

Preparação e Caracterização de Filmes Finos Automontados de PAH/PAA/TiO₂ Fotossensibilizados com Clorofilina Cúprica para a Fotodegradação de Paracetamol

Henrique Faccin da Silva[†], Mário César Vebber[†], Geolar Fetter^{††}, Marcelo Giovanela[†], Janaina da Silva Crespo^{†*}

Resumo

A utilização da energia solar para a degradação de contaminantes emergentes por meio da fotocatalise é uma alternativa promissora aos sistemas convencionais de tratamento de água e efluentes industriais. Desta forma, filmes finos automontados (FFAs) por adsorção física, e contendo polieletrólitos orgânicos e semicondutores inorgânicos, podem ser aplicados em dispositivos para a degradação de fármacos. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi preparar e caracterizar FFAs obtidos pela combinação de hidrocloreto de polialilamina (PAH), poli(ácido acrílico) (PAA), dióxido de titânio nanoparticulado (TiO₂) e do fotossensibilizador clorofilina cúprica (Cu-chln), utilizando a técnica camada por camada (do inglês *Layer by Layer*, LbL) para aplicação na degradação fotocatalítica do paracetamol em solução aquosa. Foram fabricados FFAs de 81 camadas depositados sobre substratos de vidro. O TiO₂ e a Cu-chln apresentaram máximos de absorção (λ_{max}) na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) em 323 nm e 627 nm, e a partir desses dados foram determinados seus *gaps* de energia (*E_g*) em 3,0 eV e 1,85 eV, respectivamente. A *E_g* do TiO₂ é alta o suficiente para gerar radicais hidroxil, responsáveis pelo mecanismo de degradação do paracetamol. Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), foi possível observar que os FFAs possuem estrutura porosa, além de aglomerados esféricos de tamanho nanométrico. Além disso, a incorporação da Cu-chln tornou a superfície dos FFAs mais homogênea. A degradação do paracetamol foi determinada pela imersão dos FFAs em uma solução aquosa de paracetamol (10 mg L⁻¹), seguida por irradiação com uma lâmpada de xenônio (300 W), sendo observadas remoções de 23,7% e 43,6% para os FFAs contendo apenas TiO₂ e TiO₂ com Cu-chln, respectivamente. Os resultados mostraram que a utilização de TiO₂ e Cu-chln levam a uma melhor atividade fotocatalítica quando comparada à utilização dos componentes na forma individualizada, com eficiência do processo comparável aos sistemas coloidais sem a necessidade de ajuste do pH ou da concentração de O₂ no efluente.

Palavras-chave: Filmes Finos, Fotocatálise, Dióxido de Titânio, Clorofilina, Paracetamol.

Preparation and Characterization of Self-Assembled Thin Films of PAH/PAA/TiO₂ Photosensitized with Cupric Chlorophyllin for the Photodegradation of Paracetamol

Abstract

The use of solar energy for the degradation of emerging contaminants through photocatalysis is a promising alternative to conventional water and wastewater treatment. In this way, self-assembled thin films (SATFs) of organic polyelectrolytes and inorganic semiconductors can be applied in devices for degradation of pharmaceutical contaminants. In this context, the objective of this work was to prepare and characterize SATFs obtained by the combination of polyallylamine hydrochloride (PAH), poly(acrylic) acid (PAA), titanium dioxide nanoparticles (TiO₂) and cupric chlorophyllin (Cu-chln) photosensitizer, using the *Layer by Layer* (LbL) technique for application in the photocatalytic degradation of paracetamol in aqueous solution. SATFs with 81 layers deposited on glass substrates were prepared. TiO₂ and Cu-chln showed absorption maxima (λ_{max}) in the ultraviolet and visible (UV-Vis) regions at 323 nm and 627 nm, and from these data their energy gaps (*E_g*) were determined at 3.0 eV and 1.85 eV, respectively. The *E_g* of TiO₂ is wide enough to generate hydroxyl radicals responsible for the paracetamol degradation mechanism. Through the scanning electron microscopy with field emission gun images (SEM-FEG), it was possible to observe that the SATFs have a porous structure formed by agglomerated spheres of nanometric size. In addition, the incorporation of Cu-chln become more homogeneous the surface of FFAs. The degradation of paracetamol was determined by immersion of the SATFs in an aqueous solution of paracetamol (10 mg L⁻¹) followed by irradiation with a xenon lamp (300 W), with removal of 23.7% and 43.6 % for the SATFs containing only TiO₂ and TiO₂ with Cu-chln, respectively. The results showed that the use of TiO₂ and Cu-chln leads to better photocatalytic activity when compared to the separate components, with process efficiencies comparable to colloidal systems and without the need to adjust the pH or O₂ concentration in the wastewater.

Keywords: Thin Films, Photocatalysis, Titanium Dioxide, Chlorophyllin, Paracetamol.

[†]Universidade de Caxias do Sul – Área do Conhecimento Ciências Exatas e Engenharias; ^{††}Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México.

*Email: jsrespo@ucs.br

Data de envio: 13/07/2018

Data de aceite: 04/10/2018

I. INTRODUÇÃO

Desde o fim da década de 1990, o efeito dos fármacos no meio ambiente vem sendo intensivamente estudado e pesquisado [1-5]. Cada vez mais usados na medicina e na pecuária, os fármacos podem contaminar os corpos hídricos por diferentes vias. A presença dessas substâncias em águas pode ser devida a sua remoção incompleta em estações de tratamento de esgoto (ETEs), ao lançamento sem tratamento prévio de efluentes provenientes de indústrias farmacêuticas, além da disposição inadequada, após a expiração do prazo de validade [1]. Por esses motivos, diversos fármacos já foram identificados em água potável bruta e, até mesmo, em água tratada. As concentrações medidas variam de ng L^{-1} a centenas de $\mu\text{g L}^{-1}$. Para águas oriundas de indústrias farmacêuticas, as concentrações são superiores a $1.000 \mu\text{g L}^{-1}$ [2]. No Brasil, tais estudos ainda são escassos e pontuais.

Os efeitos negativos da contaminação por tais substâncias são mais pronunciados no sistema endócrino e no ciclo reprodutivo de diversas espécies [3]. Além disso, por se tratar de um tema de pesquisa relativamente novo, não existem normas regulamentadoras que enquadram os níveis de concentrações de fármacos permitidos nos recursos hídricos.

Amplamente empregado como antipirético e analgésico, o paracetamol tem se destacado nesse contexto por ser um dos principais fármacos encontrados no meio ambiente. Foram averiguados níveis de concentrações em amostras de fontes naturais de água nos Estados Unidos acima de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, e entre 1 e $6 \mu\text{g L}^{-1}$ em sistemas de esgoto e tratamento de efluentes na Europa. A utilização desse fármaco, em excesso ou em combinação com bebidas alcoólicas, pode acarretar problemas de insuficiência hepática e, inclusive, a morte [3,6].

A acumulação desses compostos em ambientes aquáticos pode ser minimizada, utilizando-se processos oxidativos avançados (POAs), onde uma espécie altamente reativa, como o radical hidroxil ($\text{HO}\cdot$, $E^0_{\text{oxi}} = +2,8 \text{ V}$), é gerada. A oxidação fotocatalítica heterogênea é um importante POA, no qual é utilizado um semicondutor, como o dióxido de titânio (TiO_2), cujos elétrons da banda de valência (BV) se movem para a de banda de condução (BC) (e^-), quando exposto à luz UV, deixando “buracos” positivos na BV. Dessa forma, são iniciadas reações de oxidação e redução na superfície do material semicondutor. Os “buracos” podem oxidar diretamente compostos orgânicos em uma solução aquosa, reagindo com grupos hidroxila (HO^-) e moléculas de água, originando radicais $\text{HO}\cdot$ [6].

A eficiência do processo de fotocatalise heterogênea, utilizando o TiO_2 , pode ser melhorada com o uso do mesmo na forma nanoparticulada, devido à maior área superficial para adsorção de contaminantes e, conseqüentemente, melhor fotodegradação. Ainda, a combinação de fotossensibilizadores pode aumentar a faixa de absorção de luz do espectro ultravioleta (UV) para o visível e melhorar a sua eficiência, uma vez que mais da metade da luz solar está compreendida nos comprimentos de onda visíveis [7,8]. A clorofilina cúprica (Cu-chln) é um corante semissintético, derivado da clorofila, atóxico e com *gap* de energia relativamente estreito, e que pode aproveitar a luz visível em

reações fotocatalíticas. Já foi reportado que esse corante pode aumentar a eficiência de dispositivos fotocatalíticos em até quatro vezes [9]. A Cu-chln também possui relevância ambiental por ser proveniente de fontes renováveis e não apresentar toxicidade, diferentemente da maioria dos corantes sintéticos.

A utilização de filmes finos automontados (FFAs) produzidos por *dip-coating*, a partir de polieletrólitos fracos, tem por objetivo a imobilização das partículas nanométricas de TiO_2 e do fotossensibilizador, minimizando o aporte dessas substâncias para o meio aquático, o que implicaria em outro problema ambiental. Essa abordagem é extremamente vantajosa em comparação aos processos convencionais de oxidação fotocatalítica, nos quais as nanopartículas encontram-se em suspensões coloidais, o que dificulta a sua separação e posterior reutilização [10].

Dentro desse contexto, o presente trabalho teve por objetivo a preparação, a caracterização e a posterior aplicação de FFAs de PAH, PAA, TiO_2 e Cu-chln na degradação fotocatalítica do paracetamol em meio aquoso.

II. MATERIAL E MÉTODOS

a) Limpeza dos substratos. Dois tipos de substratos foram utilizados para a deposição das multicamadas dos FFAs, de acordo com o tipo de caracterização realizada posteriormente, sendo eles: (i) lâminas de vidro (*VWR International*), e (ii) pastilhas de silício.

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 e solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ por 5 min, e finalmente em solução de acetona:etanol (1:1, v/v) por 10 min.

A limpeza das pastilhas de silício foi realizada em banho de ultrassom, utilizando primeiramente Extran neutro 10% (v/v) por 10 min, e então uma solução de acetona:etanol (1:1, v/v) por 10 min. Entre cada etapa de lavagem, os substratos foram enxaguados com água deionizada.

b) Reagentes e soluções. O paracetamol, da marca Merck (99% de pureza), foi fornecido pela Farmácia Escola da Universidade de Caxias do Sul (UCS). A solução do fármaco foi preparada em água deionizada em uma concentração de 10 mg L^{-1} .

Foram utilizadas soluções aquosas dos polieletrólitos PAH ($M_w = 15.000 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich) e PAA ($M_w = 345.000 \text{ g mol}^{-1}$, 25% (m/v) em água, Polysciences) todas na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com base na massa molar do mero. A solução de PAH com o semicondutor foi preparada com TiO_2 P25 ($M_w = 79,87 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich) na forma nanoparticulada e com concentração de $3,5 \text{ g L}^{-1}$. A solução contendo o fotossensibilizador, por sua vez, foi preparada a partir da Cu-chln (98% de pureza), na concentração de $3,62 \text{ g L}^{-1}$.

O pH dessas soluções foi ajustado com HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

c) *Deposição das multicamadas.* Os FFAs foram preparados com base no procedimento adaptado de Faria et al. [11] e em um equipamento Stracto Sequence VI - Nanostrata. No total foram produzidos três tipos de filmes com 81 camadas, utilizando os trabalhos anteriores de Dal'Aquila et al. [12] e Faria et al. [11]. O filme (A) foi preparado apenas com os polieletrólitos, o filme (B) com polieletrólitos e TiO_2 , e o filme (C) com polieletrólitos, TiO_2 e Cu-chln [11,12].

Os substratos foram inicialmente imersos em uma solução aquosa catiônica de PAH e TiO_2 , de pH = 3,0, por 15 min, sendo posteriormente retirados da solução e imersos em água deionizada, uma vez por 1 min e outras duas vezes por 30 s, com o objetivo de efetuar o enxague dos filmes e eliminar o excesso de material não adsorvido. Em seguida, e utilizando o mesmo processo de deposição e enxague, foi realizada a imersão em uma solução aquosa aniônica de PAA, de pH = 4,5, utilizando os mesmos tempos de imersão e lavagem. O procedimento foi repetido até se obter o número de camadas desejadas. A Fig. 1 ilustra o processo de formação dos filmes desse trabalho por *dip-coating*.

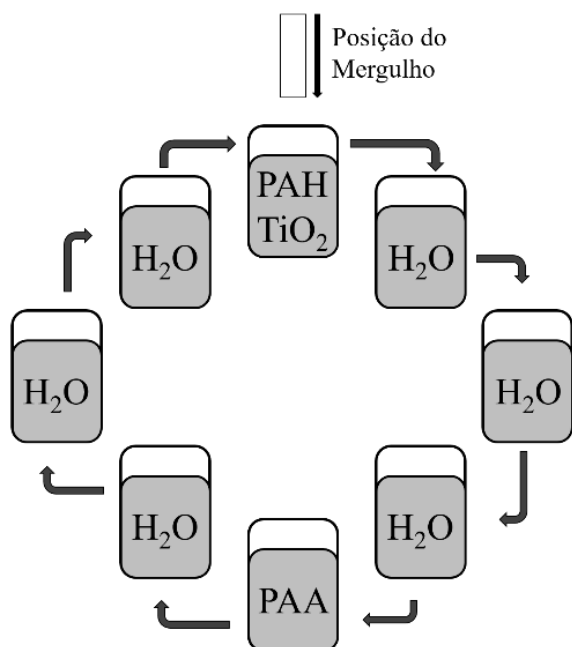


Fig. 1: Representação do processo de formação dos FFAs por *dip-coating*.

Os filmes contendo Cu-chln passaram por uma etapa adicional, na qual permaneceram imersos por 15 h em uma solução do fotossensibilizador, sendo posteriormente lavados por imersão em água deionizada durante 3 min, antes de serem irradiados.

d) *Caracterização dos materiais precursores e dos FFAs.* As propriedades ópticas dos FFAs foram avaliadas por espectrofotometria UV-Vis. Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro EVOLUTION 60 da Thermo Scientific, na faixa de 200 a 900 nm. Por meio dessa técnica foi possível estimar a E_{bg} dos materiais em solução, através do método proposto por Tauc [13], que relaciona o coeficiente de absorção (α) com a energia do fóton incidente.

A morfologia dos FFAs foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). Inicialmente, as amostras depositadas sobre silício foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro. Foi utilizada uma tensão de aceleração de aproximadamente 15 kV, em um equipamento de marca Tescan, modelo Mira 3.

As medidas de espessura e rugosidade foram realizadas no perfilômetro Taylor Hobson, modelo Talysurf Intra, por meio da técnica de perfilometria de contato, onde o perfil é determinado a partir do deslizamento de uma ponta de diamante sobre o substrato. Foi fixada uma fita Kapton sobre os substratos de silício, antes da deposição dos FFAs, para que fosse possível formar um desnível antes das medições.

e) *Avaliação da degradação do paracetamol.* A degradação do paracetamol foi realizada em um reator de quartzo, preenchido com uma solução do fármaco a 10 mg L^{-1} . Os FFAs depositados sobre os substratos de vidro foram posteriormente fixados no interior do reator, visando garantir a imersão completa na solução.

A irradiação foi efetuada à temperatura ambiente por 2 h 30 min, utilizando-se um banho de água, sob agitação constante. Como fonte de energia foi utilizada uma fonte de iluminação CERMAX Xenon (Xe) de 300 W.

A degradação do paracetamol foi avaliada por espectrofotometria UV-Vis e com o auxílio de uma curva de calibração externa.

III. RESULTADOS

Nessa sessão do trabalho serão apresentados e discutidos inicialmente os resultados inerentes à caracterização dos materiais precursores e dos FFAs e, posteriormente, a degradação do paracetamol por fotocatalise.

a) *Definição das condições de deposição dos FFAs.* Alterações no pH das soluções dos polieletrólitos podem causar mudanças na carga superficial, resultando em propriedades distintas nos FFAs produzidos [14]. Portanto, como foi mencionado anteriormente, o pH das soluções catiônicas de PAH com TiO_2 e PAA foi fixado em 3,0 e 4,5, respectivamente. Nessas condições, a carga positiva na superfície do TiO_2 é maior, o que resulta em uma maior interação com os grupos carboxilato (COO^-) do PAA e consequentemente numa maior concentração de TiO_2 incorporada aos FFAs.

O pH da solução de Cu-chln, por sua vez, foi fixado em 7,0, a fim de evitar a precipitação do fotossensibilizador que ocorre em meio ácido, durante a etapa de fotossensibilização

[9,11,12].

b) *Caracterização dos materiais precursores.* O espectro de absorção da solução de paracetamol, na região do UV (Fig. 2), evidenciou um $\lambda_{\text{máx}}$ em 243 nm, que foi igualmente verificado por Moctezuma [6]. Esse comprimento de onda é característico da transição eletrônica $n-\pi^*$ do grupo C=O do paracetamol, e foi definido como comprimento de onda padrão para as futuras análises comparativas entre as amostras padrão de paracetamol e as irradiadas pelo sistema de oxidação por fotocatalise [6].

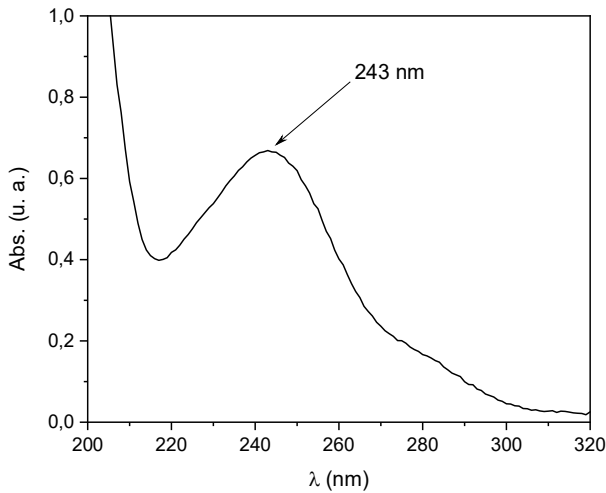


Fig 2. Espectro UV-Vis da solução de paracetamol.

As soluções padrão de TiO_2 e de Cu-chln também tiveram seus espectros de absorção na região do UV-Vis registrados. As Fig. 3 e 4 mostram, respectivamente, esses espectros com os respectivos $\lambda_{\text{máx}}$.

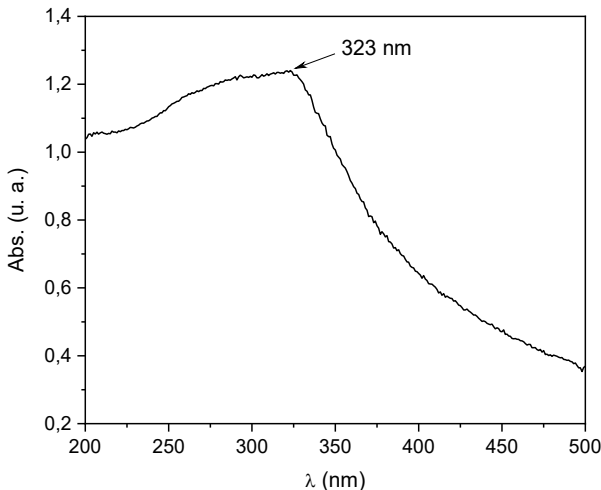


Fig 3: Espectro UV-Vis do TiO_2 .

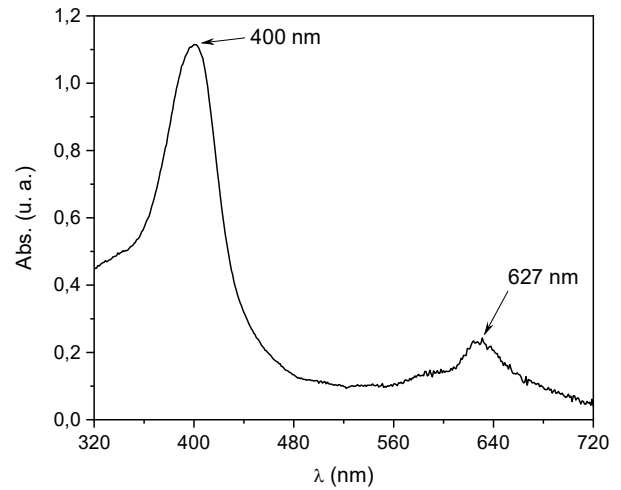


Fig. 4: Espectro UV-Vis da Cu-chln.

É possível observar que o $\lambda_{\text{máx}}$ do TiO_2 encontra-se na região do UV, e que este valor é corroborado por Faria et al. [11]. A Cu-chln, por sua vez, apresentou um $\lambda_{\text{máx}}$ em 400 nm e outro em 627 nm, o que explica a maior capacidade de aproveitamento de luz visível em sistemas de conversão de energia solar [11]. Os $\lambda_{\text{máx}}$ para a Cu-chln estão geralmente associados a transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ [15]. Para a determinação da E_{bg} da Cu-chln, utilizou-se o $\lambda_{\text{máx}}$ em 627 nm por este corresponder à mínima energia de fóton necessária para a excitação do corante.

As E_{bg} s do semiconductor e do fotossensibilizador puderam então ser determinadas, a partir dos espectros UV-Vis pelo método proposto por Tauc [13], onde foi feita uma extrapolação entre a energia do fóton incidente e o quadrado do coeficiente de absorção (α^2). As Fig. 5 e 6 apresentam os valores de E_{bg} para o TiO_2 e a Cu-chln, respectivamente.

Os valores obtidos para as E_{bg} s do TiO_2 e da Cu-chln estão de acordo com os citados por Faria et al. [11] e Farag [15]. O TiO_2 tem uma E_{bg} adequada para realização das reações dos pares “buraco-elétron”, já que ela é maior que o valor do potencial de oxidação do radical $\text{HO}\cdot$, isto é, os “buracos” gerados tem energia suficiente para formar o radical [11,15].

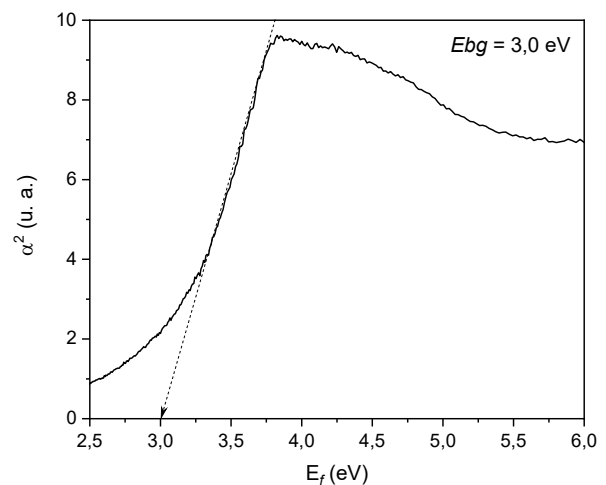


Fig 5: Determinação da E_{bg} do TiO_2 .

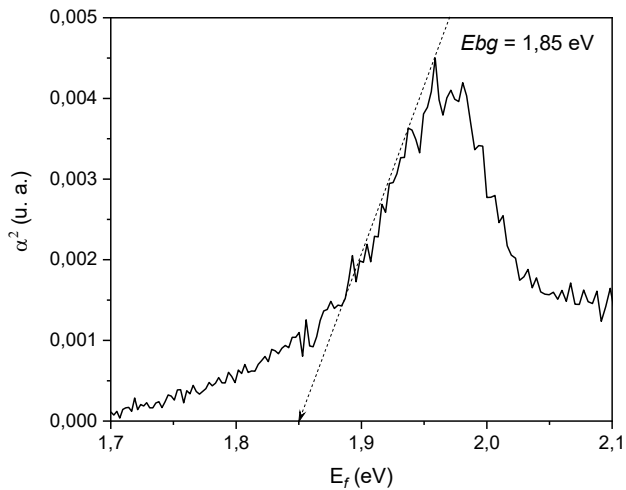


Fig 6: Determinação da E_{bg} da Cu-chln.

c) *Caracterização dos FFAs.* O registro fotográfico dos FFAs produzidos nesse trabalho encontra-se na Fig. 7. Como pode ser constatado, a deposição do material ocorreu de forma homogênea nos substratos de vidro. O filme (B) possui um aspecto leitoso de cor azulada, e que é característico do TiO_2 , enquanto o filme (C) apresenta uma coloração levemente esverdeada, evidenciando que a Cu-chln pode ser incorporada ao sistema pela imersão direta do filme na solução do corante.

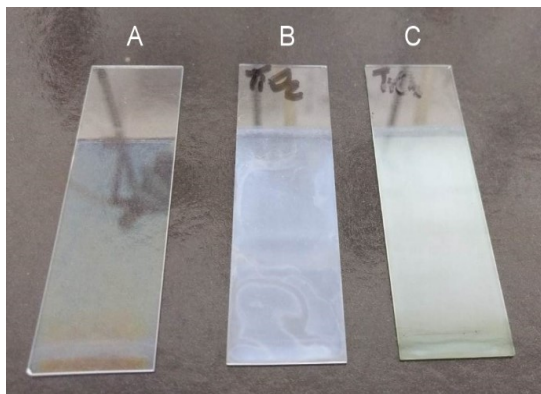


Fig. 7: FFAs depositados nos substratos de vidro: (a) filme (A), contendo apenas os polieletrólitos; (b) filme (B), contendo polieletrólitos e TiO_2 ; (c) filme (C), contendo polieletrólitos, TiO_2 e Cu-chln.

A Fig. 8 apresenta as imagens de MEV-FEG dos três FFAs produzidos nesse trabalho. Como pode ser observado, os filmes são constituídos por uma estrutura que apresenta vários espaços vazios, além de pequenas partículas de formato esférico. Esse tipo de conformação tem efeito benéfico para a reação de degradação do fármaco, pois aumenta a área superficial disponível, permitindo que a atividade fotocatalítica ocorra tanto na superfície quanto no interior dos FFAs.

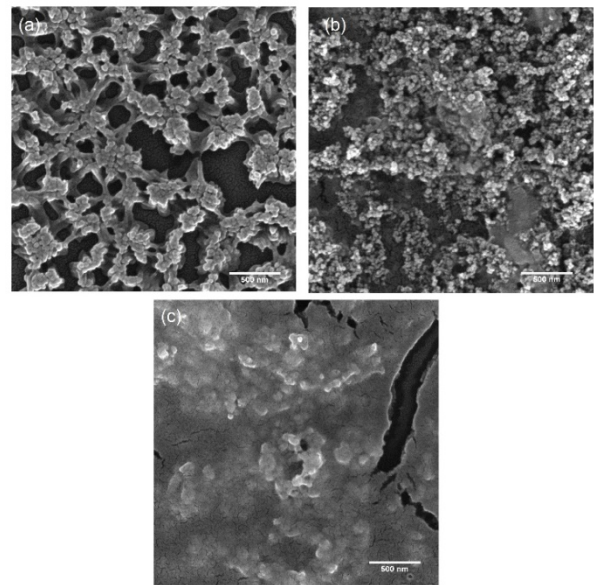


Fig 8: Imagens de MEV-FEG dos FFAs: (a) filme (A), contendo apenas os polieletrólitos; (b) filme (B), contendo polieletrólitos e TiO_2 ; (c) filme (C), contendo polieletrólitos, TiO_2 e Cu-chln. Magnificação de $100.000 \times$.

Os filmes contendo apenas polieletrólitos [Fig. 8(a)], apresentaram uma estrutura heterogênea, em função dos valores de pH utilizados para a deposição. O PAA, em meio ácido, encontra-se protonado e com baixa densidade de carga superficial. A ausência de repulsão eletrostática faz com que o polieletrólito adquira conformação enovelada, resultando nessa condição.

Existe, ainda, a influência das nanopartículas de TiO_2 , observadas na Fig. 8(b), as quais interagem com o PAA, reduzindo a quantidade de grupos COO^- disponíveis para as interações com o PAH, o que torna os FFAs mais rugosos [14]. As nanopartículas modificam a estrutura do filme, formando grânulos esféricos de tamanho similar ao das partículas (20 nm). Observa-se também que as nanopartículas encontram-se distribuídas de forma homogênea no substrato. Essa mudança na estrutura, que toma a forma das nanopartículas, indica que estas agem como sítios de nucleação para o crescimento dos FFAs, reflexo da forte interação do TiO_2 com o PAA. Esses resultados são corroborados por aqueles obtidos por Vebber et al. [9].

No que se refere à incorporação do fotossensibilizador, observa-se na Fig. 8(c) que a Cu-chln preenche os espaços vazios, deixando o filme mais compacto e pouco rugoso. Como não há liberação de corante para o meio durante a imersão em água, essa camada encontra-se bem aderida ao filme, possivelmente porque a Cu-chln possui três grupos COO^- por molécula para interagir com o TiO_2 e com os grupos amino (NH_2) livres do PAH. No mais, como a incorporação da Cu-chln ocorre em $pH = 7,0$, a reestruturação do filme não pode ser descartada, pois nessa condição, ambos os polieletrólitos adquirem conformação linear e podem resultar em uma superfície mais homogênea [14].

Também foi possível fazer uma estimativa da espessura dos FFAs, medindo a borda de interface entre o filme e a

pastilha de silício, a qual estava aderida. A Fig. 9 apresenta as imagens laterais dos três FFAs, obtidas por MEV-FEG.

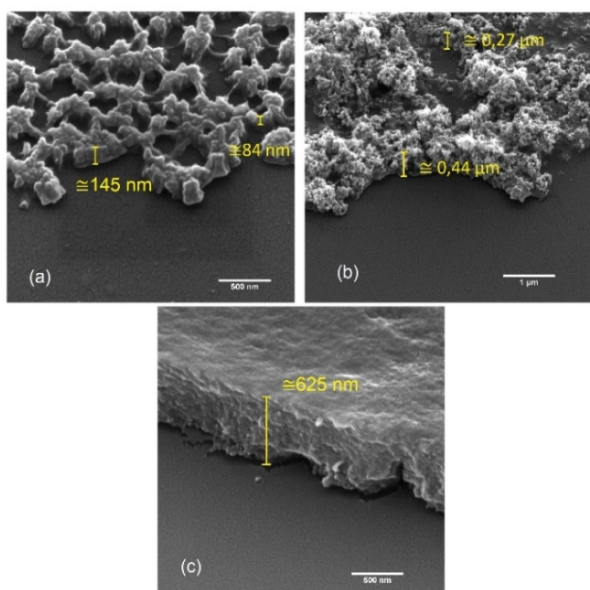


Fig 9: Imagens de MEV-FEG das laterais dos FFAs: (a) filme (A), contendo apenas os polieletrólitos; (b) filme (B), contendo polieletrólitos e TiO_2 ; (c) filme (C), contendo polieletrólitos, TiO_2 e Cu-chln. Magnificação de $100.000 \times$.

A partir da análise de perfilometria, foi possível gerar um comparativo entre as medidas obtidas. Os valores encontram-se na Tab 1.

Tab. 1: Espessura dos FFAs.

Sistema	Composição	Perfilometria (μm)	MEV-FEG (μm)
Filme (A)	Polieletrólitos	$0,151 \pm 0,091$	$0,145 \pm 0,043$
Filme (B)	Polieletrólitos + TiO_2	$1,045 \pm 0,580$	$0,440 \pm 0,120$
Filme (C)	Polieletrólitos + TiO_2 + Cu-chln	$0,943 \pm 0,197$	$0,625 \pm 0,092$

Em geral, a espessura do filme aumenta quando são adicionadas nanopartículas de TiO_2 e Cu-chln, conforme reportado por Shiratori e Rubner [16], pois estes componentes ocupam espaços maiores que os polieletrólitos em cada camada, cuja espessura é da ordem de alguns nanômetros. O fotossensibilizador, mais especificamente, age como uma camada adicional no topo dos FFAs (Fig. 8), e conseqüentemente gera espessuras ainda maiores que o filme (B). Este fato é evidenciado pela espessura medida por MEV-FEG. Pela medida de perfilometria, que é inerentemente menos precisa em termos de resolução, os filmes (B) e (C) têm a mesma espessura, levando em consideração o desvio padrão. Desta forma, a análise foi pautada pela análise de MEV-FEG. A alta rugosidade e a presença de espaços vazios podem ser constatadas também no alto desvio-padrão observado pela técnica de perfilometria para a esse filme.

d) *Avaliação da degradação do paracetamol.* Inicialmente, foi construída uma curva de calibração externa para que as concentrações de paracetamol degradadas pelos FFAs

pudessem ser quantificadas. Para tanto, foram preparadas cinco soluções nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mg L^{-1} . As absorvâncias foram mensuradas em 243 nm , e o coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,9997.

Os resultados obtidos, antes e após a irradiação, foram analisados pela diferença entre as intensidades das bandas de absorção no comprimento de onda característico do fármaco.

As soluções com paracetamol e paracetamol irradiado com o filme (A) (Fig. 10) não apresentaram variações significativas em termos de absorvância, após 150 min de irradiação, o que mostra que apenas a irradiação solar não é capaz de degradar o fármaco. O ligeiro aumento de concentração pode estar relacionado à evaporação do solvente durante o ensaio.

A Fig. 11 apresenta os resultados para a solução irradiada com o filme (B), durante 150 min. Em geral, observa-se um decréscimo na concentração de paracetamol, evidenciando que com a adição de TiO_2 foi possível degradar o fármaco em aproximadamente 23,7%.

Para a amostra de paracetamol degradada com o filme (C) (Fig. 12), a redução em termos de absorvância foi de 43,6%, após 150 min de irradiação. Esses resultados evidenciam um aumento na eficiência da fotocatalise pela inclusão da Cu-chln no filme fino de aproximadamente 83%, expandindo sua faixa de absorção para a região da luz visível.

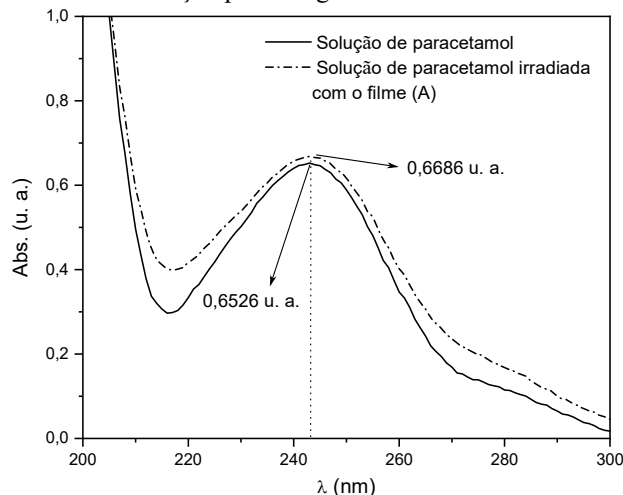


Fig. 10: Espectro do paracetamol irradiado na região do UV com o filme (A).

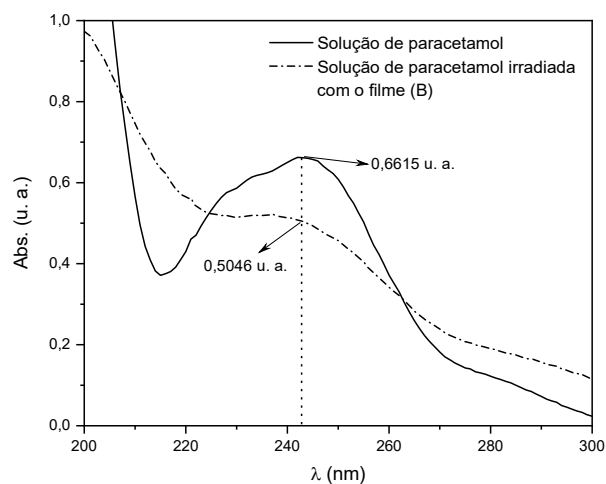


Fig. 11: Espectro do paracetamol degradado na região do UV com o filme (B).

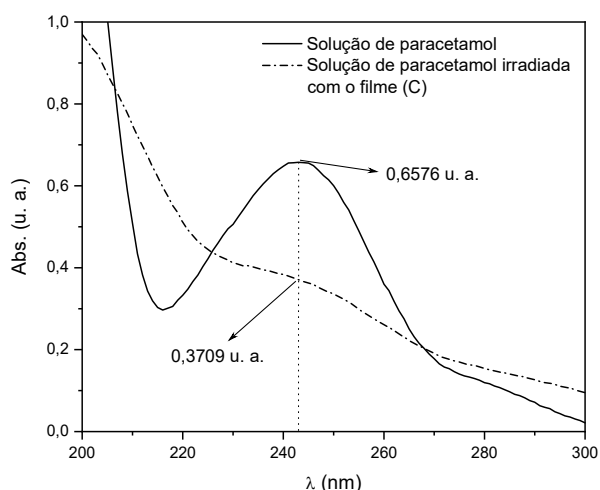


Fig. 12: Espectro do paracetamol degradado na região do UV com o filme (C).

A partir da equação obtida através da curva de calibração ($Abs = 0,0656 [\text{paracetamol}] + 0,0025$), foi possível determinar a concentração de paracetamol degradada nos sistemas apresentados. A Tab. 2 mostra os valores encontrados para as concentrações iniciais (C_i), finais (C_f) e degradadas (C_d), assim como o percentual de degradação.

Tab 2: Concentrações iniciais (C_i), finais (C_f) e degradadas (C_d) das soluções de paracetamol, e percentual de degradação.

Sistema	C_i (mg L^{-1})	C_f (mg L^{-1})	C_d (mg L^{-1})	Degradação (%)
Filme (A)	9,91	10,15	-	-
Filme (B)	10,04	7,65	2,39	23,7
Filme (C)	9,98	5,61	4,37	43,6

Em geral, os filmes (B) e (C) de forma individual e em conjunto, apresentaram resultados muito satisfatórios em relação aos obtidos por Monctezuma [6], que obteve degradações entre 7% e 98%, utilizando um sistema de suspensões coloidais de TiO_2 com variações na concentração de semicondutor, no pH da solução, no fluxo de O_2 durante a irradiação e no tempo, o qual chegou a 5 h.

Outro fator importante a ser observado é que as nanopartículas de TiO_2 encontram-se entre as camadas dos FFAs, fazendo com que haja uma diminuição da área superficial para ancoragem das moléculas de paracetamol e consequentemente de sítios ativos para a realização da reação de fotocatalise. Contudo, a estrutura irregular do filme apresenta área superficial suficientemente alta para que os FFAs tenham atividade fotocatalítica similar ao TiO_2 em suspensão.

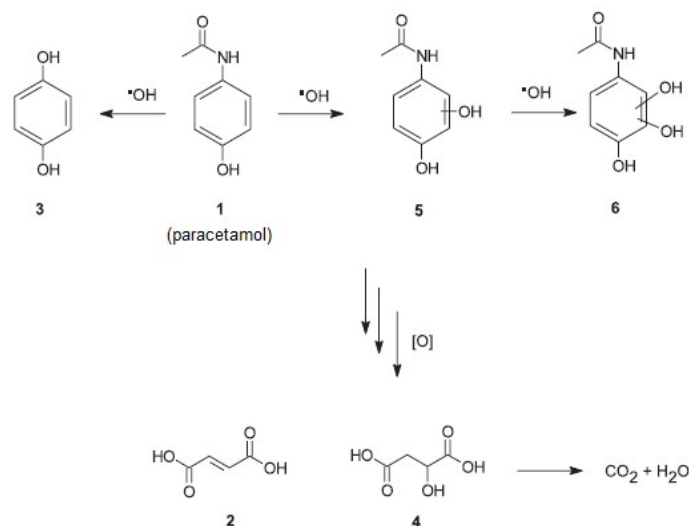
A Tab. 3 apresenta os resultados obtidos nesse trabalho em comparação com os dados reportados por Moctezuma [6], relacionando o pH da solução de paracetamol, o tempo de irradiação e o percentual de degradação.

Tab 3: Comparativo entre os resultados obtidos nesse trabalho e os reportados por Moctezuma [6].

Fonte	Sistema	pH	Tempo (h)	Degradação (%)
Presente estudo	FFA+ TiO_2	7,0	2,5	23,7
Presente estudo	FFA+ TiO_2 + Cu-chln	7,0	2,5	43,6
Moctezuma [6]	Suspensão coloidal	2,0	4	41,0
Moctezuma [6]	Suspensão coloidal	7,9	3	98,0
Moctezuma [6]	Suspensão Coloidal	10,0	4	7,0
Moctezuma [6]	Fluxo de oxigênio	7,9	5	16,0

Inicialmente, o anel aromático do paracetamol (1,4-hidroxibenzamida) é atacado pelo radical $\text{HO}\cdot$, que leva à formação de (i) 1,4-dihidroxibenzeno (3) e de (ii) dois isômeros de posição de 1,2,4-dihidroxibenzamida (5), por meio da substituição eletrofílica do radical nas posições disponíveis do anel aromático (1). Este mecanismo está esquematizado na Fig 13. O composto (5) pode ser adicionalmente hidroxilado de maneira idêntica para produzir 1,3,4-trihidroxibenzamida (6). Finalmente, a oxidação sucessiva de tais intermediários é sugerida para formar ácido but-2-endioico (2) e ácido 2-hidroxibutandioico (4), que pode ser convertido em gás carbônico e água.

A proposta de mecanismo reacional sugerido por Dalmázio [17], realizando a reação de degradação com TiO_2/UV , é bastante similar ao proposto por Moctezuma [6], por meio da oxidação com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Fig 13: Mecanismo de reação entre o radical $\text{HO}\cdot$ e o paracetamol (adaptado de Dalmázio [17]).

Como o comprimento de onda escolhido para o acompanhamento da degradação do paracetamol refere-se à transição $n-\pi^*$ do grupo $\text{C}=\text{O}$, pode-se concluir que os subprodutos remanescentes em solução, após o ensaio, são os compostos (2), (3) e (4) [6,17]. Eventualmente, torna-se necessário avaliar a toxicidade final da solução degradada,

mas os resultados aqui apresentados indicam quebra do fármaco em moléculas menores, como ácidos carboxílicos simples, que apresentam menor risco quando comparados aos compostos aromáticos. Invariavelmente, o processo e o material aqui descritos foram capazes de degradar o paracetamol com eficácia similar ou superior aos sistemas que utilizam esse semicondutor em suspensão.

IV. CONCLUSÕES

A partir dos polieletrólitos PAH e PAA, do semicondutor TiO₂ e fotossensibilizador Cu-chln, foi possível preparar FFAs com propriedades fotocatalíticas distintas.

No que se refere à caracterização dos materiais precursores dos FFAs, os espectros UV-Vis evidenciaram apenas um $\lambda_{\text{máx}}$ para o TiO₂ na região do UV (323 nm), enquanto o fotossensibilizador Cu-chln apresentou uma grande absorção, na região do visível, em 400 e 627 nm, respectivamente. O valor da *E_{bg}* determinado pelo método de Tauc para o material semicondutor (3,0 eV) mostrou-se satisfatoriamente alto para realizar reações de fotocatalise.

Em geral, a morfologia superficial dos FFAs produzidos apenas com PAH e PAA evidenciou uma deposição heterogênea, constituindo uma estrutura cheia de espaços vazios. Na medida em que o TiO₂ foi incorporado aos filmes, evidenciou-se a formação de pequenas aglomerados esféricos e núcleos de crescimento através das nanopartículas do semicondutor. A superfície tornou-se mais homogênea com a utilização da Cu-chln, que fechou grande parte dos espaços vazios observados nos FFAs anteriores.

Em relação aos ensaios com as soluções de paracetamol, os FFAs contendo apenas polieletrólitos e TiO₂ foram capazes de degradar o fármaco em 23,7%, enquanto a fotossensibilização com Cu-chln aumentou a degradação em cerca de 83%, devido à sinergia entre o semicondutor e o fotossensibilizador.

Por fim, a utilização de semicondutores e de fotossensibilizadores imobilizados em FFAs, no tratamento de águas contaminadas com poluentes emergentes de origem farmacológica, parece ser uma alternativa eficaz, uma vez que foi possível efetuar a degradação do paracetamol de forma simples, sem a necessidade de se introduzir agentes desinfetantes ou oxidantes no meio reacional. Os resultados obtidos foram considerados satisfatórios, sobretudo levando-se em consideração que o fornecimento de O₂ e o pH do meio não foram otimizados.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à FAPERGS pelo apoio financeiro.

V. BIBLIOGRAFIA

[1] Yousry Issa, Sayed Zayed and Ibrahim Habib, "Simultaneous determination of ibuprofen and paracetamol using derivatives of the ratio spectra method", *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 4, no. 3, pp. 259-263, Jul. 2011.

- [2] Arun Kumar and Irene Xagorarakis, "Pharmaceuticals, personal care products and endocrine-disrupting chemicals in U.S. surface and finished drinking waters: a proposed ranking system", *Science of the Total Environment*, vol. 408, no. 23, pp. 5972-89, Nov. 2010.
- [3] Sheyla García, Gilberto Pinto, Pedro García-Encina and Rubén Irusta Mata, "Ranking of concern, based on environmental indexes, for pharmaceutical and personal care products: An application to the Spanish case", *Journal of Environmental Management*, vol. 129, pp. 384-397, Nov. 2013.
- [4] Bikram Subedi, Bowen Du, C. Kevin Chambliss, Jan Koschorreck, Heinz Rüdell, Markus Quack, Bryan Brooks and Sascha Usenko, "Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in german fish tissue: a national study", *Environmental Science & Technology*, vol. 46, no. 16, pp. 9047-54, Jul. 2012.
- [5] Qihua Wu, Honglan Shi, Craig Adams, Terry Timmons and Yinfa Ma, "Oxidative removal of selected endocrine-disruptors and pharmaceuticals in drinking water treatment systems, and identification of degradation products of triclosan", *Science of the Total Environment*, vol. 439, pp. 18-25, Nov. 2012.
- [6] Edgar Moctezuma, Elisa Leyva, Claudia Aguilar, Raúl Luna and Carlos Montalvo, "Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 243, pp. 130-138, Dez. 2012.
- [7] Ivete Ferreira e Luiz Daniel, "Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário", *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, vol. 9, no. 4, pp. 335-42, 2004.
- [8] Marcela França, "Degradação de paracetamol empregando tecnologia oxidativa avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar", 2011. 122p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- [9] Mário Vebber, A. Faria, Nicolle Dal'Acqua, Lademir Beal, G. Fetter, Giovanna Machado, Marcelo Giovanela and Janaina Crespo, "Hydrogen production by photocatalytic water splitting using poly(allylamine hydrochloride)/poly(acrylic acid)/TiO₂/copper chlorophyllin self-assembled thin films", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 17995-18004, Oct. 2016.
- [10] Henrique Mourão, Vagner Mendonça, Andréa Malagutti e Caue Ribeiro, "Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica", *Química Nova*, vol. 32, no. 8, p. 2181-2190, 2009.
- [11] Ana Claudia Faria, Frederico Menezes, Raquel Milani, Marcelo Pereira, Renato Gonçalves, Flavio Horowitz, Marcelo Giovanela, Giovanna Machado and Janaina Crespo, "Preparation, characterization and application of polyelectrolytes/TiO₂/CdSe self-assembled films", *Thin Solid Films*, vol. 551, pp. 79-85, Jan. 2014.
- [12] Nicolle Dal'Acqua, "Preparação e caracterização de filmes nanoestruturados suportados em membrana de celulose contendo nanopartículas de Au e TiO₂ para produção de H₂", 2013. 76p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.
- [13] Jan Tauc, "Amorphous and Liquid Semiconductors", Plenum Press, 1 edition, 1974.
- [14] Jeeyoung Choi and Michael Rubner, "Influence of the Degree of Ionization on Weak Polyelectrolyte Multilayer Assembly", *Macromolecules*, vol. 38, no. 1, pp. 116-24, 2005.
- [15] A.A.M.Farag, "Optical absorption of sodium copper chlorophyllin thin films in UV-vis-NIR region", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 65, no. 3, pp. 667-672, 2006.
- [16] Seimei Shiratori and M F Rubner, "pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes", *Macromolecules*, vol. 33, pp. 4213-19, Mai. 2000.
- [17] Ilza Dalmázio, Tânia Alves and Rodinei Augusti, "An appraisal on the degradation of paracetamol by TiO₂/UV system in aqueous medium. Product identification by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 19, no. 1, pp. 81-8, 2008.