



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102018014397-2

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102018014397-2

(22) Data do Depósito: 13/07/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 04/02/2020

(51) Classificação Internacional: C09D 133/08; A61K 31/13; B01J 21/06.

(52) Classificação CPC: C09D 133/08; B32B 2255/26; B32B 2255/28; B32B 2260/00; B32B 2260/02; B32B 2260/023; B32B 2260/046; A61K 31/13; B01J 21/063.

(54) Título: FILME FOTOCATALÍTICO, PROCESSO E USO DO MESMO PARA A DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO LUZ SOLAR

(73) Titular: FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 88648761000103. Endereço: RUA FRANCISCO GETÚLIO VARGAS, 1130, Caxias do Sul, RS, BRASIL(BR), 95070-560, Brasileira

(72) Inventor: MARCELO GIOVANELA; JANAÍNA DA SILVA CRESPO; MÁRIO CÉSAR VEBBER.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 13/07/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 21/01/2025

Assinado digitalmente por:

Alexandre Dantas Rodrigues

Diretor de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

FILME FOTOCATALÍTICO, PROCESSO E USO DO MESMO PARA A DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO LUZ SOLAR

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção refere-se genericamente a filmes finos automontados – FFAs, obtidos a partir de soluções de polieletrólitos fracos e óxidos semicondutores para a degradação fotocatalítica de fármacos em meio aquoso. A presente invenção se situa nos campos da Farmácia, da Química e de Nanomateriais.

Antecedentes da Invenção

[0002] As diversas substâncias químicas que ocorrem 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 (KUMAR; XAGORARAKI, 2010; RADJENOVIĆ et al., 2009; SNYDER et al., 2008; WEBB et al., 2003).

[0003] 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 as 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 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GHAUCH; TUQAN; KIBBI, 2012; MARKOVIC et al., 2015; WANG et al., 2016). 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 (HAN et al., 2010; KUMAR; XAGORARAKI, 2010).

[0004] 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 (HUERTA-FONTELA; GALCERAN; VENTURA, 2011; VIENO; TUHKANEN; KRONBERG, 2007). 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% (YANG et al., 2017).

[0005] A maioria dos PTAs são processos dispendiosos em termos de energia e/ou recursos. Contudo, a fotocatalise utilizando a 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 (ANPO; KAMAT, 2010). 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 (LI et al., 2016). 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 (LI et al., 2016; VENDITTI; DI STEFANO; DI MEO, 2013). 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 (NUNES et al., 2017).

[0006] Levando-se em consideração os aspectos mencionados anteriormente, o presente trabalho teve por objetivo a preparação, a caracterização e a aplicação de filmes finos nanoestruturados através da técnica camada por camada (do inglês *layer-by-layer*, LbL), utilizando 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 fármacos em meio aquoso. Posteriormente, os filmes finos otimizados foram sensibilizados com metal e corante para melhorar o aproveitamento de luz e eficiência do filme fotocatalítico.

[0007] Devido a esses fatos, se faz interessante o desenvolvimento de FFAs, obtidos a partir de soluções de polieletrólitos fracos e óxidos semicondutores para a degradação fotocatalítica de fármacos em meio aquoso.

[0008] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0009] O documento “Hydrogen production by photocatalytic water splitting using poly(allylamine hydrochloride)/poly(acrylic acid)/TiO₂/copper chlorophyllin self-assembled thin films”, de autoria dos inventores e publicado em 26 de outubro de 2016 no periódico *International Journal of Hydrogen Energy*, revela, em um primeiro aspecto, um filme compreendendo uma matriz polimérica permeável que contém no seu interior nanopartículas de TiO₂ e um corante. Em um segundo aspecto, a presente invenção proporciona um método para a aplicação de uma película sobre uma superfície de um substrato adequado. Entretanto, o documento descreve um filme para ser usado na produção de energia e que possui estrutura superficial diferente da presente invenção e, além disso, a presente invenção demonstra que o filme do documento, que

contém o corante clorofilina cúprica, não é adequado para a degradação de certos fármacos, como o IBU.

[0010] O documento “A Study on the Degradation of Carbamazepine and Ibuprofen by TiO₂ & ZnO Photocatalysis upon UV/Visible-Light Irradiation”, publicado em junho de 2014, no periódico American Journal of Analytical Chemistry, revela em um primeiro aspecto um sistema à base de óxidos metálicos para a degradação de fármacos, utilizando luz ultravioleta e visível. Em um segundo aspecto, esses óxidos são o TiO₂ e o óxido de zinco (ZnO), e os fármacos são o IBU e a carbamazepina. Entretanto, o estudo não menciona nada a respeito da imobilização, da reutilização nem tampouco da recuperação dos fotocatalisadores.

[0011] O documento “Kinetics and degradation pathways of photolytic and photocatalytic oxidation of the anthelmintic drug praziquantel” publicado em abril de 2016, no periódico Journal of Hazardous Materials, revela um revestimento inorgânico composto de TiO₂ com aplicação na degradação de fármacos, utilizando luz ultravioleta. Entretanto, o filme apresentado é produzido por um método diferente e não envolve uma matriz polimérica. No mais, a fonte de energia utilizada é artificial, e não luz solar. Ainda, o documento não menciona a sensibilização do filme com metais ou corantes, nem a lixiviação e reutilização do filme.

[0012] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

[0013] A solução aqui proposta resolve o problema de falta de alternativas de filmes fotocatalíticos eficientes que degradem fármacos de efluentes, sem a liberação de outras substâncias para o meio ambiente. Em um segundo aspecto, a proposta resolve o problema energético do tratamento de efluentes, por utilizar luz solar como fonte energética.

Sumário da Invenção

[0014] Dessa forma, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas constantes no estado da técnica, a partir de FFAs de poli(ácido acrílico) (PAA), hidrocloreto de polialilamina (PAH) e TiO_2 para a degradação de fármacos em meio aquoso por fotocatalise, utilizando energia solar.

[0015] Em um primeiro objeto, o filme fotocatalítico compreende pelo menos um polieletrólito fraco e pelo menos um óxido semiconductor como sistema catiônico, e pelo menos um polieletrólito fraco como sistema aniônico, e por ter de 5 a 100 camadas de filme.

[0016] Em um segundo objeto, o processo de obtenção do filme fotocatalítico compreende as etapas de:

a) deposição dos FFAs através da imersão alternada de um substrato em soluções aquosas de PAH com nano- TiO_2 (solução catiônica) e PAA (solução aniônica) por um período compreendido entre 1 e 20 min, com três lavagens entre as camadas, através da imersão em água, com número total de camadas entre 5 e 100;

b) secagem por um período 4 h.

[0017] Um terceiro objeto se refere ao uso do filme fotocatalítico para a degradação de fármacos em meio aquoso, utilizando luz solar como fonte de energia ou um sistema de iluminação que simule a luz solar.

[0018] Ainda, o conceito inventivo comum a todos os contextos de proteção reivindicados se refere a FFAs, obtidos a partir de soluções de polieletrólitos fracos (PAH e PAA) com nanopartículas de TiO_2 para a degradação fotocatalítica de fármacos em meio aquoso.

[0019] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0020] Com o intuito de melhor definir e esclarecer o conteúdo do presente

pedido de patente são apresentadas as seguintes figuras:

[0021] A Figura 1 mostra os resultados da fotodegradação de uma solução de IBU na concentração de 20 mg L^{-1} , após a irradiação com os FFAs SCR1, SCR2 e SCR3 durante 150 min.

[0022] A Figura 2 mostra a superfície de resposta do pH da solução catiônica e da concentração de TiO_2 .

[0023] A Figura 3 mostra a redução da absorvância dos filmes depositados nas condições definidas pelo método do gradiente de subida mais íngreme: GRA 1 a GRA 5.

[0024] A Figura 4 mostra as micrografias de MEV-FEG dos testes PCC 5, PCC 6, PCC 7, PCC 8 e PCC 11 (ponto central), com aumento de 50 mil vezes.

[0025] A Figura 5 mostra as micrografias de MEV-FEG dos testes PCC 5, PCC 6, PCC 7, PCC 8 e PCC 11 (ponto central), com aumento de 200 mil vezes.

[0026] A Figura 6 mostra a superfície de resposta da espessura dos FFAs em função do pH da solução catiônica e da concentração de TiO_2 .

[0027] A Figura 7 mostra a superfície de resposta do PCC com degradação como variável resposta.

[0028] A Figura 8 mostra a função desejabilidade para a degradação do IBU.

[0029] A Figura 9 mostra os 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.

[0030] A Figura 10 mostra a variação de frequência de ressonância dos sensores magnetoelásticos, com e sem revestimento do FFA/PO, imersos em água.

[0031] A Figura 11 mostra as micrografias de MEV-FEG do FFA/PO obtidas por (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados.

[0032] A Figura 12 mostra as (a) micrografias de MEV-FEG do FFA/PO e (b) um detalhe de (a).

[0033] A Figura 13 mostra a topografia do FFA/PO obtida por AFM.

[0034] A Figura 14 mostra os espectros experimental e simulado de RBS do FFA/PO.

[0035] A Figura 15 mostra a comparação da degradação do IBU em diferentes condições de ensaio.

[0036] A Figura 16 mostra a comparação da degradação de paracetamol com o FFA/PO e o FFA/CHLN.

[0037] A Figura 17 mostra a cinética de degradação do IBU pela radiação do FFA/PO.

[0038] A Figura 18 mostra a cinética de degradação do IBU pela irradiação do FFA/cobre.

[0039] A Figura 19 mostra o espectro de massas da (a) solução padrão de Na-IBU 20,0 mg L⁻¹ e da (b) solução irradiada com o FFA/PO durante 105 min.

[0040] A Figura 20 mostra a degradação do IBU, após cada ciclo de degradação, utilizando os FFA/PO e FFA/cobre.

Descrição Detalhada da Invenção

[0041] A presente invenção consiste de FFAs de PAA, PAH e TiO₂ para a degradação de fármacos em meio aquoso por fotocatalise, utilizando luz solar ou um sistema de iluminação que simule a luz solar.

[0042] Em um primeiro objeto, o filme fotocatalítico compreende pelo menos um polieletrólito fraco e pelo menos um óxido semicondutor como sistema catiônico, e pelo menos um polieletrólito fraco como sistema aniônico, e por ter de 5 a 100 camadas de filme.

[0043] Em uma concretização, o polieletrólito refere-se de forma abrangente a qualquer polímero ionizável, tais como o poli(estireno sulfonato) (PSS), poli(acrilamida) (PAM), poli(ácido vinílico) (PAV), poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDMA), entre outros. Óxido semicondutor, por sua vez, refere-se a qualquer óxido de metal de transição que possua características semicondutoras, tais como ZnO, CuO, SnO₂, Fe₂O₃, ZrO₂, entre outros. Da

mesma forma, qualquer íon de metal de transição (Ag^+ , Au^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , etc) ou corante (azul de metileno, rodamina, clorofila, etc), pode apresentar capacidade de aumentar a eficiência desses óxidos semicondutores.

[0044] Em uma concretização, o filme fotocatalítico compreende o PAH e o PAA como polieletrólitos fracos.

[0045] Em uma concretização, o filme fotocatalítico compreende nanopartículas de TiO_2 , como óxido semicondutor.

[0046] Em uma concretização, o filme fotocatalítico compreende uma concentração de até $3,0 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 .

[0047] Em uma concretização, o filme fotocatalítico opcionalmente pode conter corantes ou íons metálicos, ou uma combinação dos mesmos.

[0048] Em uma concretização, o filme fotocatalítico opcionalmente pode ser pré-tratado com clorofilina cúprica (CHLN) como corante e cobre (II) como íon.

[0049] Em um segundo objeto, o processo de obtenção do filme fotocatalítico compreende as etapas de:

a) deposição dos FFAs através da imersão alternada de um substrato em soluções aquosas de PAH com nano- TiO_2 (solução catiônica) e PAA (solução aniônica) por um período compreendido entre 1 e 20 min, com três lavagens entre as camadas, através da imersão em água, com número total de camadas entre 5 e 100;

b) secagem por um período 4 h;

[0050] Em uma concretização o processo de obtenção do filme fotocatalítico compreende as etapas de:

a) deposição dos FFAs através da imersão alternada de um substrato em soluções aquosas de PAH com nano- TiO_2 (solução catiônica) e PAA (solução aniônica) por um período de 15 min, com três lavagens entre as camadas, através da imersão em água deionizada de 0,5 a 1 min, com número total de camadas entre 5 e 100;

b) secagem por um período 4 h;

[0051] Em uma concretização o processo de obtenção do filme fotocatalítico

compreende a etapa adicional

c) imersão dos filmes em solução fotossensibilizadora, por exemplo, de corantes ou íons metálicos, para aumento da eficiência do filme;

[0052] Em uma concretização, o processo de obtenção do filme fotocatalítico compreende o pH dos sistemas catiônico e aniônico variando de 2,0 a 6,0 e de 3,0 a 6,0, respectivamente.

[0053] Em um terceiro objeto, o uso do filme fotocatalítico é para a degradação de fármacos em meio aquoso.

[0054] Em uma concretização, o filme fotocatalítico é para a degradação de moléculas que possuem grupos funcionais que são sensíveis ao processo de fotocatalise; contudo, o óxido semiconductor é altamente não-seletivo, isto é, capaz de degradar a grande maioria dos compostos orgânicos no meio. Assim, o processo pode ser aplicado para qualquer fármaco.

[0055] Em uma concretização, o uso do filme fotocatalítico é para a degradação de IBU e o paracetamol em meio aquoso.

[0056] Em uma concretização o filme fotocatalítico é utilizado no tratamento de águas contendo fármacos, com volumes entre 0,5 e 5,0 mL por cm² de filme fotocatalítico, temperatura entre 15 °C e 40 °C ($\pm 0,5$ °C) e exposição à luz solar ou a um sistema de iluminação que simule a luz solar.

[0057] A fim de se obter melhor clareza e compreensão dos termos e definições aqui usados para descrever a presente invenção, segue uma breve descrição dessas definições e particularidades para assim evitar possíveis dúvidas de interpretação.

[0058] Filme fotocatalítico: No contexto do presente desenvolvimento, o termo “filme fotocatalítico” deve ser entendido como matéria condensada distribuída em uma geometria planar capaz de realizar reações de oxidação e redução, mediante incidência de radiação eletromagnética, mais especificamente, luz solar.

[0059] Camada do filme: No contexto do presente desenvolvimento, o termo “camada do filme” deve ser entendido como camadas do polieletrólito, sendo

este o PAH ou o PAA.

[0060] Fotossensibilizador: No contexto do presente desenvolvimento, o termo “fotossensibilizador” deve ser entendido como qualquer substância que, em contato com o fotocatalisador, aumenta a sua eficiência, por exemplo, pelo aproveitamento de luz visível.

[0061] Imersão alternada de um substrato: No contexto do presente desenvolvimento, o termo “imersão alternada de um substrato” deve ser entendido como a automontagem de multicamadas poliméricas diferenciadas por meio da técnica LbL. Esse processo consiste basicamente em submergir um substrato apropriado (uma lâmina de vidro, por exemplo) em um béquer contendo a solução do polication ou do poliânion por um determinado período de tempo.

[0062] Meio da solução: No contexto do presente desenvolvimento, o termo “meio da solução” deve ser entendido como a solução, na qual um determinado soluto está disperso ou dissolvido.

Exemplos - Concretizações

[0063] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar o escopo da mesma.

Exemplo 1. Realização Preferencial

[0064] O presente trabalho teve por objetivo a preparação, a caracterização e a aplicação de FFAs de PAA, PAH e TiO_2 através da técnica LbL, utilizando 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 fotocatalítico.

Preparação dos filmes finos automontados

[0065] Os FFAs foram preparados por *dip-coating* no equipamento Stracto Sequence VI - Nanostrata, dispositivo automatizado e controlado por software.

[0066] Nesse equipamento, os substratos de vidro 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 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 cm × 2,5 cm foram depositados sobre os substratos de vidro.

[0067] Em seguida foi realizado um DOE de triagem, utilizando um planejamento fatorial fracionado 2^{k-2} com cinco fatores: pH da solução catiônica, concentração de PAH, concentração de TiO_2 , pH da solução aniônica e concentração de PAA. Aqui, a atividade fotocatalítica foi avaliada como variável resposta para a determinação dos fatores significativos.

[0068] Posteriormente, utilizou-se o método do gradiente de subida mais íngreme para aproximar-se do ponto ótimo (PO) de eficiência e, por fim, um PCC foi realizado próximo a esse ponto. Sabendo que FFAs de PAA/PAH/ TiO_2 apresentam melhor incorporação de fotocatalisador em baixos valores de pH, o presente trabalho focou-se na varredura da faixa de pH ácido.

[0069] 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.

Espectroscopia de absorção molecular na região do UV

[0070] 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 mg L⁻¹, utilizando água deionizada como solvente.

[0071] Como pode ser observado na Figura 1, os espectros apresentam um comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) em 222 nm. 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 (CHOINA et al., 2013; STEVENSON, 1964; TØNNESEN, 2004).

[0072] A fotoatividade dos FFAs foi avaliada em função da diminuição da absorvância de uma solução sintética de IBU na concentração de 20,0 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 1. Para fins ilustrativos, os resultados obtidos após a realização dos ensaios com os FFAs SCR1, SCR2 e SCR3 (de acordo com a Tabela 1) encontram-se na Figura 1.

Aplicação do dispositivo fotocatalítico

[0073] A fotodegradação do IBU foi acompanhada por espectroscopia de absorção molecular na região do UV, utilizando o λ_{max} do fármaco em 222 nm (CHOINA et al., 2013). 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.

[0074] 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 x 2,5 cm) na solução.

[0075] Como fonte de energia foi utilizado um sistema de iluminação CERMAX Xenon (Xe) PE300BFA, sob corrente de 15 A e energia radiante de 50 W.

[0076] A irradiação da solução de IBU foi efetuada à temperatura controlada de 25 °C (± 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.

[0077] Esse 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).

[0078] 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. O pH foi definido também de forma que ficasse abaixo do ponto isoelétrico do TiO₂ (em torno de 6,0) e acima de 2,3, no qual a interação entre os polieletrólitos fica comprometida, devido à alta protonação do PAA, conforme reportado por Dal'Aqua (DAL'ACQUA et al., 2015). 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) (CHOI; RUBNER, 2005). Os dados do planejamento e a resposta obtida para cada experimento são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. 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

[0079] 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 2. Os fatores estatisticamente significativos, baseando-se em um grau de confiança de 90%, isto é, com $p \leq 0,1$, estão em negrito e os seus valores sombreados em cinza.

Tabela 2. ANOVA do DOE de triagem com cinco fatores.

Fator	Efeito	Coefficiente	t	p
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 TiO ₂	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

 $R^2 = 0,8041$ $R^2_{adj} = 0,5084$

[0080] 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 2. Quanto maior a concentração de TiO_2 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.

[0081] 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 (DAILLANT, 1995). 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 (RAPOSO; OLIVEIRA JR, 1998), 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.

[0082] Como a concentração de TiO_2 foi significativa nos experimentos, o equilíbrio dessas nanopartículas nos FFAs não segue o modelo descrito acima para polieletrólitos. 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^-) (AMAO; KATO, 2007) 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. Levando-se em consideração que equilíbrios químicos são afetados pela concentração das espécies envolvidas, esta pode ser a razão para a discrepância observada, além, é claro, da própria natureza do fotocatalisador, que são partículas em suspensão, ao contrário dos polieletrólitos, que formam uma mistura homogênea.

[0083] 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 (1).

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

[0084] 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 3.

[0085] 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. Definiu-se, portanto, o ponto de $\text{pH} = 3,5$ e concentração do TiO_2 de $3,0 \text{ g L}^{-1}$ para ser o ponto central do PCC.

[0086] Os resultados do PCC são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Matriz do PCC com dois fatores.

	<i>Níveis e fatores</i>				
	$-\alpha$	Baixo (-1)	Central (0)	Alto (1)	$+\alpha$
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	TiO₂	Fotodegradação (%)	Espessura média (nm)	Ra (nm)	Área superficial (µm²)
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

[0087] Nessa etapa, além da fotodegradação, a espessura, a rugosidade e a área superficial foram analisadas como variável resposta. Cada uma dessas 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 4 e 5.

[0088] As ANOVA referentes à rugosidade (Ra) e à área superficial e dos FFAs encontram-se sumarizadas, respectivamente, nas Tabelas 4 e 5. 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 sombreadas em cinza.

Tabela 4. ANOVA do PCC com rugosidade (Ra) como variável resposta.

Fator	Efeito	Coefficiente	t	P
pH da solução catiônica (Q)	-44,14	-22,07	-1,611	0,142
(2) Concentração de TiO₂ (L)	54,10	27,05	2,163	0,059

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

Tabela 5. ANOVA do PCC com área superficial como variável resposta.

Fator	Efeito	Coefficiente	t	P
pH da solução catiônica (Q)	-191,1	-95,54	-2,828	0,020
(2) Concentração de TiO₂ (L)	100,9	50,47	1,636	0,136

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

[0089] Como pode ser observado na Figura 5, 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. Nessas imagens, é possível observar ainda que as nanopartículas encontram-se aglomeradas e apresentam formato esférico.

[0090] 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 enovelamento 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 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.

[0091] A Tabela 6 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 6. ANOVA do PCC com espessura como variável resposta.

Fator	Efeito	Coefficiente	t	P
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

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

[0092] A superfície de resposta resultante dos dados acima encontra-se na Figura 6. A superfície possui formato de parabolóide hiperbólico, com ponto de inflexão em torno de pH 3,5 e concentração de $3,0 \text{ g L}^{-1}$.

[0093] 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 enovelamento 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.

[0094] 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. Assim, 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 (SHIRATORI; RUBNER, 2000), mas mantendo a característica do ajuste de espessura, através de parâmetros de fácil controle, como pH e concentração.

[0095] Por fim, a ANOVA e a superfície de resposta referente à fotodegradação de IBU são apresentadas na Tabela 7 e na Figura 7, respectivamente.

[0096] A ANOVA mostra que 91% da variação observada na fotodegradação é explicada pelos fatores analisados ($R^2 = 0,9145$), sendo que ambos os fatores influenciam de forma estatisticamente significativa a degradação do IBU de forma quadrática.

Tabela 7. ANOVA do PCC com degradação como variável resposta.

Fator	Efeito	Coefficiente	t	P
(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

$$R^2 = 0,9145 \quad R^2_{adj} = 0,8661$$

[0097] A concentração de TiO₂ tem efeito positivo na fotodegradação até 3,0 g L⁻¹ e decai além desse ponto. Além do processo de sedimentação, a maior aglomeração do fotocatalisador nas soluções mais concentradas resulta em menor área superficial 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, 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.

[0098] A Figura 8 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 do TiO₂ de 3,0 g L⁻¹ e o pH da solução catiônica igual a 2,8. 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 pH < 3,0 apresentam baixa aderência e tendem a deslocar do substrato

durante o manuseio.

Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier

[0099] 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} .

[0100] A Figura 9 apresenta os espectros de FTIR dos precursores dos FFAs (PAA, PAH e TiO_2) e do FFA/PO.

[0101] 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} (KIRWAN; FAWELL; VAN BRONSWIJK, 2003; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007). 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} (ZHAO et al., 2010). O TiO_2 apresenta a banda do estiramento 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} (BAGHERI et al., 2013).

[0102] O espectro do FFA/PO é uma combinação dos espectros descritos acima. As principais bandas estão indicadas com setas coloridas, ilustrando de 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.

Ensaio de variação da frequência de ressonância (- Δf)

[0103] 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) (BELTRAMI et al., 2017), 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.

[0104] Os sensores Metglas® 2826MB3 (MTG), com composição média $Fe_{0,45}Ni_{0,45}Mo_{0,07}B_{0,03}$, foram adquiridos da Metglas® e cortados nas dimensões de 5,0 × 1,0 × 0,03 mm. Os FFAs foram depositados sobre os sensores de maneira análoga às amostras depositadas sobre substratos de vidro e, posteriormente, imersos em água deionizada ultrapura (resistividade de 18,2 M Ω cm) para a coleta de dados (GRIMES et al., 1999, 2011; SHEN et al., 2010). Oito sensores foram avaliados para garantir a reprodutibilidade do método.

[0105] 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. A - Δf se relaciona com a massa do sistema de acordo com a Equação (2) (GRIMES et al., 1999):

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

em que,

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).

[0106] Comparando-se as frequências de ressonância dos sensores metglas antes e depois da deposição dos FFAs sobre eles e valendo-se da Equação (2), 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 filme sobre um substrato metálico.

[0107] A Figura 10 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, toda 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.

[0108] 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. Tais grupos funcionais interagem entre si por forças físicas 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 poliácido acrílico, como o PAA, são utilizados na produção de materiais superabsorventes, capazes de absorver até centenas de vezes a própria massa em água (ZHANG et al., 2007, 2003). 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.

[0109] No mais, não se observa na Figura 10 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 na aplicação em remediação de efluentes aquosos.

Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

[0110] 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.

[0111] As micrografias de MEV-FEG da sessão transversal do FFA/PO obtidas por elétrons secundários e elétrons retroespalhados encontram-se na Figura 11.

[0112] 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 12 (b), na qual é possível observar que os grânulos que formam o filme têm dimensões de algumas dezenas de nanômetros.

[0113] A Figura 12 (a) ilustra ainda o papel do TiO₂ 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 PCC 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 4. No entanto, o melhor desempenho do FFA depende da alta área superficial que é resultante do mecanismo de crescimento de filme descrito.

Microscopia de força atômica

[0114] 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 $35 \mu\text{m} \times 35 \mu\text{m}$, 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.

[0115] A Figura 13 apresenta a topografia do FFA/PO obtida pela técnica de 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 12 (a), enquanto os picos de espessura estão representados em vermelho. Observa-se que há uma diferença de até $1,2 \mu\text{m}$ 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 13 deixa evidente ainda a alta rugosidade e área superficial do FFA/PO apresentadas na Tabela 3.

Espectroscopia por retroespalhamento Rutherford

[0116] A técnica de RBS (do inglês *Rutherford Backscattering Spectroscopy*) foi utilizada para avaliar a composição dos filmes, principalmente no que se refere à quantidade de TiO_2 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.

[0117] A Figura 14 apresenta o espectro experimental de RBS do FFA/PO e a curva simulada para a amostra.

[0118] 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-se 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.

Fotossensibilização dos filmes finos

[0119] 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 luz UV (254 nm, 6 W) durante 24 h para realizar a fotorredução, finalizando também com lavagem de 1 min para remover material não aderido.

[0120] A Figura 15 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.

[0121] 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. 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.

[0122] 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 é capaz de degradar o IBU e por isso a redução de concentração ocorre mesmo sem catalisadores, como reportado por Chianese *et al.* (2016).

[0123] O FFA/PO apresentou 53% de degradação de IBU e FFA/cobre apresentou um ganho significativo, chegando a 70% de degradação de IBU. O FFA/cobre em relação ao FFA/PO aumentou em 32% a degradação de IBU após 180 min de ensaio. A quantidade de cobre incorporado foi 0,017 mg, de acordo com a técnica de RBS, isto é, cerca de um décimo da massa de TiO_2 .

[0124] 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. 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. 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.

[0125] 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 (CALOGERO et al., 2014; VEBBER et al., 2016). 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 16.

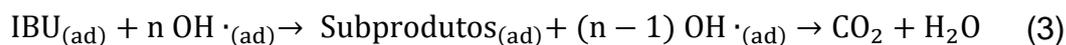
[0126] Observa-se que, no caso do paracetamol, o qual apresenta funções fenol e amida na sua estrutura, a utilização do FFA/CHLN resulta em desempenho 22% melhor que o FFA/PO após 150 min de ensaio, chegando a 83% contra 68%, respectivamente. Essa diferença indica que a degradação de fármacos ocorre pela reação de espécies adsorvidas na superfície dos 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 OH^\cdot , independente do poluente alvo do tratamento.

[0127] 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.

[0128] A Figura 17 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 (ATKINS; DE PAULA, 2010; CHEN; RAY, 1998). 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 .

[0129] 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 (3) a (10) para a taxa de degradação 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.



$$r_s = k \theta_{\text{OH}\cdot} \theta_{\text{IBU}} \quad (4)$$

$$\theta_{\text{OH}\cdot} = k_{\text{OH}\cdot} I \theta_{\text{O}_2} = k_{\text{OH}\cdot} I \frac{K_{\text{O}_2} [\text{O}_2]}{1 + K_{\text{O}_2} [\text{O}_2]} = k_{\text{OH}\cdot} K_{\text{O}_2}' \quad (5)$$

$$\theta_{\text{IBU}} = \frac{K_{\text{IBU}} [\text{IBU}]}{1 + K_{\text{IBU}} [\text{IBU}] + K_{\text{IBU}} [\text{Prod}]} = \frac{K_{\text{IBU}} [\text{IBU}]}{1 + K_{\text{IBU}} [\text{IBU}]_0} = K_{\text{IBU}}' [\text{IBU}] \quad (6)$$

$$r_s = I k k_{\text{OH}\cdot} K_{\text{O}_2}' K_{\text{IBU}}' [\text{IBU}] \quad (7)$$

$$r_s = I k' [\text{IBU}] \quad (8)$$

$$r_s = - \frac{d[\text{IBU}]}{dt} = I k' [\text{IBU}] \quad (9)$$

$$\ln \left(\frac{[\text{IBU}]}{[\text{IBU}]_0} \right) = - I k' t \quad (10)$$

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

$\theta_{\text{OH}\cdot}$, θ_{IBU} , θ_{O_2} = fração de sítios ativos cobertos pelo $\text{OH}\cdot$, IBU e O_2 ;

k , $k_{\text{OH}\cdot}$, 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.

[0130] A Equação (3) é a equação global da fotodegradação em função da fração de sítios cobertos pelo IBU e pelo radical $\text{OH}\cdot$. Como o processo deve obedecer ao balanceamento de cargas, isto é, igualdade entre os e^- e h^+ gerados, a quantidade de radicais $\text{OH}\cdot$ produzidos no polo positivo está diretamente relacionado com o a concentração de O_2 reduzido no polo negativo. A Equação (5) descreve matematicamente essa dependência.

[0131] 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 (6) a (8) podem ser feitas. Dessa maneira, o modelo que define a cinética de degradação é de pseudo-primeira ordem, representado nas Equações (9) e (10), e depende da concentração de IBU, da constante de degradação global (k') e da intensidade de irradiação eletromagnética (I) que atinge o FFA/PO.

[0132] A cinética de degradação do FFA/cobre também foi avaliada, utilizando o mesmo modelo, e está apresentada na Figura 18.

[0133] A degradação do IBU pelo FFA/cobre apresenta o mesmo modelo cinético de pseudo-primeira ordem, apresentando inclusive maior 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 15. 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.

Espectrometria de massas

[0134] 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 V e -500 V, respectivamente, e temperatura de 180 °C. A aquisição e o processamento de dados foram

realizados com o auxílio do software Compass 1.3.

[0135] A Figura 19 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.

[0136] Na Figura 19 (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 19 (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.

[0137] 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 OH[•]. 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, 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.

[0138] 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 OH[•].

[0139] 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 toxicidade 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 (HÜBNER; VON GUNTEN; JEKEL, 2015).

[0140] Por fim, vale ressaltar que a degradação de 95% de IBU após 105 min de ensaio está na ordem de eficiência de outros estudos.

Quantificação de titânio e cobre por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

[0141] 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*. O limite de detecção do método é de 0,0009 mg L⁻¹ para o titânio, e de 0,0003 mg L⁻¹ para o cobre.

[0142] 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 20. Na Tabela 8 está apresentada a perda por lixiviação de TiO₂ e de cobre, do FFA/PO e do FFA/cobre, respectivamente.

Tabela 8. 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

[0143] No caso do FFA/PO, não se observa redução na atividade fotocatalítica até o terceiro ciclo de degradação. O TiO₂ tem alta estabilidade química e mantém suas propriedades durante o ensaio. No mais, a Tabela 8 mostra que o TiO₂ 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 demonstram alta estabilidade do FFA/PO em meio aquoso.

[0144] 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 (II) incorporados no FFA sejam reduzidos mais eficientemente durante o ensaio do que durante a fotorredução utilizando lâmpada UV 254 nm, fazendo com que haja mais cobre reduzido após o primeiro ensaio. Esse comportamento pode ser derivado também da Figura 15, 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.

[0145] 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.

[0146] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidas no escopo das reivindicações anexas.

Reivindicações

1. Filme fotocatalítico, **caracterizado** por compreender pelo menos um polieletrólito fraco, que consiste na combinação de hidrocloreto de polialilamina e poli (ácido acrílico); pelo menos um óxido semicondutor como sistema catiônico; e pelo menos um polieletrólito fraco como sistema aniônico; e por ter entre 5 e 100 camadas de filme, em que o referido óxido semicondutor é composto de nanopartículas de TiO_2 , cuja concentração máxima pode atingir até $3,0 \text{ g.L}^{-1}$.

2. Filme fotocatalítico, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por opcionalmente ser incorporado por corantes e íons metálicos, ou uma combinação dos mesmos.

3. Filme fotocatalítico, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** por opcionalmente ser incorporado por clorofilina cúprica como corante e cobre (II) como íon metálico.

4. Processo de obtenção do filme fotocatalítico, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 3 **caracterizado** por compreender as etapas de:

a) deposição dos FFAs através da imersão alternada de um substrato em soluções aquosas de PAH com nano- TiO_2 (solução catiônica) e PAA (solução aniônica) por um período compreendido entre 1 e 20 min, com três lavagens entre as camadas, através da imersão em água, com número total de camadas entre 5 e 100;

b) secagem por um período 4 h;

em que o pH das soluções catiônica e aniônica variam de 2,0 a 6,0 e de 3,0 a 6,0, respectivamente.

5. Processo de obtenção do filme fotocatalítico, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** por compreender as etapas de:

a) deposição dos FFAs através da imersão alternada de um substrato em soluções aquosas de PAH com nano- TiO_2 e PAA por um 15 min, com três lavagens entre as camadas, através da imersão em água deionizada de 0,5 a

1 min, com número total de camadas entre 5 e 100;

b) secagem por um período 4 h.

6. Processo de obtenção do filme fotocatalítico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 5 **caracterizado** por compreender a etapa adicional

c) imersão dos filmes em solução fotossensibilizadora, por exemplo, de corantes ou íons metálicos, para o aumento da atividade fotocatalítica do filme.

7. Uso do filme fotocatalítico, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** por ser para a degradação de fármacos em meio aquoso.

8. Uso do filme fotocatalítico, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** por ser para a degradação de IBU e o paracetamol em meio aquoso.

9. Uso do filme fotocatalítico, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** para ser utilizado no tratamento de águas contendo fármacos, com volumes entre 0,5 e 5,0 mL por cm² de filme fotocatalítico, temperatura entre 15 °C e 40 °C ($\pm 0,5$ °C) e exposição à luz solar ou a um sistema de iluminação que simule a luz solar.

FIGURAS

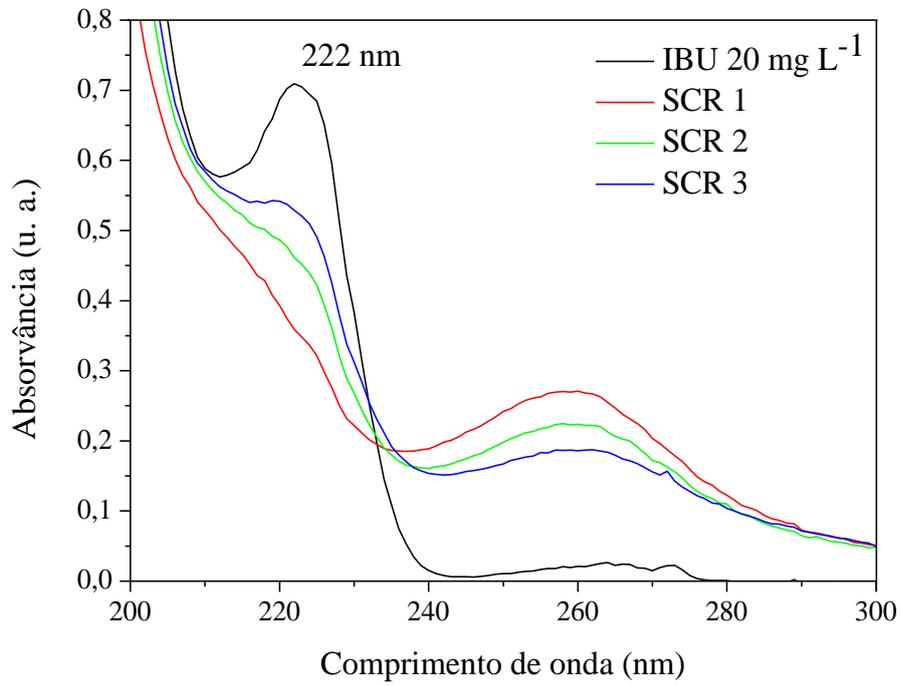


Figura 1

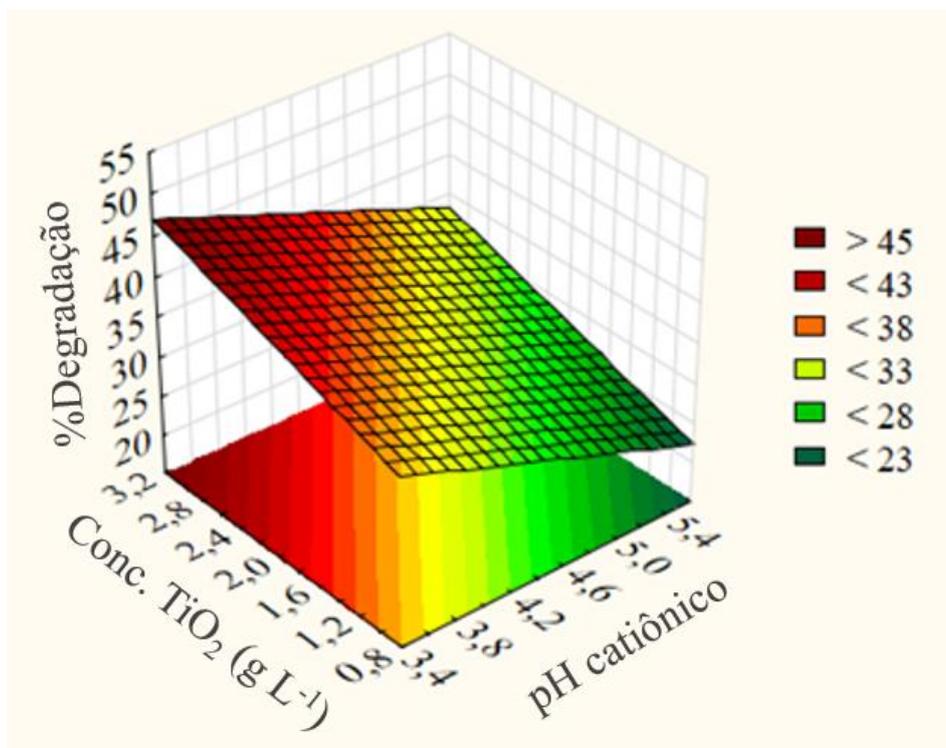


Figura 2

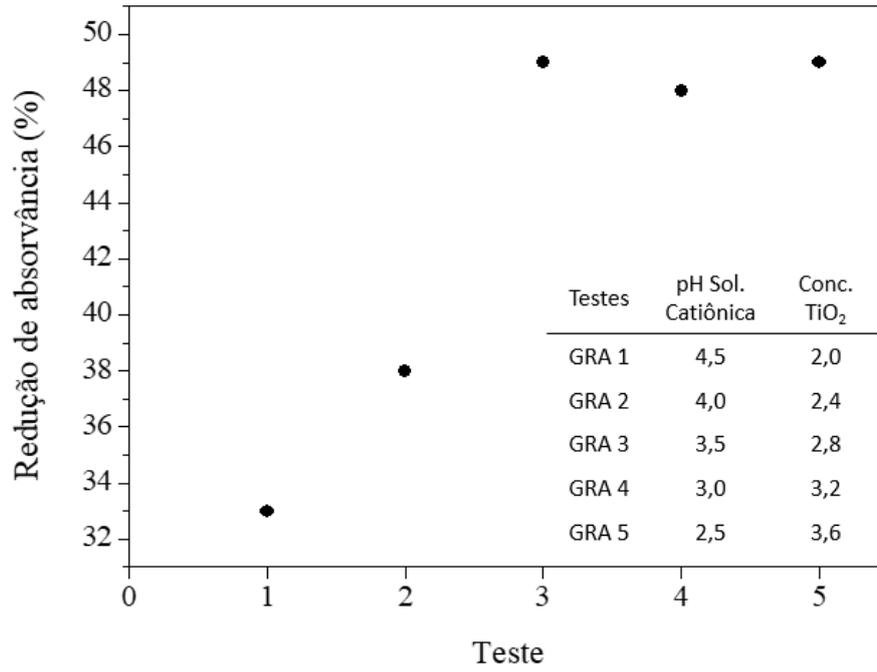


Figura 3

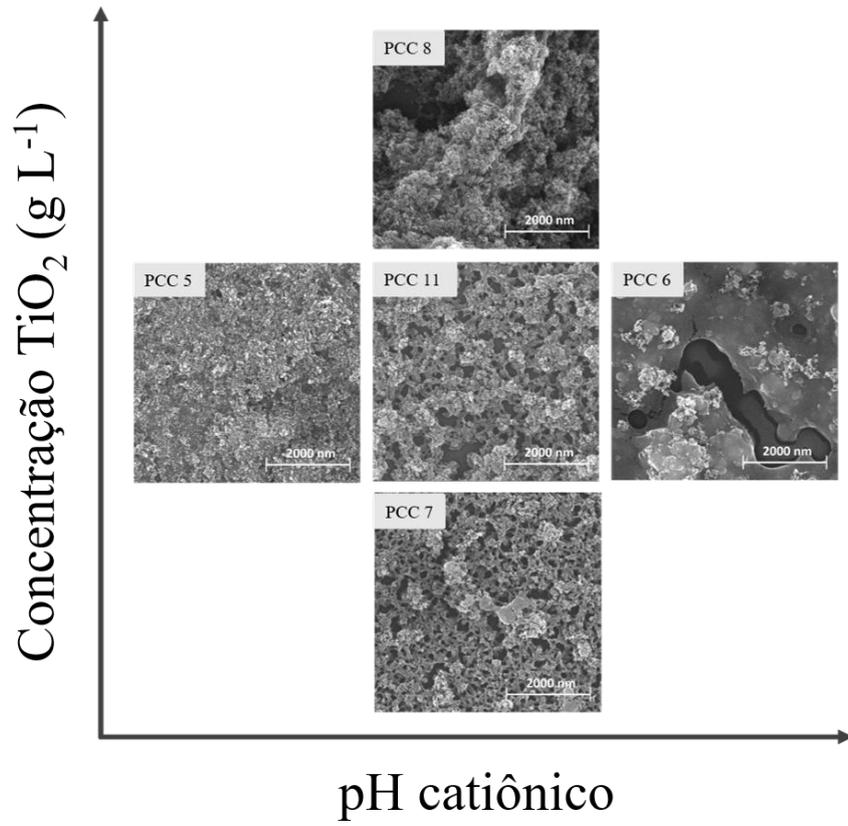


Figura 4

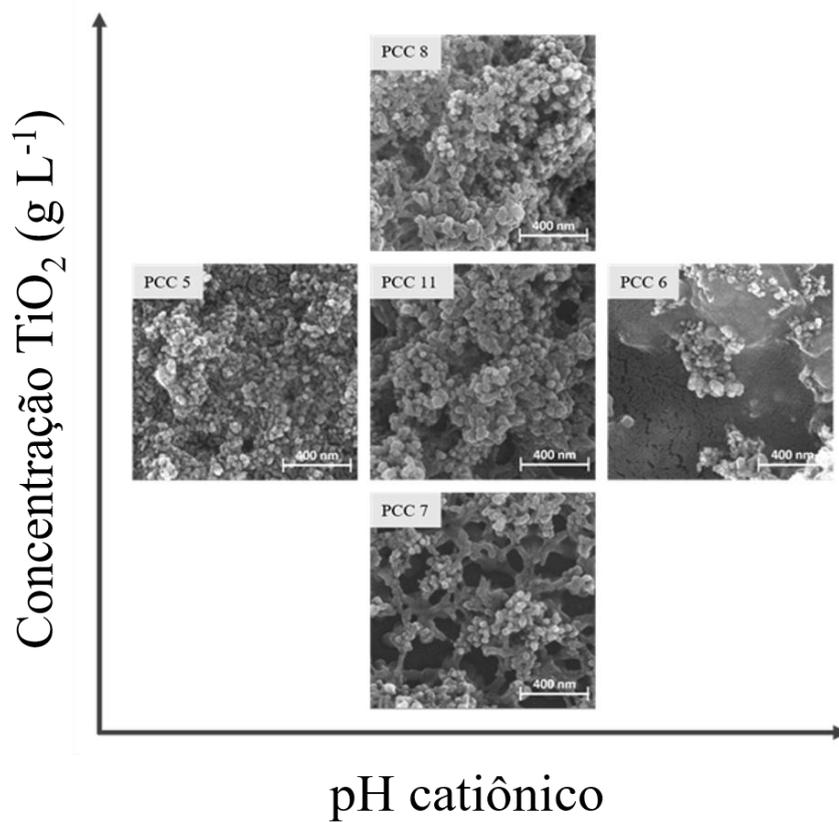


Figura 5

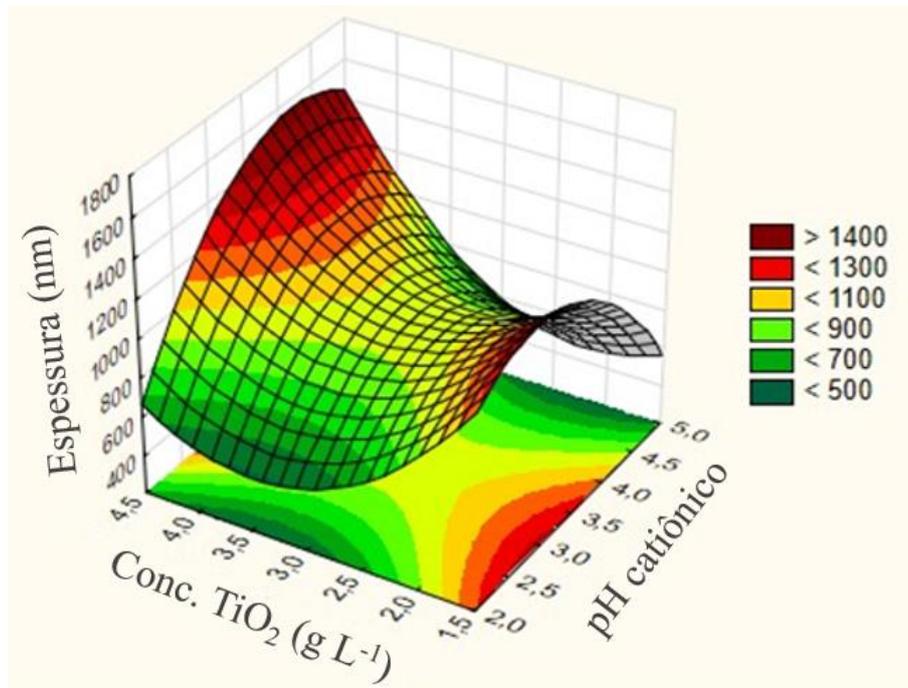


Figura 6

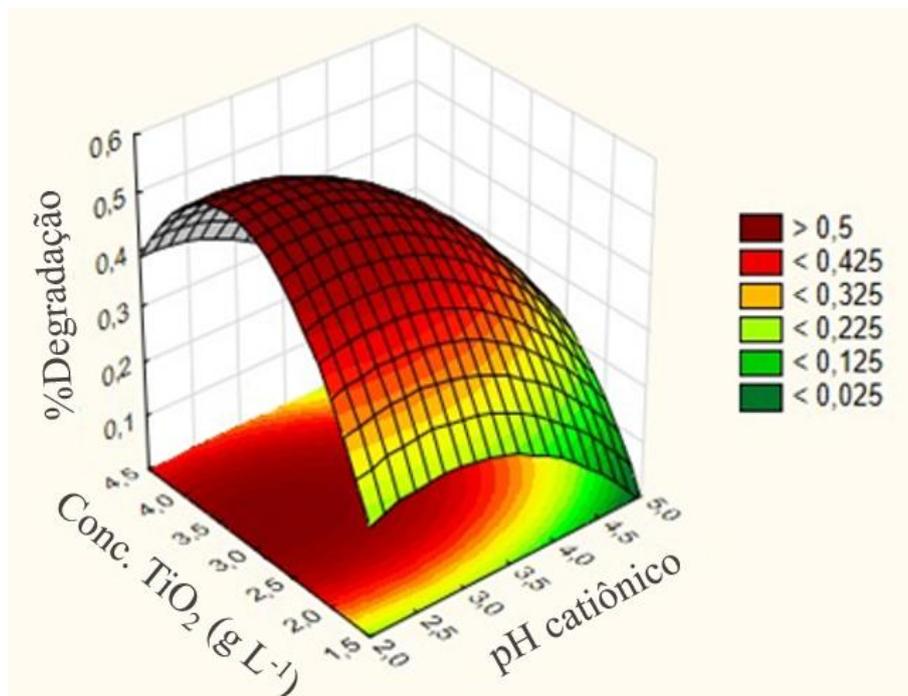


Figura 7

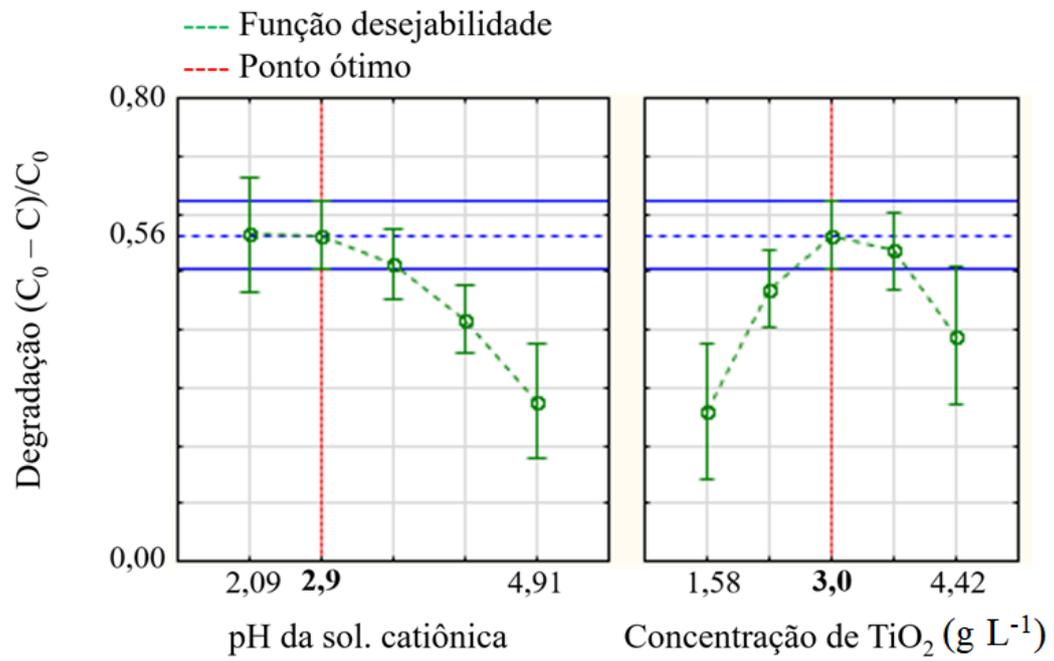


Figura 8

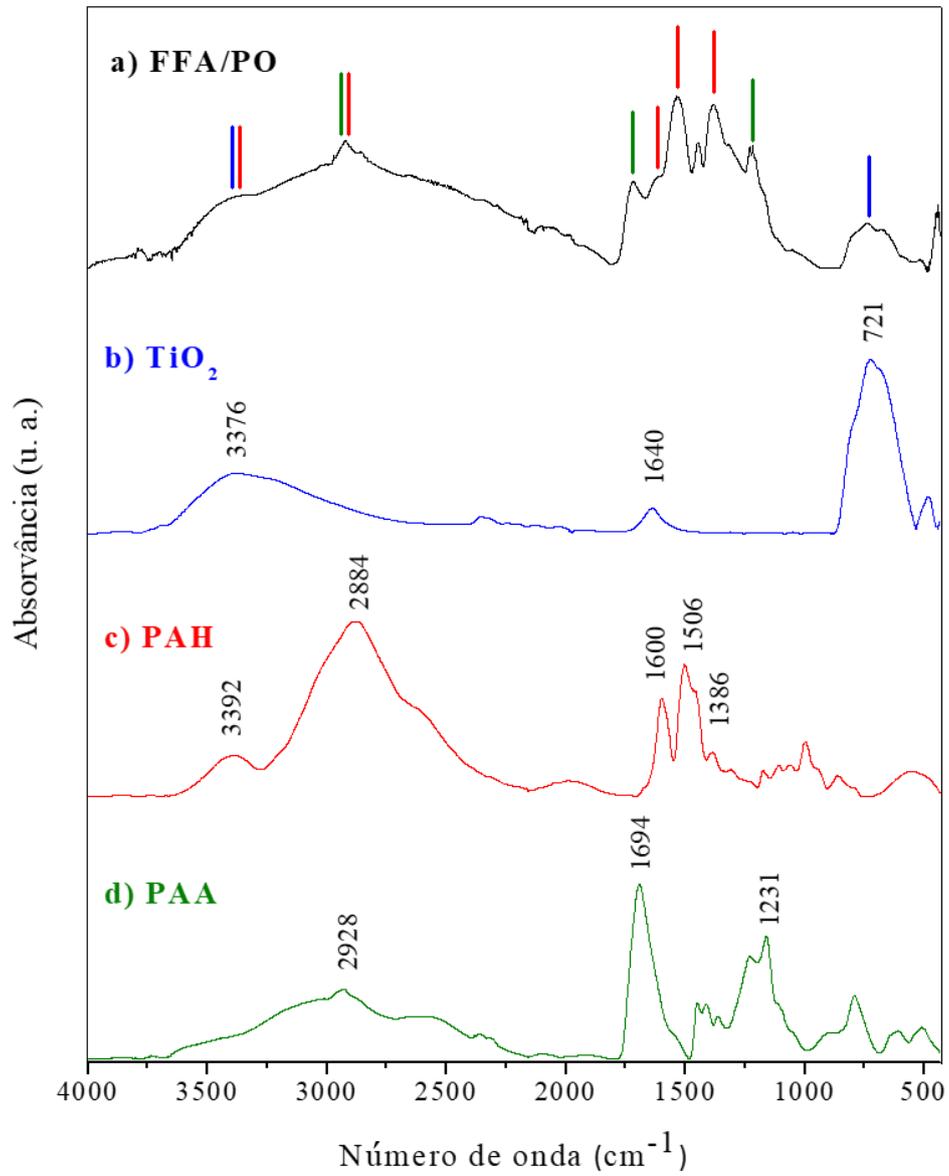


Figura 9

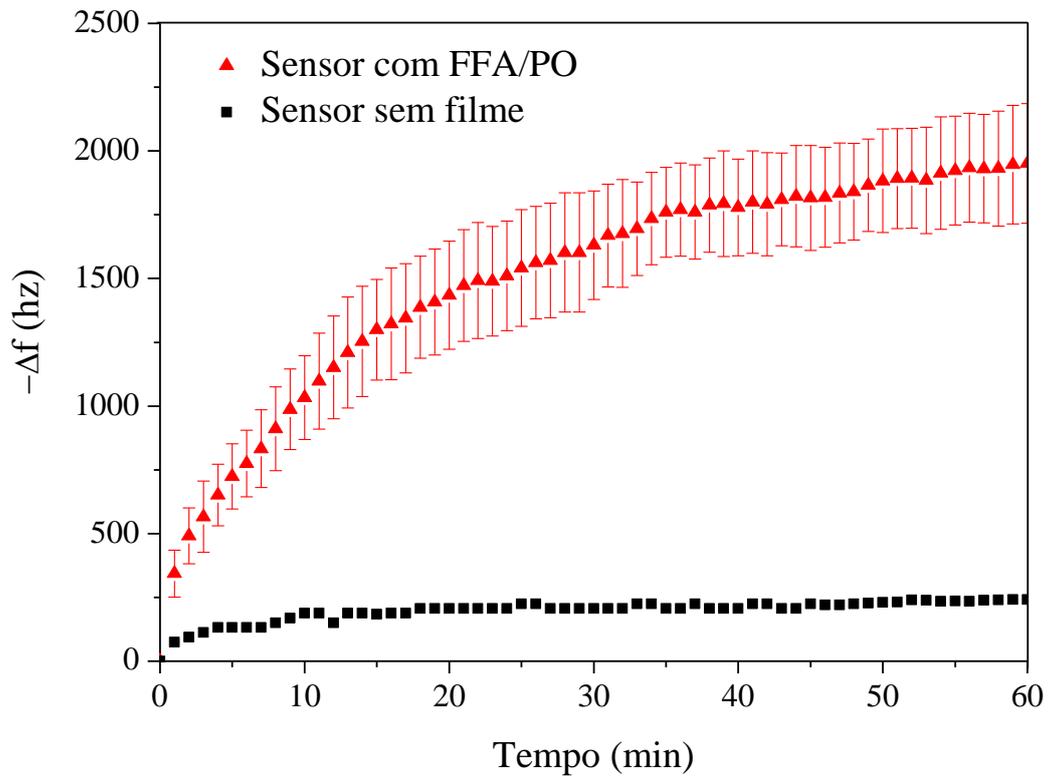


Figura 10

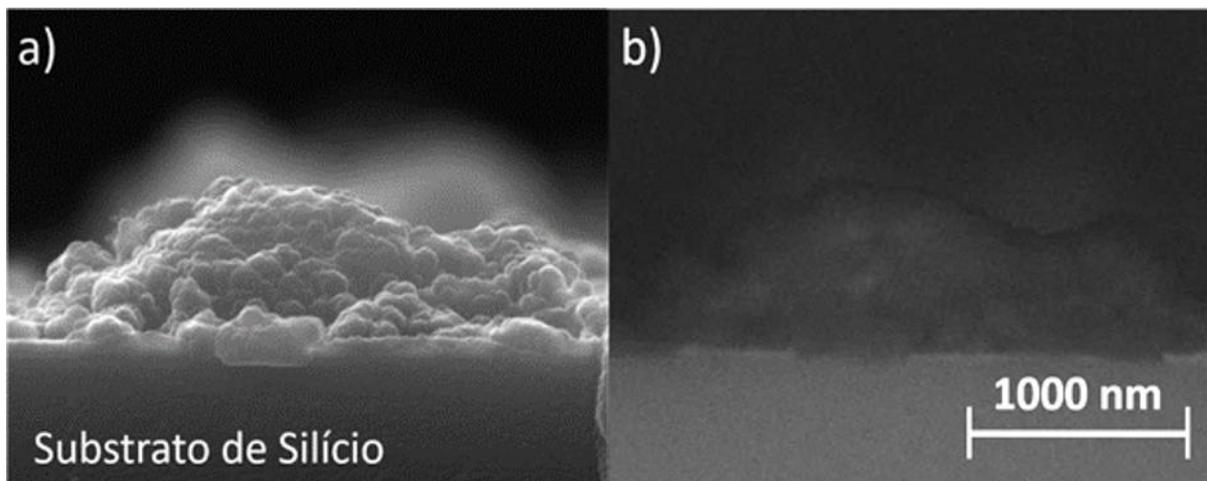


Figura 11

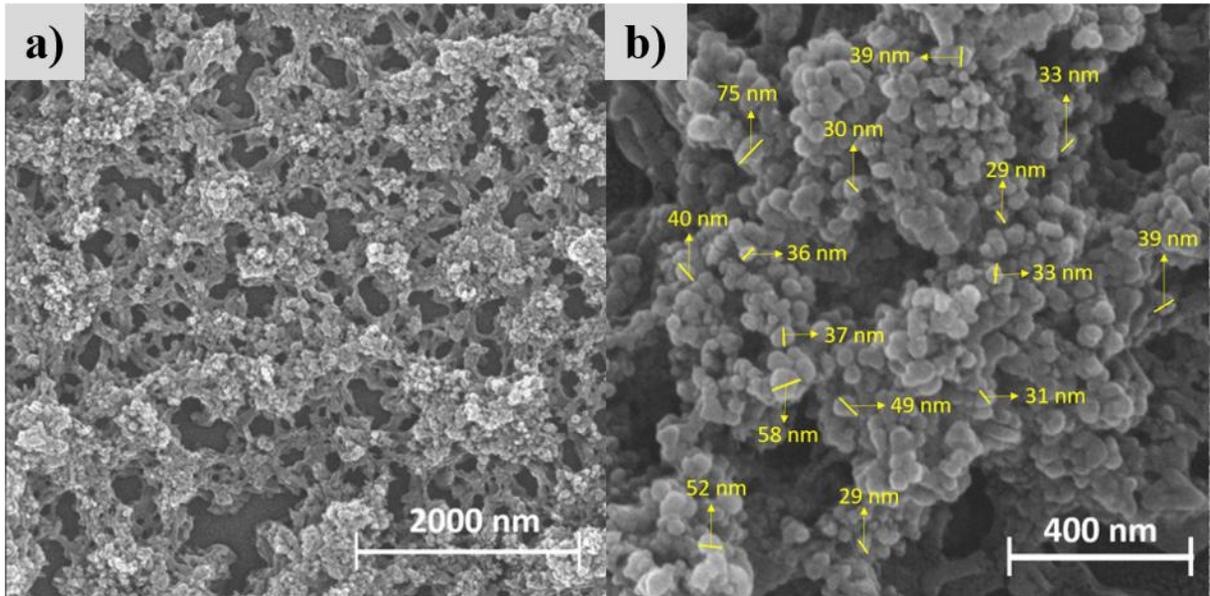


Figura 12

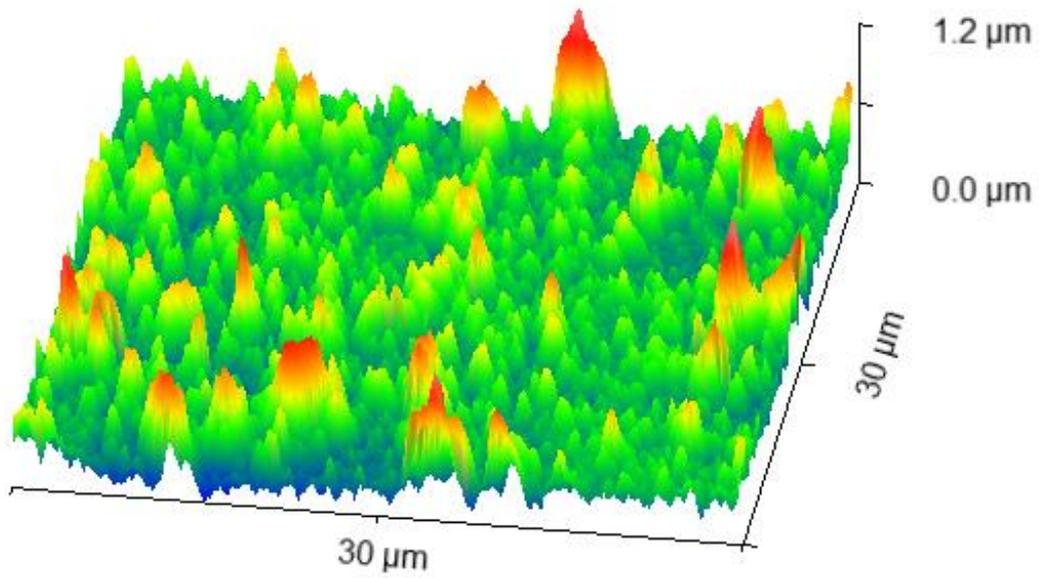


Figura 13

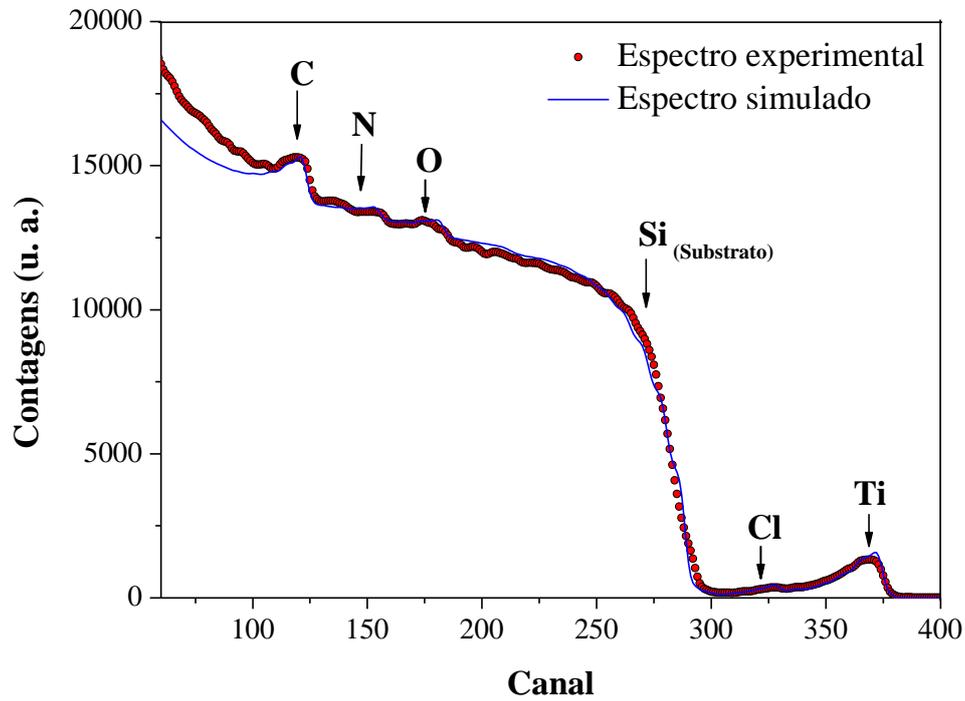


Figura 14

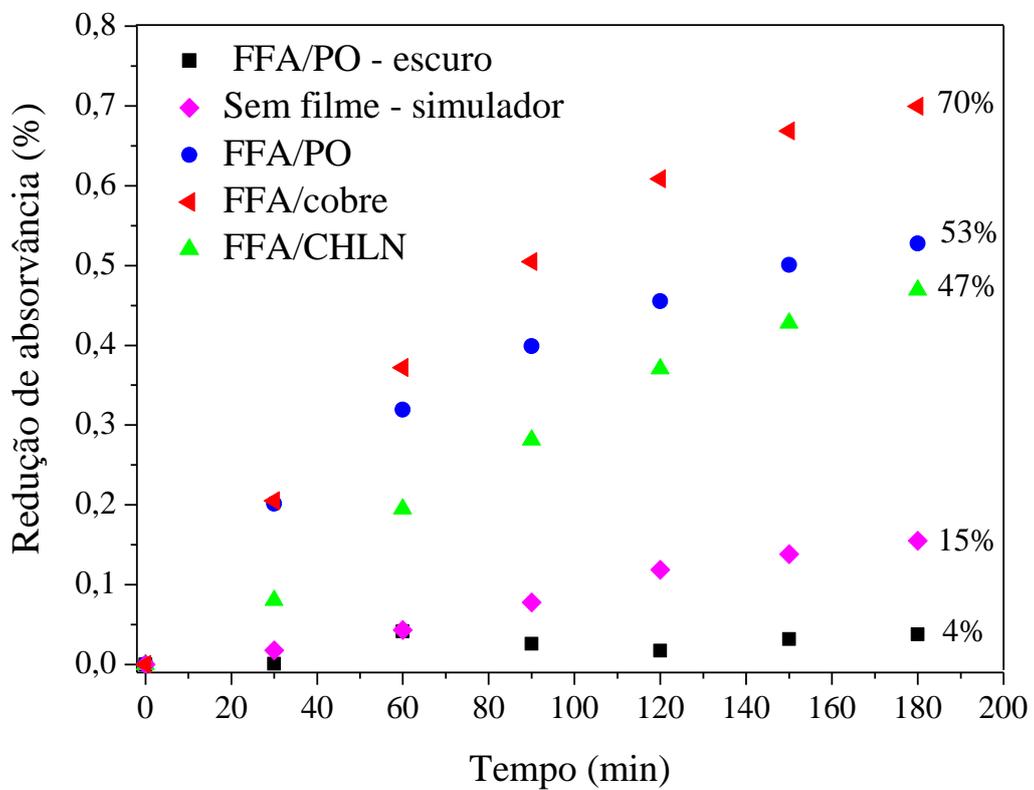


Figura 15

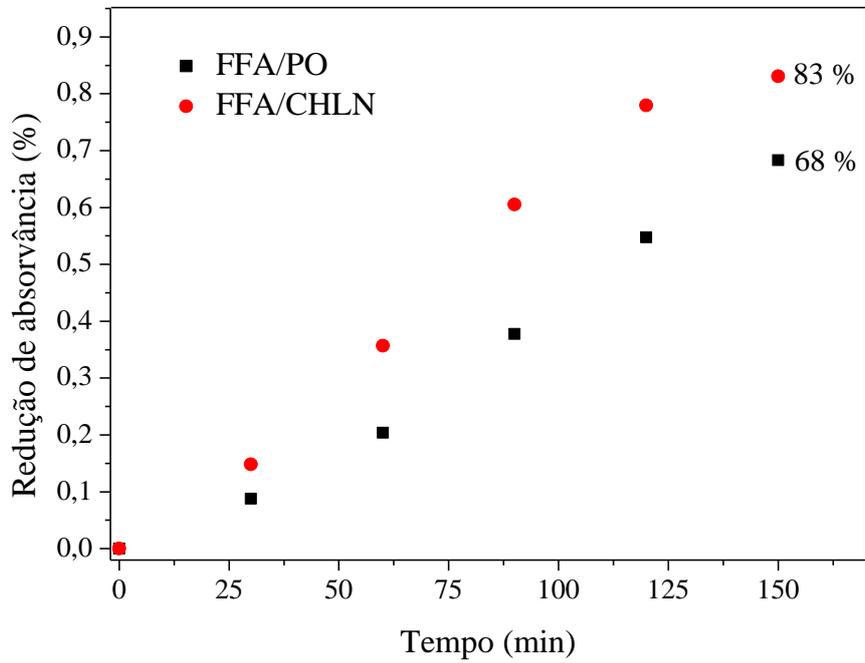


Figura 16

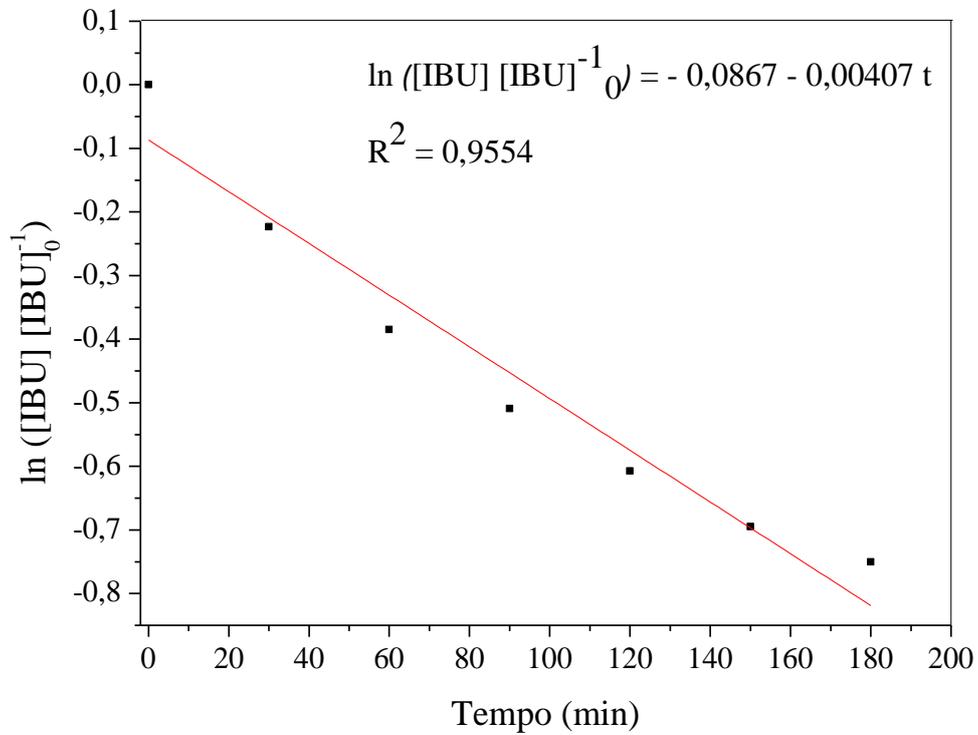


Figura 17

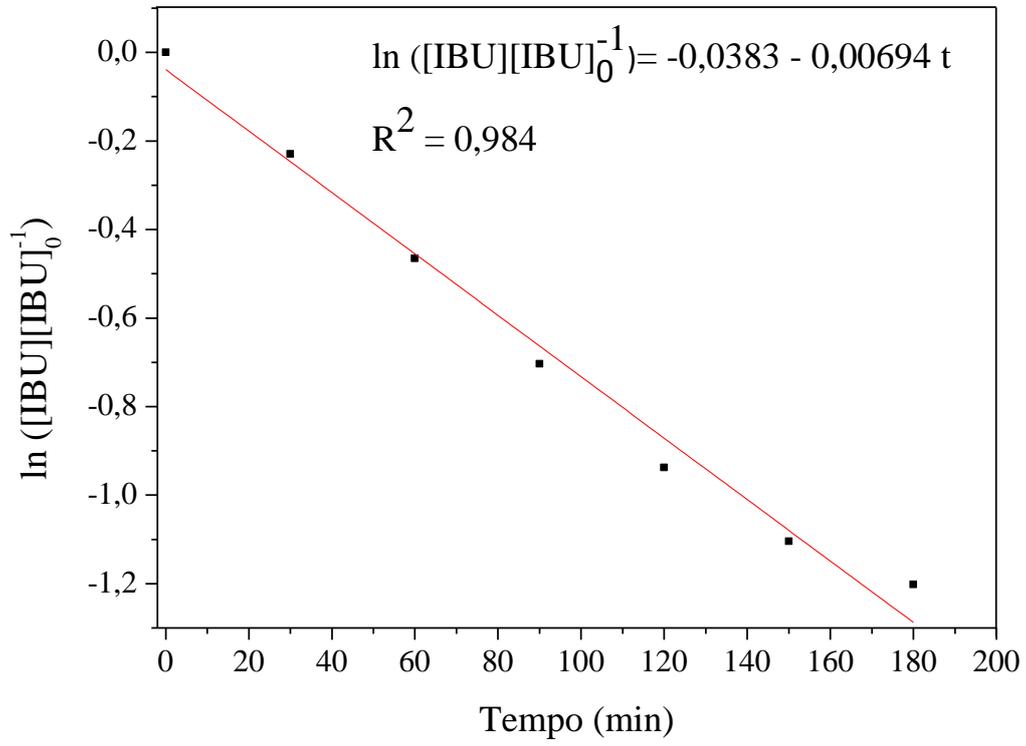


Figura 18

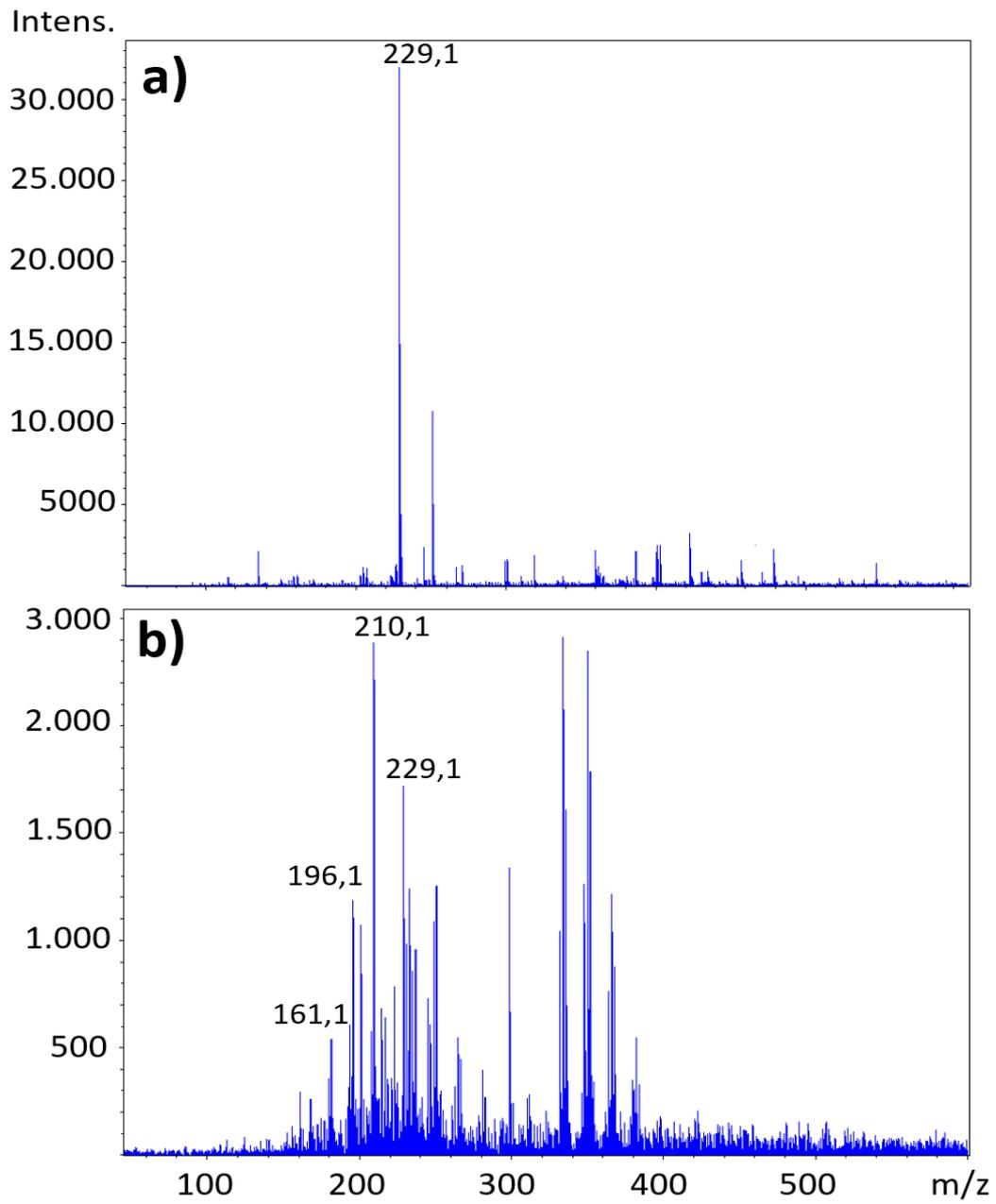


Figura 19

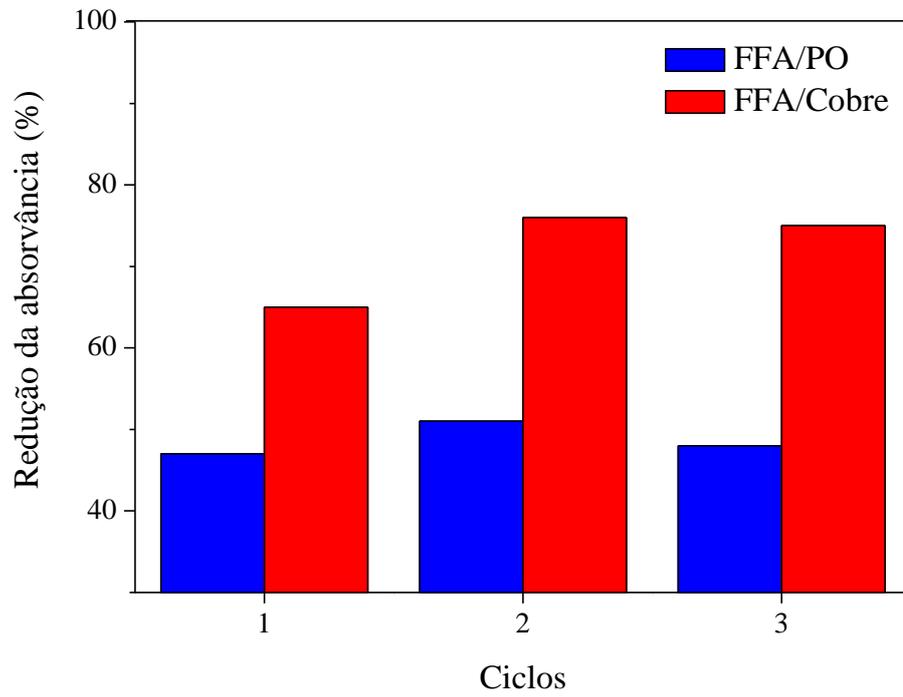


Figura 20