

USO DE MATERIAIS BIO-FENÓLICOS PARA DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS

Nicole Simões Villas Boas (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Wardleison M. Moreira, Fernanda Ribeiro G. Branco da Silva, Mara Heloisa N. Olsen Scaliante (Orientador),
e-mail: mhnoscaliante2@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Biológicas e da Saúde/Maringá, PR. Fonte Arial 12, normal, centralizado, espaço simples

Engenharias – Engenharia Química

Palavras-chave: licor negro, óxidos semicondutores, paracetamol

Resumo:

Apesar de parecer saturado, a produção de fotocatalisadores ativos no tratamento de água/efluentes ainda é incipiente devido a inúmeras dificuldades inerentes ao processo, tais como, a reutilização de catalisadores óxidos e a diversidade de micropoluentes presentes na água/efluente. Pesquisas direcionadas a encontrar um suporte adequado aos catalisadores juntamente com o conceito de sustentabilidade levaram a produção de materiais porosos de origem bio-fenólica, com destaque para o licor negro que é um resíduo de natureza fenólica de baixo custo. O presente trabalho se concentrou em produzir fotocatalisadores a partir da impregnação de óxidos semicondutores em material carbonáceo obtido a partir de resina fenólica obtida por polimerização do licor negro com tanino e formaldeído. Os fotocatalisadores se mostraram ativos na degradação de efluente sintético de paracetamol.

Introdução

A qualidade da água encontra-se constantemente em risco, uma vez que a população e a produção industrial aumentaram a contaminação dos ambientes aquáticos por poluentes emergentes. Dentre os vários tipos de contaminantes emergentes (CE), as drogas merecem uma atenção especial, visto ser largamente consumida por seres humanos e administradas em animais (Calderón-Preciado et al., 2011). No entanto, também devem ser considerados os efluentes de indústrias farmacêuticas, rurais, a presença de fármacos no esterco animal utilizado para adubação de solos e a disposição inadequada de fármacos após expiração do prazo de validade (Bila & Dezotti, 2003).

Dentre os fármacos mais consumidos no mundo o *paracetamol* (N-(4-hidroxifenil) etanamida), também conhecido como acetaminofeno merece destaque, pois, esta droga quando ingerida em doses elevadas pode causar danos ao fígado em humanos e animais (Syed & Namdeo, 2013). Esta droga também faz parte de inúmeras formulações de medicamentos contra gripes e resfriados (Marques et al., 2017).

A busca por tecnologias eficientes para remover contaminantes orgânicos tem sido um desafio. Nesse cenário, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido extensivamente estudados devido seu potencial como alternativas ou complementos aos processos convencionais de tratamento, uma vez que radicais hidroxila gerados são altamente reativos e pouco seletivos, podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias (Nogueira et al., 2009). A fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio e óxido de zinco merece destaque devido à sua alta eficiência catalítica, baixo custo e baixo impacto ambiental (Cantarella et al., 2018).

O licor negro é um dos subprodutos do processo de polpação que pode ser recuperado do processo e aplicado a um uso diferente. Assim, precursores alternativos de compostos fenólicos, como uma mistura de licor negro Kraft e tanino, foram utilizados como matéria-prima de uma reação de polimerização por condensação em meio básico, visando a produção de resina fenólica. As principais características das resinas fenólicas e os motivos pelos quais elas são tão requisitadas são: o excelente comportamento térmico, alto nível de força e resistência, longas estabilidades térmica e mecânica, excelente capacidade de agir como isolante elétrico e térmico (ponto de decomposição das resinas fenólicas está na zona de temperatura de 220° C e acima).

No campo de novos materiais e em consonância com a proteção ambiental e os conceitos de sustentabilidade, química verde e economia circular, este trabalho tem como objetivo investigar o potencial catalítico de dois semicondutores (ZnO e TiO₂) extremamente utilizados em fotocatalise heterogênea quando impregnados em resina fenólica inovadora para remoção de contaminantes emergentes, tais como o paracetamol.

Materiais e métodos

Foram utilizados: Tanino (SETA S/A), Licor Industrial Negro (gentilmente cedido por uma indústria de Papel e celulose), Formaldeído a 37% (Synth) e NaOH (Vetec). O tratamento térmico foi realizado em ZnO (Sigma-Aldrich) e TiO₂ (Kronus) mantendo-os a 550 °C por 2 h.

Para produzir a resina fenólica (RFC), uma mistura de 70g de licor negro e 1,5 g de tanino foram hidroximetilados com 16 g de formaldeído aquoso a 37% (p/p) a 70 °C, por 2 h, sob refluxo. Em seguida, a mistura foi reticulada e curada a 90 °C. O material curado foi lavado com solução 2:1 etanol: acetona e seco à temperatura ambiente. Posteriormente, a resina foi submetida a um tratamento térmico por meio de uma rampa de partida a 100 °C por 30 min, seguida de outra a 170 °C por 2 h, ambas a uma taxa de 5 °C min⁻¹.

Para impregnação dos óxidos na resina (RFC), para cada grama de resina foi adicionado 10% em massa do semicondutor (catalisador) em água destilada. A solução foi colocada em béquer com agitação magnética e mantida a 200°C sob agitação para evaporação da água. Após evaporação o material foi levado à estufa por 24 h a 200°C até secagem completa.

Os catalisadores foram caracterizados por microscopia eletrônica, difração de raios X e espectroscopia de fotoacústica e Raman.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em reator de 500 mL de volume com agitação magnética e radiação fornecida por lâmpada UV-C de 15 W. Os testes foram realizados utilizando 250 mL de uma solução aquosa de 50mg.L⁻¹ de paracetamol (a fotólise foi realizada sem catalisador para avaliar a degradação apenas pela luz UV). Alíquotas foram coletadas após 2 horas e filtradas com membrana de nylon 0,22 µm. Cada alíquota foi medida a 243 nm para avaliação da atividade catalítica. Foram avaliados parâmetros como massa de catalisador e pH da solução. Para avaliar a liberação de cor e produtos químicos, um controle também foi realizado para cada catalisador, substituindo a solução de paracetamol por água destilada. A remoção de paracetamol foi calculada por:

$$\%R = \frac{(C_0 - C_t) \times 100}{C_t} \quad (1)$$

Onde: %R: Remoção de paracetamol (%); C₀: Concentração de paracetamol (mg.L⁻¹) em t = 0 h; C_t: Concentração de paracetamol (mg.L⁻¹) no tempo t.

Resultados e Discussão

Os catalisadores impregnados na resina bio-fenólica foram designados por ZnO-APR e TiO₂-APR, respectivamente. A atividade fotocatalítica dos catalisadores preparados foi avaliada por meio da degradação do fármaco paracetamol. Para isso, TiO₂ e ZnO com tratamento térmico foram utilizados como fotocatalisadores para fins de comparação e referência. De acordo com Zulkiflee et al. (2016), a calcinação aumenta o tamanho da partícula, a porosidade e o aumento específico da superfície e ainda, controla a fase cristalina dos materiais para uma estrutura mais estável, com superfície homogênea e lisa.

Os resultados da Tabela 1 mostram que os catalisadores desempenharam um papel importante na fotocatalise, uma vez que a fotólise (sem o catalisador) representou apenas 3,25% de remoção de paracetamol. É importante notar o efeito suporte na atividade catalítica dos semicondutores, pois, ambos os óxidos utilizados apresentaram melhora no percentual de remoção de paracetamol após impregnação na resina bio-fenólica.

Tabela 1 – Resultados para remoção de paracetamol via fotocatalise.

Catalisador	Massa de catalisador (g)	%R (%)
Fotólise	-	3,25
ZnO	0,5	5,24
ZnO	1,0	13,02
TiO ₂	0,5	0,77
TiO ₂	1,0	13,02
ZnO- RFC	1,0	23,50
TiO ₂ RFC	1,0	24,54

Ao comparar o desempenho dos óxidos, nota-se que um aumento da massa de catalisador utilizada de 0,5 g para 1 g aumenta significativamente o percentual de remoção de paracetamol e de forma mais significativa para o óxido de titânico.

Uma comparação entre o ZnO e o TiO₂ mostra que para as condições empregadas nesses experimentos os semicondutores apresentaram desempenho semelhante e, provavelmente a resina tem uma significância muito maior na fotocatalise do que o esperado. Resultados referentes à caracterização da resina, bem como dos catalisadores podem ser conclusivos para esse comportamento. Ensaios de microscopia revelaram uma distribuição uniforme dos óxidos na superfície.

Conclusões

A análise comparativa entre os fotocatalisadores com ZnO e TiO₂ mostrou que ambos são ativos na degradação do paracetamol, porém, os resultados sugerem que alguns parâmetros precisam ser otimizados e que o efeito suporte é significativo para esta reação. O presente projeto mostrou que ensaios simples e de baixo custo operacional podem ser capazes de promover a degradação de fármacos.

Agradecimentos

Os autores gentilmente agradecem ao PIBIC/CNPq-FA-UEM pelo apoio financeiro.

Referências

- Bila, D. M., Dezotti, M. Fármacos no Meio Ambiente. **Química Nova**, 2003, 26, 253.
- Calderón-Preciado, D., Matamoros, V. Bayona, J. M., Occurrence and potential crop optake of emerging contaminants and related compounds in na agricultural irrigation network. **Sci. Total Enviroment**. 2011; 412 – 413:14 – 19.
- Cantarella M., Di Mauro A., Gulino A., Spitaleri L., Nicotra G., Privitera V., Impellizzeri G., 2018, Selective photodegradation of paracetamol by molecularly imprinted ZnO nanonuts, **Applied Catalysis B: Environmental**, 238, 509 – 517.
- Marques, S. C. R., Marcuzzo J. M., Baldan M. R., Mestre A. S., Carvalho A. P., 2017, Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration, **Chemical Engineering Journal**, 321, 233 – 244.
- Nogueira, R. F. P., Melo, S. A. S., Trovó, A. G., Bautitz, I. R. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**. 2009, 32, 1: 188 – 197.
- Syed, S. H., Namdeo, A. G. Hepatoprotective effect of leaves of *Erythroxylum monogynum* Roxb. On paracetamol induced toxicity. **Asian Pac J Trop Biomed**. 2013, 3 (11), 887.
- Zulkiflee N. S., Hussin R., Halim J., Ibrahim M. I., Zainal M. Z., Nizam S., Rahman S. A., 2016, Characterization of TiO₂/ZnO and TiO₂/ZnO thin films prepared by sol-gel method, **Journal of Engineering and Applied Sciences**, 11, 7633 – 7637.