

FOTODEGRADAÇÃO DO FÁRMACO EMERGENTE TETRACICLINA ATRAVÉS DE CATALIZADORES HÍBRIDOS SUSTENTÁVEIS

Rafaela Ferrari Pereira (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Dra. Juliana Carla Garcia Moraes (Orientador), e-mail: ra107460@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas /Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra – Análise de Traços e Química Ambiental 10604073

Palavras-chave: tetraciclina, ZnO, fotocatalise.

Resumo

A Neste estudo, a degradação do fármaco Tetraciclina foi avaliada quanto sua aplicação com o catalizador Óxido de Zinco e suas variações com adição de Óxido de Grafeno. Os experimentos foram realizados a partir da síntese dos catalizadores em diferentes concentrações, sendo caracterizados pela sua estrutura textural, estrutural, morfológica e análises de fotodegradação. Após avaliar seus resultados foi verificado um comportamento adsorvente nos catalizadores prejudicando o processo fotocatalítico.

Introdução

A tetraciclina, assim como a maioria dos fármacos, é uma molécula de difícil remoção e por muitas vezes recalcitrante aos tratamentos convencionais comumente encontrados nas estações de tratamento industriais. Desta forma, novas tecnologias de tratamento têm sido estudadas para a degradação da TC tais como osmose reversa (DOLAR *et al.*, 2013), nanofiltração (MOLINARI *et al.*, 2006) e oxidação anódica (YAHIAOUI *et al.*, 2013). Um dos métodos que têm apresentado bons resultados e potencial de aplicabilidade para o tratamento de diversas matrizes ambientais são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), tais como a ozonização (GOMEZ-PACHECO *et al.*, 2011), foto-Fenton (BAUTITZ e NOGUEIRA, 2007; MÓDENES *et al.*, 2012) e a fotocatalise heterogênea (HERRMANN, 2005).

A falta de avanços nos tratamentos químicos de água e efluentes aceleraram o desenvolvimento dos POAs. Elas têm como base a formação do radical hidroxila, um agente altamente oxidante ($E^{\circ}=2,8V$) que reage com vários compostos degradando-os em água, CO_2 e compostos inorgânicos. Esses sistemas são definidos como métodos de oxidação em fase aquosa, ar ou solo, os quais mediante espécies altamente reativas, como os radicais hidroxilas provocam a destruição de compostos orgânicos, e eventualmente sua completa mineralização. Os POAs também são aplicados na inativação de microrganismos (COMNINELLIS *et al.*, 2008).

O princípio da fotocatalise heterogênea é ativar um semicondutor por luz solar ou artificial. A fotocatalise se inicia com a separação de cargas na superfície do

semicondutor pela irradiação ultra violeta (UV), chamado processo fotocatalisado, ou por uma molécula excitada pela luz visível ocorrendo injeção de elétrons no semicondutor, chamado processo fotoassistido, produzindo radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que são altamente oxidantes dos contaminantes (PERA- TITUS *et al.*, 2004). Semicondutores nanoestruturais, como ZnO, ZnS, CdS, CdSe, WS₂ e ZnTe, têm sido investigados no campo da fotocatalise.

Materiais e Métodos

Síntese de Catalisadores

A impregnação dos compostos foi realizada por um procedimento típico de acordo com Li *et al.* (2012). As nanopartículas de ZnO foram dispersas em água destilada e em seguida uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Esta foi misturada a solução sob agitação magnética de 8000 rpm por 15 minutos até pH = 12. As partículas de OGr foram dispersas em água destilada e submetidas a agitação magnética de 8000 rpm por 15 minutos. As dispersões então foram misturadas e agitadas por 2 h com um aquecimento de 60 °C. Posteriormente, o nanocompósito ZnO/OG foi separado da fase líquida por um processo de filtração à vácuo, sendo lavado várias vezes com álcool 70% até pH próximo de 7. Finalmente, o material foi seco na estufa a 150°C, durante 24 h.

Caracterização dos Catalisadores

A caracterização consistiu na realização das análises descritas abaixo conforme a disponibilidade dos laboratórios, equipamentos e técnicos para o seu manuseio dentro da UEM: Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia micro-Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Fotoacústica (PAS).

Ensaio de Degradação

Para a realização de reações de fotodegradação utilizou-se a unidade de irradiação artificial, composta por dois reatores tipo batelada, de vidro de borosilicato (600 mL de capacidade cada), em uma caixa de madeira 80x80x50 cm (largura; altura e profundidade). Na parte superior, uma lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo de 250 W (PHILIPS HPL-N) será fixada permanecendo a 15 cm das amostras. Quatro ventoinhas serão colocadas nas paredes laterais para minimizar o efeito do calor gerado pelas lâmpadas durante as irradiações.

As reações de fotodegradação artificial foram realizadas utilizando a solução contendo o fármaco Tetraciclina, com retirada de amostra em 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 min. Onde foram avaliados parâmetros como: pH da solução, concentração dos fármacos, tipo de catalizador e sua concentração, porcentagem de grafeno no catalizador, tempo de irradiação e potência aplicada.

Resultados e Discussão

Para avaliar a aparência externa dos catalizadores ZnO e OG bem como aspecto dos aglomerados formados após impregnação foram obtidas micrografias por Mev. O Oxido de Grafeno apresentou aglomerados polidispersos quando comparado ao ZnO e ambos majoritariamente muito inferiores a 10µm. Ao avaliar o catalizador após a impregnação notou-se partículas menores, próximas a 5µm e partículas de carbono recobrando a superfície.

Antes de iniciar os testes de fotodegradação, foi verificado a absorção dos compostos em teste no escuro agitando os catalizadores ZnO puro e com adição de OG em três variações de porcentagem 25%, 50% e 75%. Os testes foram realizados em triplicata e a média de sua leitura no espectro encontra-se na tabela 1.

Tabela 1- Absorção dos Catalizadores ZnO puro e ZnO/OG

Amostra	T 0	T15	T30
ZnO puro	25,173	18,417	1,251
ZnO 25% OG 75%	25,173	1,272	1,326
ZnO 50% OG 50%	25,173	1,740	3,509
ZnO 75% OG 25%	25,173	6,089	4,474

Pela tabela apresentada acima é possível perceber que os compostos apresentaram uma adsorção e até mesmo dessorção, onde o processo reverteu-se um pouco após adsorver. Pela análise percebemos o catalizador com ZnO puro e o catalizador híbrido com as maiores concentrações de OG foram os que mais degradaram neste intervalo de tempo, isso justifica-se pois o composto OG é apresentado como um bom adsorvente. O catalizador híbrido com 25% de OG sofreu adsorção contudo foi menor quando comparado aos catalizadores anteriores.

Como o intuito era a realização da fotodegradação e análise desta, utilizamos o catalizador com menor degradação por adsorção, ZnO 75% e OG 25% para avaliar seus efeitos comparado ao ZnO puro. Nos primeiros 30 minutos verificando a adsorção novamente e após este tempo, com a lâmpada acesa, iniciou-se a fotodegradação por 1 hora e meia. Os testes foram realizados em triplicata e a média da sua leitura no espectro encontra-se na tabela abaixo.

Tabela 2- Fotodegradação dos Catalizadores ZnO puro e ZnO 75%/ OG25%

Catalisador	T0	T30	Foto T15	Foto T30	Foto T60	Foto T90
ZnO	22,882	12,741	7,235	5,537	2,977	1,445
ZnO75% OG 25%	22,882	12,977	10,870	9,474	7,307	4,775

Analisando a tabela acima percebemos que os catalizadores propostos desempenharam uma boa função tanto adsorvendo como na fotodegradação.

Contudo com essa quantidade de óxido de grafeno percebemos o medicamento tetraciclina sendo adsorvido e prejudicando o processo fotocatalítico. Testes com menores concentração de óxido de grafeno e outros catalizadores serão realizados no próximo PIBIC.

Conclusões

Considerando os objetivos propostos para este estudo verificou-se que os catalizadores ZnO e ZnO/ OG nas proporções de 25%, 50% e 75%, não apresentou resultados satisfatórios, devido à alta concentração de óxido de grafeno testada, este com caráter absorvente, prejudicou o processo de fotocatalítico.

Para concluir a viabilidade de Oxido de Zinco como um catalizador eficiente para a degradação do fármaco tetraciclina, deverá ser testado no próximo PIBIC diminuindo suas concentrações do OG a fim de chegar em um processo de fotodegradação com maior potencial.

Agradecimentos

UEM, CNPq, CAPES, Fundação Araucária.

Referências

A. KUMAR, A. KUMAR, G. SHARMA, M. NAUSHAD, R.C. VESES, A.A. GHFAR, F.J. STADLER, M.R. KHAN, Solar-driven photodegradation of 17- β -estradiol and ciprofloxacin from waste water and CO₂ conversion using sustainable coal-char/polymeric-g-C₃N₄/ RGO metal-free nano-hybrids, New J. Chem. 41 (2017) 10208–10224.

AHMED,S.; RASUL, M.G.; BROWN,R.;HASHIB,M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater. A short review. Journal of Environmental Management, v. 92, n. 3, p. 311-330, 2011.

KUMAR,A.; RANA,A.; SHARMA,G.; NAUSHAD,M.; DHIMAN,P.; KUMARI,A.; STADLER,F. Recent advances in nano-Fenton catalytic degradation of emerging pharmaceutical contaminants. Journal of Molecular Liquids 290, 111177, 2019.

YANG, W., ZHENG, F., LU, Y., XUE, X., & LI, N. (2011). Adsorption Interaction of Tetracyclines with Porous Synthetic Resins. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50(24), 13892–13898.