)$$

$$r_s = - \frac{d[\text{IBU}]}{dt} = I k' [\text{IBU}] \quad (24)$$

$$\ln \left(\frac{[\text{IBU}]}{[\text{IBU}]_0} \right) = - I k' t \quad (25)$$

onde,

r_s = taxa de degradação (em $\text{mg L}^{-1} \text{h}^{-1}$);

$\theta_{OH\cdot}, \theta_{IBU}, \theta_{O_2}$ = fração de sítios ativos cobertos pelo $OH\cdot$, IBU e O_2 ;
 $k, k_{OH\cdot}, k'$ = constantes de degradação;
 $K_{IBU}, K_{O_2}, K_{O_2}'$ = constantes da isoterma de adsorção do IBU e seus produtos;
 I = intensidade de irradiação eletromagnética.

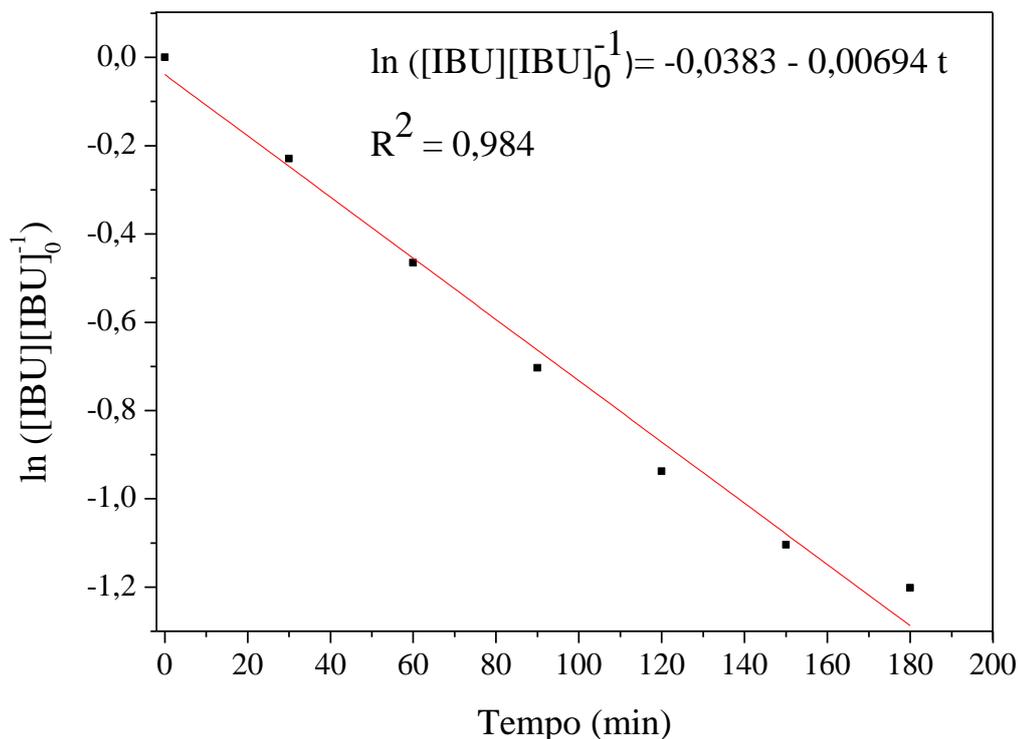
A Equação (19) é a equação global da fotodegradação em função da fração de sítios cobertos pelo IBU e pelo radical $OH\cdot$. Como o processo deve obedecer ao balanceamento de cargas, isto é, igualdade entre os e^- e h^+ gerados, a quantidade de radicais $OH\cdot$ produzidos no polo positivo está diretamente relacionado com o a concentração de O_2 reduzido no polo negativo. A Equação (20) descreve matematicamente essa dependência.

No sistema descrito no presente trabalho, a concentração de O_2 dissolvido na solução de degradação é constante (saturado em equilíbrio com ar atmosférico); logo, as simplificações apresentadas nas Equações (20) a (23) podem ser feitas. Dessa maneira, o modelo que define a cinética de degradação é de pseudo-primeira ordem, representado nas Equações (24) e (25), e depende da concentração de IBU, da constante de degradação global (k') e da intensidade de irradiação eletromagnética (I) que atinge o FFA/PO.

A cinética de degradação do FFA/cobre também foi avaliada, utilizando o mesmo modelo, e está apresentada na Figura 34.

A degradação do IBU pelo FFA/cobre apresenta o mesmo modelo cinético de pseudo-primeira ordem, apresentando inclusive conformidade estatística do modelo matemático ($R^2 = 0,9840$) do que no caso do FFA/PO. Esse fato é explicado pela maior atividade fotocatalítica do FFA/cobre que acaba diluindo as fontes de erro, como a variação de temperatura, que causa uma variação periódica na degradação do IBU, e a degradação que ocorre apenas pela irradiação UV, sem atividade do filme, como o demonstrado pela Figura 31. No mais, observa-se que o valor da constante cinética aumenta de $0,004 \text{ min}^{-1}$ para $0,007 \text{ min}^{-1}$ com a incorporação de cobre.

Figura 34 – Cinética de degradação do IBU pela irradiação do FFA/cobre.



4.3.8 Espectrometria de massas das soluções de IBU

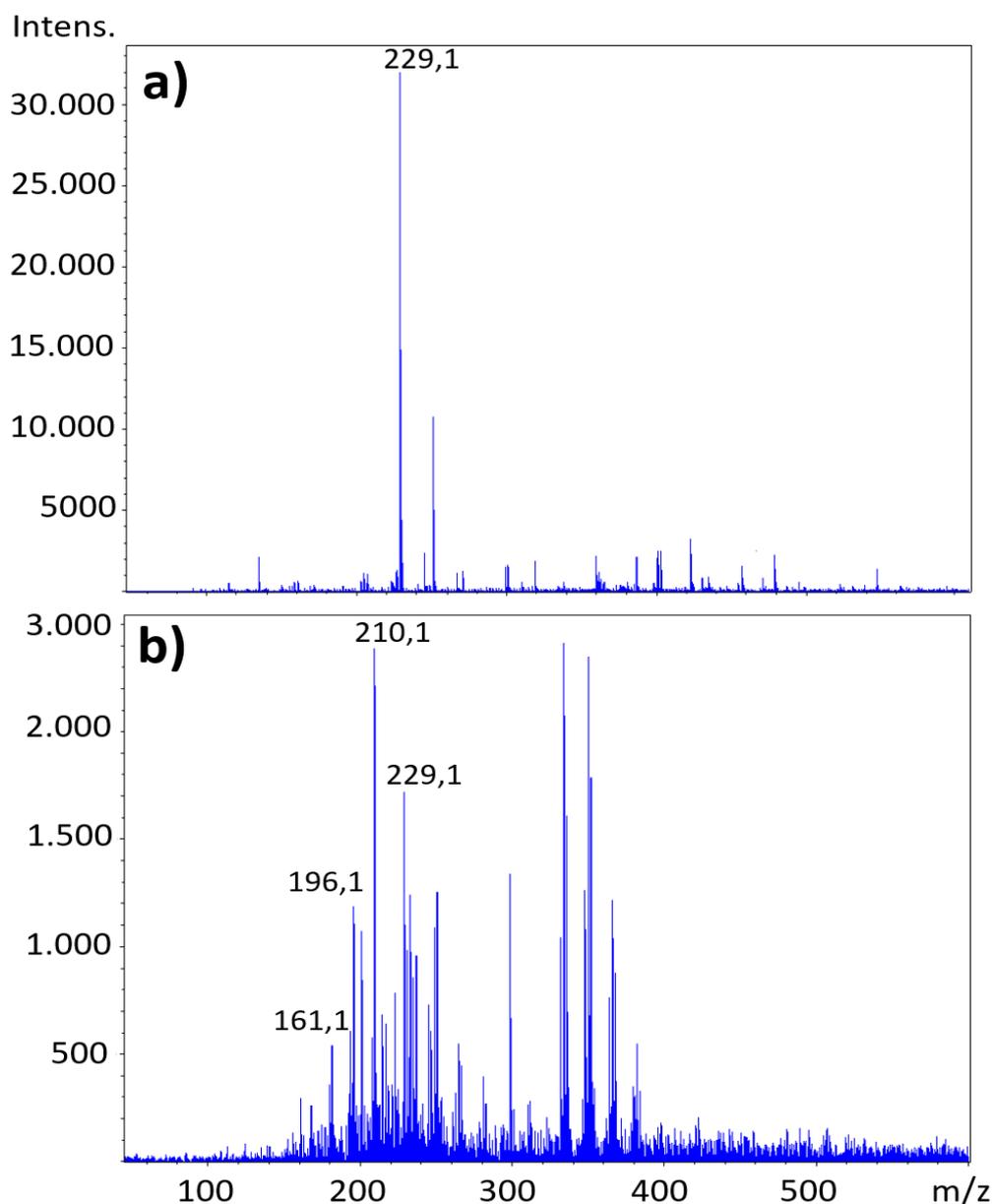
A Figura 35 apresenta os espectros de massas da solução padrão de Na-IBU 20,0 mg L⁻¹, antes e após irradiação com o FFA/PO por 105 min. Utilizou-se a técnica para se quantificar o IBU, a fim de realizar uma comparação com os resultados obtidos por UV-Vis e com outros trabalhos da literatura.

Na Figura 35(a) destaca-se o pico característico do IBU, referente ao íon IBU-Na⁺ com relação massa/carga (m/z) de 229 e intensidade de 32.000. Na Figura 35(b), a intensidade desse mesmo pico é de 1.700, correspondendo a uma redução de aproximadamente 95% após 105 min de irradiação com o FFA/PO, contrastando com a degradação medida por UV-Vis de 43% no mesmo tempo de ensaio.

Picos em posição de m/z mais elevados são resultados de processos de polimerização radicalar, iniciados pela atividade do fotocatalisador, análogo ao processo de formação de

radicais $\text{OH}\cdot$. Há três picos proeminentes com relação m/z menores que o pico característico do IBU, em 161,1; 196,1 e 210,1. Esses picos são coerentes com estruturas obtidas pela oxidação das cadeias laterais da estrutura do IBU, de acordo com as apresentadas na Figura 5 da Seção 2.3.1, ou seja, sem degradação do anel aromático e, portanto, atestam que a medida obtida por UV esteja relacionada com a oxidação e a abertura do anel, e não com a redução da concentração da molécula específica do IBU.

Figura 35 – Espectro de massas da (a) solução padrão de Na-IBU $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ e (b) solução irradiada com o FFA/PO durante 105 min.



Em contrapartida, a medida por MS se refere à redução da molécula específica do IBU, pois os subprodutos de degradação, mesmo os que contêm núcleo aromático, não serão quantificados no pico em 229,1. Essa medida, embora tenha sido feita de forma limitada no presente estudo, é importante para comparação com outros trabalhos, que usualmente utilizam técnicas seletivas, como a MS na quantificação dos fármacos. Vale ressaltar que a degradação de 95% de IBU, após 105 min de ensaio, está na ordem de eficiência de outros POAs, descritos na Seção 2.3.

A presença simultânea do IBU, produtos de oxidação de cadeia e produtos de abertura de anel, indica que os diferentes processos de oxidação ocorrem de forma simultânea, o que corrobora a suposição de que os subprodutos de degradação têm constantes de adsorção similares ao IBU, atestando a baixa seletividade do radical $\text{OH}\cdot$, conforme foi reportado por Choina *et al.* [57]. Neste trabalho, os pesquisadores avaliaram extensivamente os produtos formados a partir da fotodegradação do IBU utilizando TiO_2 .

A redução de 95% de IBU implica na perda dos efeitos toxicológicos específicos do fármaco, mas não representa a perda de toxicidade de uma forma geral do efluente, devido aos produtos aromáticos formados. Alternativamente, a quebra do anel benzênico, em álcoois, ácidos carboxílicos de cadeia curta ou mesmo mineralização completa, que se refere à medida de UV, representa redução da toxidade geral e da persistência dos subprodutos no meio ambiente, visto que tais moléculas menores são mais facilmente assimiladas pela microbiota do que os compostos aromáticos dos quais estas se originaram [102].

4.3.9 Ensaios de reutilização do FFA/PO e FFA/cobre

Amostras do FFA/PO e do FFA/cobre passaram por três ciclos de irradiação de 150 min para avaliar a lixiviação de titânio e cobre desses FFAs, respectivamente, e verificar se a atividade fotocatalítica se mantém ao longo desses ciclos. A degradação de IBU após

cada ciclo com o FFA/PO e com o FFA/cobre encontra-se na Figura 36. Na Tabela 9 está apresentada a perda por lixiviação de TiO_2 e de cobre, do FFA/PO e do FFA/cobre, respectivamente.

Figura 36 – Degradação do IBU após cada ciclo de degradação utilizando os FFA/PO e FFA/cobre.

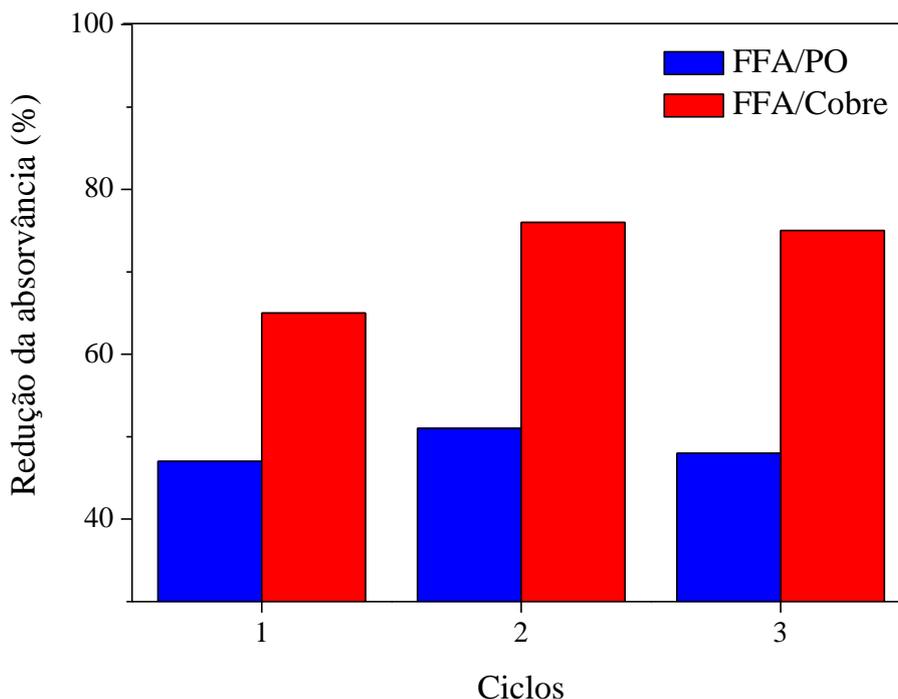


Tabela 9 – Lixiviação de titânio e cobre após cada ciclo de degradação, utilizando FFA/PO e FFA/cobre.

Ciclos	Lixiviação de Ti pelo FFA/PO (%)	Lixiviação de Cu pelo FFA/cobre (%)
1	0,15	19,7
2	0,14	18,1
3	0,03	7,0

No caso do FFA/PO, não se observa redução na atividade fotocatalítica até o terceiro ciclo de degradação. O TiO_2 tem alta estabilidade química e mantém suas propriedades durante o ensaio. No mais, a Tabela 9 mostra que o TiO_2 tem boa aderência no FFA/PO, com quantidades lixiviadas menores que 0,5% em massa após três ensaios (total de 450 min de irradiação), tendo como base o total de material presente no FFA/PO. A lixiviação ainda tem

tendência de reduzir com o número de ciclos; dessa forma, a perda de material é cada vez menos acentuada com o aumento do tempo de ensaio. Tais dados corroboram os resultados obtidos por variação da frequência de ressonância, discutidos na Seção 4.3.2, que demonstram alta estabilidade do FFA/PO em meio aquoso.

Um comportamento diferente é observado para o FFA/cobre, que apresenta aumento da atividade fotocatalítica após o primeiro ciclo. Supõe-se que os íons cobre incorporados no FFA sejam reduzidos mais eficientemente durante o ensaio do que durante a fotorredução utilizando lâmpada UV 254 nm 6 W, pois esta última fornece menos energia ao filme que o simulador solar, fazendo com que haja mais cobre reduzido após o primeiro ensaio. Esse comportamento pode ser derivado também da Figura 31, no qual se observa que a progressão da degradação do IBU utilizando o FFA/PO e o FFA/cobre são similares até 60 min de ensaio e maior para o FFA/cobre após esse tempo. A diferença de atividade fotocatalítica entre os dois FFAs aumenta progressivamente, indicando que há formação de compostos fotoativos, podendo ser cobre metálico ou seus óxidos, no FFA/cobre nas primeiras etapas do ensaio, o que acaba aumentando a sua eficiência nas etapas posteriores. Já nos segundo e terceiro ciclos, há a estabilização da degradação do IBU em torno de 75% após 150 min.

A perda de cobre para o meio é significativa. Embora, assim como no caso do titânio, ela diminua com o número de ciclos, a perda de cobre após três ciclos de ensaio é de 45% do total inicialmente incorporado no FFA/cobre. No entanto, não há indicativos de que esta redução no teor de cobre do filme diminua seu potencial fotocatalítico, o que pode significar que o cobre perdido para o meio reacional é aquele que não está devidamente aderido ao filme e, conseqüentemente, não atua em conjunto com o TiO_2 , uma vez que contato direto é necessário para a transferência de elétrons. Dessa forma, é possível que modificações no procedimento de lavagem sejam uma alternativa simples para remover o excesso de cobre não aderido antes da aplicação.

Como a lixiviação tende a reduzir com o número de ciclos, é seguro afirmar que a eficiência, em um quarto ou quinto ciclo, por exemplo, se mantenha, conforme observado na Figura 36. Contudo, estudos adicionais precisam ser realizados para verificar se a eficiência se mantém em um número elevado de ciclos, sobretudo, considerando que a matriz é polimérica e pode ser oxidada durante a fotocatalise.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi possível definir as condições de deposição dos filmes de PAA/PAH/TiO₂ que resultaram na melhor atividade fotocatalítica para degradação do fármaco ibuprofeno com alto rigor estatístico. O pH da solução catiônica e a concentração de TiO₂ foram as únicas variáveis estatisticamente significativas em relação à atividade fotocatalítica dos filmes.

A deposição com pH da solução catiônica de 3,5, pH da solução aniônica de 4,5, concentração de TiO₂ de 3,0 g L⁻¹, e concentração de PAH e PAH de 5,0 mmol L⁻¹, corresponderam ao ponto ótimo dos filmes testados, apresentando cerca de 50% de degradação de IBU, após 150 min de irradiação.

A partir dos planejamentos experimentais realizados, foi possível verificar que o FFA/PO é o que apresenta a maior área superficial dentre os FFAs produzidos. A rugosidade dos filmes tem relação diretamente proporcional à concentração de TiO₂ e a área superficial tem relação quadrática com o pH da solução catiônica. A espessura e a atividade fotocatalítica dependem de ambas as variáveis de forma quadrática e são resultado da interação eletrostática entre os componentes dos filmes, que não formam ligações químicas.

O FFA/PO é composto de 16% de TiO₂ em massa, distribuído nanometricamente de forma homogênea. A presença das nanopartículas de TiO₂ é determinante no mecanismo de deposição dos filmes, sendo responsável pela sua estrutura rugosa e deposição heterogênea, em decorrência da sua forte interação com o PAA, e conseqüentemente com o FFA como um todo. O filme resultante tem formato de “nuvem” e ampliada área de contato com o efluente.

O FFA/PO é altamente hidratável, incorporando 9 vezes a própria massa em água quando imerso em meio aquoso ao mesmo tempo que mantém sua estabilidade e insolubilidade. Em 450 min de irradiação no efluente contendo IBU, menos de 0,5% em

massa do TiO_2 incorporado foi lixiviado para a solução e manteve a mesma taxa de degradação durante o tempo total de ensaio, correspondendo a três ciclos individuais, mostrando que o FFA/PO tem potencial para utilização durante diversos ciclos, sem lançar quantidades relevantes de nano- TiO_2 no meio ambiente.

A fotossensibilização do FFA/PO pode ser facilmente realizada com a imersão deste em soluções que contenham o sensibilizador. Sensibilização com cobre e CHLN foram efetuadas com sucesso. A incorporação da CHLN não aumentou a degradação de IBU, mas foi eficaz frente ao paracetamol, melhorando em 22% a eficiência dos FFAs em relação a esse fármaco, indicando que o corante é melhor na degradação de compostos que não contenham a função ácido carboxílico na sua estrutura.

O FFA/cobre, por sua vez, aumentou em 32% a degradação do IBU, atingindo 66% de degradação em 150 min de ensaio, levando-se em consideração as medidas de UV-Vis. Esse valor sobe para 76% nos ciclos seguintes, o que equivale a um aumento de 52% em relação ao FFA/PO, mesmo que a concentração total de cobre no filme caia 45% após 450 min de ensaio, indicando que mais espécies fotoativas estão sendo formadas durante a irradiação. Pode-se inferir que a concentração de cobre pode ser reduzida, visto que a lixiviação deste não reduziu a eficiência do FFA/cobre, ou seja, o cobre se encontra em excesso nesse FFA. Para a confirmação de quais são as espécies formadas, provavelmente Cu, CuO ou Cu_2O , estudos adicionais precisam ser efetuados.

A cinética de degradação do FFA/PO e do FFA/cobre são de pseudo-primeira ordem e coerentes com o modelo de Langmuir-Hinselwood de fotocatalise. As constantes da taxa de redução do ibuprofeno foram determinadas em $0,004 \text{ min}^{-1}$ e $0,007 \text{ min}^{-1}$ para o FFA/PO e FFA/cobre, respectivamente. Observou-se, portanto, que a sensibilização quase dobra a constante de degradação.

Ao se medir a degradação de IBU por espectrometria de massas, utilizando o

FFA/PO, observou-se uma redução de 95% na concentração de IBU após 105 min de irradiação. Esse valor é coerente com os reportados pela literatura para outros processos de tratamento avançados.

A aplicação dos materiais desenvolvidos nesse trabalho é uma alternativa ambientalmente amigável aos tratamentos convencionais de efluentes por utilizarem apenas a luz solar como fonte energética e apresentarem liberação mínima de produtos ao meio. A baixa seletividade do processo de fotocatalise abre a possibilidade para degradação de vários contaminantes orgânicos de forma simultânea. No mais, os FFAs são um substrato versátil para a incorporação de corantes, outras partículas semicondutoras ou metálicas e demais substâncias que possam catalisar a degradação de poluentes específicos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho focou na degradação do IBU, mas o processo de fotocatalise realizado com os FFAs é altamente não-seletivo. Dessa forma, os FFAs aqui produzidos e otimizados podem ser aplicados a qualquer fármaco em meio aquoso. Na presença de múltiplas espécies orgânicas, a competição por sítios ativos seria relevante e, portanto, a eficiência geral dependerá da concentração total de matéria orgânica no meio. Os FFAs podem ser aplicados por diversos ciclos. Projetando-se para uma aplicação real, isto significa que não há perda de atividade ou lixiviação de TiO_2 para o meio após diversas horas de exposição ao efluente e à radiação solar.

7 REFERÊNCIAS

- [1] S.A. Snyder, R.A. Trenholm, E.M. Snyder, G.M. Bruce, R.C. Pleus, J.D.C. Hemming, *Toxicological Relevance of EDCs and Pharmaceuticals in Drinking Water*, AWWA Research Foundation, Denver, 2008.
- [2] A. Kumar, I. Xagorarakis, Pharmaceuticals, personal care products and endocrine-disrupting chemicals in U.S. surface and finished drinking waters: A proposed ranking system, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 5972–5989. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.08.048.
- [3] S. Webb, T. Ternes, M. Gibert, K. Olejniczak, Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water, *Toxicol. Lett.* 142 (2003) 157–167. doi:10.1016/S0378-4274(03)00071-7.
- [4] J. Radjenović, C. Sirtori, M. Petrović, D. Barceló, S. Malato, Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: Kinetics and characterization of major intermediate products, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 255–264. doi:10.1016/j.apcatb.2009.02.013.
- [5] A. Ghauch, A.M. Tuqan, N. Kibbi, Ibuprofen removal by heated persulfate in aqueous solution: A kinetics study, *Chem. Eng. J.* 197 (2012) 483–492. doi:10.1016/j.cej.2012.05.051.
- [6] M. Markovic, M. Jovic, D. Stankovic, V. Kovacevic, G. Roglic, G. Gojgic-Cvijovic, D. Manojlovic, Application of non-thermal plasma reactor and Fenton reaction for degradation of ibuprofen, *Sci. Total Environ.* 505 (2015) 1148–1155. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.11.017.
- [7] C. Wang, Y. Yu, L. Yin, J. Niu, L.A. Hou, Insights of ibuprofen electro-oxidation on metal-oxide-coated Ti anodes: Kinetics, energy consumption and reaction mechanisms, *Chemosphere.* 163 (2016) 584–591. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.08.057.
- [8] S. Han, K. Choi, J. Kim, K. Ji, S. Kim, B. Ahn, J. Yun, K. Choi, J.S. Khim, X. Zhang, J.P. Giesy, Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*, *Aquat. Toxicol.* 98 (2010) 256–264. doi:10.1016/j.aquatox.2010.02.013.
- [9] M. Huerta-Fontela, M.T. Galceran, F. Ventura, Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment, *Water Res.* 45 (2011) 1432–1442. doi:10.1016/j.watres.2010.10.036.
- [10] N. Vieno, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland, *Water Res.* 41 (2007) 1001–1012. doi:10.1016/j.watres.2006.12.017.
- [11] Y. Yang, Y.S. Ok, K. Kim, E.E. Kwon, Y.F. Tsang, Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review, *Sci. Total Environ.* 596–597 (2017) 303–320. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.04.102.
- [12] M. Anpo, P. V. Kamat, *Environmentally benign photocatalysts: applications of titanium oxide-based materials*, Springer, New York, 2010.

- <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-48444-0>.
- [13] S. Li, H. Ma, L.K. Wallis, M.A. Etterson, B. Riley, D.J. Hoff, S.A. Diamond, Impact of natural organic matter on particle behavior and phototoxicity of titanium dioxide nanoparticles, *Sci. Total Environ.* 542 (2016) 324–333. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.09.141.
 - [14] P. Venditti, L. Di Stefano, S. Di Meo, Mitochondrial metabolism of reactive oxygen species, *Mitochondrion*. 13 (2013) 71–82. doi:10.1016/j.mito.2013.01.008.
 - [15] B.N. Nunes, L.F. Paula, Í.A. Costa, A.E.H. Machado, L.G. Paterno, A.O.T. Patrocínio, Layer-by-layer assembled photocatalysts for environmental remediation and solar energy conversion, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 32 (2017) 1–20. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2017.05.002.
 - [16] V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. van der Ploeg, S.E.A.T.M. van de Zee, C.J. Ritsema, Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management, *Int. Soil Water Conserv. Res.* 3 (2015) 57–65. doi:10.1016/j.iswcr.2015.03.002.
 - [17] S. Sauvé, M. Desrosiers, A review of what is an emerging contaminant, *Chem. Cent. J.* 8 (2014) 8–15. doi:10.1186/1752-153X-8-15.
 - [18] J. Liu, M. Wong, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China, *Environ. Int.* 59 (2013) 208–224. doi:10.1016/j.envint.2013.06.012.
 - [19] T.M. Muthanna, The impact of hospital sewage discharge on the assessment of environmental risk posed by priority pharmaceuticals: Hydrodynamic modelling and measurements, in: 11th International Conference on Urban Drainage, Edinburgh, 2008: pp. 1–10.
 - [20] O.R. Price, G.O. Hughes, N.L. Roche, P.J. Mason, Improving emissions estimates of home and personal care products ingredients for use in EU risk assessments, *Integr. Environ. Assess. Manag.* 6 (2010) 677–684. doi:10.1002/ieam.88.
 - [21] K.R. Kim, G. Owens, S.I. Kwon, K.H. So, D.B. Lee, Y.S. Ok, Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotics in the terrestrial environment, *Water. Air. Soil Pollut.* 214 (2011) 163–174. doi:10.1007/s11270-010-0412-2.
 - [22] S. Ortiz de García, G.P. Pinto, P.A. García-Encina, R. Irusta Mata, Ranking of concern, based on environmental indexes, for pharmaceutical and personal care products: An application to the Spanish case, *J. Environ. Manage.* 129 (2013) 384–397. doi:10.1016/j.jenvman.2013.06.035.
 - [23] A. Ramirez, R. Brain, S. Usenko, M. Mottaleb, J. O'Donnell, L. Stahl, J. Wathen, B. Snyder, J. Pitt, P. Perez-Hurtado, L. Dobbins, B. Brooks, C. Chambliss, Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in fish: results of a national pilot study in the United States, *Environ. Toxicol. Chem.* 28 (2009) 2587–2597. doi:10.1897/08-561.1.
 - [24] L. Gunnarsson, M. Adolfsson-Erici, B. Björlenius, C. Rutgersson, L. Förlin, D.G.J. Larsson, Comparison of six different sewage treatment processes-Reduction of estrogenic substances and effects on gene expression in exposed male fish, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 5235–5242. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.06.018.
 - [25] T. Ding, M. Yang, J. Zhang, B. Yang, K. Lin, J. Li, J. Gan, Toxicity, degradation and

- metabolic fate of ibuprofen on freshwater diatom *Navicula* sp., *J. Hazard. Mater.* 330 (2017) 127–134. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.02.004.
- [26] A.L. Spongberg, J.D. Witter, J. Acuña, J. Vargas, M. Murillo, G. Umaña, E. Gómez, G. Perez, Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters, *Water Res.* 45 (2011) 6709–6717. doi:10.1016/j.watres.2011.10.004.
- [27] A. Ginebreda, I. Muñoz, M.L. de Alda, R. Brix, J. López-Doval, D. Barceló, Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain), *Environ. Int.* 36 (2010) 153–162. doi:10.1016/j.envint.2009.10.003.
- [28] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1202–1211. doi:10.1021/es011055j.
- [29] R.D. Kramer, A. Mizukawa, A.H. Ide, L.O. Marcante, Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR., 20 (2015) 657–667.
- [30] B. Boger, F.S. Tonin, P. Guillermo, P. Zamora, R. Wagner, E.C. Gomes, Micropoluentes emergentes de origem farmacêutica em matrizes aquosas do Brasil: uma revisão sistemática Pharmaceutical micropollutants in brazilian aqueous samples: A systematic review, *Ciência e Nat.* 37 (2015) 725–739. doi:10.5902/2179460X18174.
- [31] L. Wang, Y. Peng, X. Nie, B. Pan, P. Ku, S. Bao, Gene response of CYP360A, CYP314, and GST and whole-organism changes in *Daphnia magna* exposed to ibuprofen, *Comp. Biochem. Physiol. Part - C Toxicol. Pharmacol.* 179 (2016) 49–56. doi:10.1016/j.cbpc.2015.08.010.
- [32] N. Veldhoen, R.C. Skirrow, L.L.Y. Brown, G. Van Aggelen, C.C. Helbing, Effects of acute exposure to the non-steroidal anti-inflammatory drug ibuprofen on the developing North American bullfrog (*Rana catesbeiana*) tadpole, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 10439–10447. doi:10.1021/es502539g.
- [33] Y. Yoon, P. Westerhoff, S.A. Snyder, E.C. Wert, Nanofiltration and Ultrafiltration of Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals and Personal Care Products, *J. Memb. Sci.* 270 (2006) 88–100. doi:10.1016/j.memsci.2005.06.045.
- [34] M. Röhricht, J. Krisam, U. Weise, U.R. Kraus, R.-A. Düring, Elimination of Carbamazepine, Diclofenac and Naproxen from Treated Wastewater by Nanofiltration, *Soil Air Water.* 37 (2009) 638–641. doi:10.1002/clen.200900040.
- [35] K. Zoschke, C. Engel, H. Bo, E. Worch, Adsorption of geosmin and 2-methylisoborneol onto powdered activated carbon at non-equilibrium conditions: Influence of NOM and process modelling, 5 (2011) 0–6. doi:10.1016/j.watres.2011.06.006.
- [36] L. Hernández-Leal, H. Temmink, G. Zeeman, C.J.N. Buisman, Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon, *Water Res.* 5 (2011) 1–10. doi:10.1016/j.watres.2011.03.009.
- [37] K. Choi, S. Kim, S. Kim, Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 38–43. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.059.

- [38] A. Papageorgiou, D. Voutsas, N. Papadakis, Science of the Total Environment Occurrence and fate of ozonation by-products at a full-scale drinking water treatment plant, *Sci. Total Environ.* 481 (2014) 392–400. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.02.069.
- [39] G. Boczkaj, A. Fernandes, Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review, *Chem. Eng. J.* 320 (2017) 608–633. doi:10.1016/j.cej.2017.03.084.
- [40] J.M. Poyatos, M.M. Muño, M.C. Almecija, J.C. Torres, E. Hontoria, F. Osorio, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art, *Water Air Soil Pollut.* 205 (2010) 187–204. doi:10.1007/s11270-009-0065-1.
- [41] D. Shahidi, R. René, A. Azzouz, Applied Catalysis B: Environmental Advances in catalytic oxidation of organic pollutants – Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts, *Appl. Catal. B, Environ.* 174–175 (2015) 277–292. doi:10.1016/j.apcatb.2015.02.042.
- [42] T. Mokudai, K. Nakamura, T. Kanno, Y. Niwano, Presence of Hydrogen Peroxide, a Source of Hydroxyl Radicals, in Acid Electrolyzed Water, *PLoS One.* 7 (2012) 1–8. doi:10.1371/journal.pone.0046392.
- [43] A.L.N. Mota, L.F. Albuquerque, L.T.C. Beltrame, O. Chiavone-Filho, A. Machulek, C.A.O. Nascimento, Advanced Oxidation Processes and their Application in the Petroleum Industry: A Review, *Brazilian J. Pet. Gas.* 2 (2008) 122–142. doi:10.5419/bjpg.v2i3.57.
- [44] M.I. Litter, Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, in: P. Boule, D.W. Bahnemann, P.K.J. Robertson (Eds.), *Environ. Photochem. Part II*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005: pp. 325–366. doi:10.1007/b138188.
- [45] S. Lee, S. Park, TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1761–1769. doi:10.1016/j.jiec.2013.07.012.
- [46] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11 (2007) 401–425. doi:10.1016/j.rser.2005.01.009.
- [47] K. Kim, S. Ihm, Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 16–34. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.011.
- [48] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res.* 44 (2010) 2997–3027. doi:10.1016/j.watres.2010.02.039.
- [49] K. Ozawa, M. Emori, S. Yamamoto, R. Yukawa, S. Yamamoto, R. Hobar, K. Fujikawa, H. Sakama, I. Matsuda, Electron-hole recombination time at TiO₂ single-crystal surfaces: Influence of surface band bending, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1953–1957. doi:10.1021/jz500770c.
- [50] X. Chen, S.S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem. Rev.* (2007) 2891–2959.
- [51] M.D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J.M. Coronado, Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities, *Energy Environ. Sci.* (2009) 1231–1257. doi:10.1039/b907933e.

- [52] X. Shang, B. Li, C. Li, X. Wang, T. Zhang, S. Jiang, Preparation and enhanced visible light catalytic activity of TiO₂ sensitized with Benzimidazolone Yellow H3G, Dye. Pigment. 98 (2013) 358–366. doi:10.1016/j.dyepig.2013.03.009.
- [53] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics., J. Phys. Chem. 98 (1994) 13669–13679. doi:DOI: 10.1021/j100102a038.
- [54] M.I. Litter, Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems, Appl. Catal. B Environ. 23 (1999) 89–114. doi:10.1016/S0926-3373(99)00069-7.
- [55] A.A.M. Farag, Optical absorption of sodium copper chlorophyllin thin films in UV-vis-NIR region, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 65 (2006) 667–672. doi:10.1016/j.saa.2005.12.026.
- [56] N. Miranda-García, S. Suárez, B. Sánchez, J.M. Coronado, S. Malato, M.I. Maldonado, Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant, Appl. Catal. B Environ. 103 (2011) 294–301. doi:10.1016/j.apcatb.2011.01.030.
- [57] J. Choina, H. Kosslick, C. Fischer, G.U. Flechsig, L. Frunza, A. Schulz, Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst, Appl. Catal. B Environ. 129 (2013) 589–598. doi:10.1016/j.apcatb.2012.09.053.
- [58] I. Georgaki, E. Vasilaki, N. Katsarakis, A study on the degradation of carbamazepine and Ibuprofen by TiO₂ & ZnO photo catalysis upon UV/Visible-light irradiation. American Journal of Analytical Chemistry., 5 (2014) 518–534. doi:10.4236/ajac.2014.58060.
- [59] C. Yuan, C.H. Hung, H.W. Li, W.H. Chang, Photodegradation of ibuprofen by TiO₂ co-doping with urea and functionalized CNT irradiated with visible light - Effect of doping content and pH, Chemosphere. 155 (2016) 471–478. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.04.055.
- [60] S.M. El-Sheikh, T.M. Khedr, A. Hakki, A.A. Ismail, W.A. Badawy, D.W. Bahnemann, Visible light activated carbon and nitrogen co-doped mesoporous TiO₂ as efficient photocatalyst for degradation of ibuprofen, Sep. Purif. Technol. 173 (2017) 258–268. doi:10.1016/j.seppur.2016.09.034.
- [61] Z. Zhang, P.A. Maggard, Investigation of photocatalytically-active hydrated forms of amorphous titania, TiO₂ nH₂O, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 186 (2007) 8–13. doi:10.1016/j.jphotochem.2006.07.004.
- [62] Z. Song, J. Hrbek, R. Osgood, Formation of TiO₂ nanoparticles by reactive-layer-assisted deposition and characterization by XPS and STM, Nano Lett. 5 (2005) 1327–1332. doi:10.1021/nl0505703.
- [63] L. Ter Minassian-Saraga, B. Vincent, M. Adler, A. Barraud, N. V. Churaev, D.F. Eaton, H. Kuhn, M. Misono, D. Platanov, J. Ralston, A. Silberberg, J.N. Zemel, Thin films including layers: terminology in relation to their preparation and characterization. IUPAC recommendations 1994, Thin Solid Films. 277 (1996) 7–78. doi:10.1016/0040-6090(95)08148-8.
- [64] V. Zucolotto, M. Ferreira, Marcia R. Cordeiro, C.J.L. Constantino, D.T. Balogh, A.R. Zanatta, W.C. Moreira, O.N. Oliveira, Unusual interactions binding iron tetrasulfonated phthalocyanine and poly(allylamine hydrochloride) in layer-by-layer

- films, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 3733–3737. doi:10.1021/jp027573d.
- [65] J. Sagiv, Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* 399 (1980) 92–98. doi:10.1021/ja00521a016.
- [66] G. Decher, J. Hong, Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces, *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.* 46 (1991) 321–327. doi:10.1002/masy.19910460145.
- [67] M. Raposo, O.N. Oliveira Jr, Adsorption mechanisms in layer-by-layer films, *Brazilian J. Phys.* 28 (1998). doi:10.1590/S0103-97331998000400014.
- [68] G. Decher, Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites, *Science* (80-.). 277 (1997) 1232–1237. doi:10.1126/science.277.5330.1232.
- [69] A.C.R. Faria, F.D. Menezes, R. Milani, M.B. Pereira, R. V. Gonçalves, F. Horowitz, M. Giovanela, G. Machado, J.S. Crespo, Preparation, characterization and application of polyelectrolytes/TiO₂/CdSe self-assembled films, *Thin Solid Films.* 551 (2014) 79–85. doi:10.1016/j.tsf.2013.11.116.
- [70] D. Lee, D. Omolade, R.E. Cohen, M.F. Rubner, pH-Dependent Structure and Properties of TiO₂/SiO₂ Nanoparticle Multilayer Thin Films, *Chem. Mater.* 19 (2007) 1427–1433. doi:10.1021/cm070111y.
- [71] M. Miyauchi, A. Ikezawa, H. Tobimatsu, H. Irie, Zeta potential and photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ thin films, *Phys. Chem.* 6 (2004) 865–870. doi:10.1039/B314692H.
- [72] J. Choi, M.F. Rubner, Influence of the degree of ionization on weak polyelectrolyte multilayer assembly, *Macromolecules.* 38 (2005) 116–124. doi:10.1021/ma048596o.
- [73] S.S. Shiratori, M.F. Rubner, pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes, *Macromolecules.* 33 (2000) 4213–4219. doi:10.1021/ma991645q.
- [74] V.A. Sakkas, M.A. Islam, C. Stalikas, T.A. Albanis, Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 33–44. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.050.
- [75] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escaleira, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta.* 76 (2008) 965–977. doi:10.1016/j.talanta.2008.05.019.
- [76] R.H. Myers, D.C. Montgomery, C.M. Anderson-Cook, *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments* (Wiley Series in Probability and Statistics), Wiley, 2016.
- [77] D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 5th Edition, Wiley, 2000.
- [78] N. Dal'Acqua, F.R. Scheffer, R. Boniatti, B.V.M. da Silva, J.V. de Melo, J. da Silva Crespo, M. Giovanela, M.B. Pereira, D.E. Weibel, G. Machado, Photocatalytic Nanostructured Self-Assembled Poly(allylamine hydrochloride)/Poly(acrylic acid) Polyelectrolyte Films Containing Titanium Dioxide–Gold Nanoparticles for Hydrogen Generation, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 23235–23243. doi:10.1021/jp404429r.
- [79] I. Aggeryd, Å. Olin, Determination of the degree of substitution of sodium

- carboxymethylcellulose by potentiometric titration and use of the extended henderson-hasselbalch equation and the simplex method for the evaluation, *Talanta*. 32 (1985) 645–649. doi:10.1016/0039-9140(85)80160-0.
- [80] V. Uvarov, I. Popov, Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials, *Mater. Charact.* 85 (2013) 111–123. doi:10.1016/j.matchar.2013.09.002.
- [81] L.V.R. Beltrami, M. Beltrami, M. Roesch-Ely, S.R. Kunst, F.P. Missell, E.J. Birriel, C. de F. Malfatti, Magnetoelastic sensors with hybrid films for bacteria detection in milk, *J. Food Eng.* 212 (2017) 18–28. doi:10.1016/j.jfoodeng.2017.05.010.
- [82] C.A. Grimes, K.G. Ong, K. Loiselle, P.G. Stoyanov, D. Kouzoudis, Y. Liu, C. Tong, F. Tefiku, Magnetoelastic sensors for remote query environmental monitoring, *Smart Mater. Struct.* 8 (1999) 639–646. doi:10.1088/0964-1726/8/5/314.
- [83] W. Shen, L.C. Mathison, V.A. Petrenko, B.A. Chin, Design and characterization of a magnetoelastic sensor for the detection of biological agents, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010). doi:10.1088/0022-3727/43/1/015004.
- [84] C.A. Grimes, S.C. Roy, S. Rani, Q. Cai, Theory, instrumentation and applications of magnetoelastic resonance sensors: A review, *Sensors*. 11 (2011) 2809–2844. doi:10.3390/s110302809.
- [85] H.H. Tønnesen, *Phostability of Drugs and Drug Formulations*, 2nd ed., CRC Press, 2004.
- [86] P.E. Stevenson, *The Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*, *J. Chem. Educ.* 41 (1964) 234–239. doi:10.1021/ed041p234.
- [87] N. Dal'Acqua, A.B. de Mattos, I. Krindges, M.B. Pereira, H. da S. Barud, S.J.L. Ribeiro, G.C.S. Duarte, C. Radtke, L.C. Almeida, M. Giovanela, J. da S. Crespo, G. Machado, Characterization and Application of Nanostructured Films Containing Au and TiO₂ Nanoparticles Supported in Bacterial Cellulose, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 340–349. doi:10.1021/jp509359b.
- [88] J. Daillant, *Short and Long Chains at Interfaces: Proceedings of the Xxxth Rencontres de Moriond*, Editions Frontieres, Villars sur Ollon, 1995.
- [89] Y. Amao, K. Kato, Chlorophyll assembled electrode for photovoltaic conversion device, *Electrochim. Acta*. 53 (2007) 42–45. doi:10.1016/j.electacta.2007.02.071.
- [90] L.J. Kirwan, P.D. Fawell, W. Van Bronswijk, In situ FTIR-ATR examination of poly(acrylic acid) adsorbed onto hematite at low pH, *Langmuir*. 19 (2003) 5802–5807. doi:10.1021/la027012d.
- [91] D.A. Skoog, J.F. Holler, S.R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, Belmont, 2007. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [92] H.C. Zhao, X.T. Wu, W.W. Tian, S.T. Ren, Synthesis and Thermal Property of Poly(Allylamine Hydrochloride), *Adv. Mater. Res.* 150–151 (2010) 1480–1483. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.150-151.1480.
- [93] S. Bagheri, K. Shameli, S. Bee, A. Hamid, Synthesis and Characterization of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles Using Egg White Solution via Sol-Gel Method, *J. Chem.* 2013 (2013) 1–5. doi:10.1155/2013/848205.
- [94] J. Zhang, M. Sun, L. Zhang, X. Xie, Water Absorbency of Poly (sodium acrylate)

- Superabsorbents Crosslinked with Modified Poly (ethylene glycol), 90 (2003) 1851–1856. doi:10.1002/app.12844.
- [95] J. Zhang, K. Yuan, Y.P. Wang, S.J. Gu, S. tang Zhang, Preparation and properties of polyacrylate/bentonite superabsorbent hybrid via intercalated polymerization, *Mater. Lett.* 61 (2007) 316–320. doi:10.1016/j.matlet.2006.04.055.
- [96] M.C. Vebber, A.C.R. Faria, N. Dal’Acqua, L.L. Beal, G. Fetter, G. Machado, M. Giovanella, J.S. Crespo, Hydrogen production by photocatalytic water splitting using poly(allylamine hydrochloride)/poly(acrylic acid)/TiO₂/copper chlorophyllin self-assembled thin films, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 17995–18004. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.07.238.
- [97] S. Chianese, P. Iovino, S. Canzano, M. Prisciandaro, D. Musmarra, Ibuprofen degradation in aqueous solution by using UV light, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 22878–22886. doi:10.1080/19443994.2016.1153908.
- [98] F.Z. Eltz, Filmes de PAH / PAA com Nanopartículas Metálicas para a Desinfecção de Efluentes Industriais Fabiana Zarpelon Eltz Filmes de PAH / PAA com Nanopartículas Metálicas para a Desinfecção de Efluentes Industriais, University of Caxias do Sul, 2017. [https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/3603/Tese Fabiana Zarpelon Eltz.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/3603/Tese_Fabiana_Zarpelon_Eltz.pdf?sequence=1&isAllowed=y).
- [99] G. Calogero, I. Citro, C. Crupi, G. Di Marco, Absorption spectra and photovoltaic characterization of chlorophyllins as sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 132 (2014) 477–484. doi:10.1016/j.saa.2014.04.196.
- [100] P. Atkins, J. De Paula, *Elements of Physical Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, New York, 2010. doi:10.1126/science.26.670.588-a.
- [101] D. Chen, A.K. Ray, Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension, *Water Res.* 32 (1998) 3223–3234. doi:10.1016/S0043-1354(98)00118-3.
- [102] U. Hübner, U. von Gunten, M. Jekel, Evaluation of the persistence of transformation products from ozonation of trace organic compounds - A critical review, *Water Res.* 68 (2015) 150–170. doi:10.1016/j.watres.2014.09.051.