



CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FLUOXETINA MEDIADA POR DIFERENTES AMOSTRAS DE TiO₂

A. J. MOREIRA¹, C. P. MALDI², G. P. G. FRESCHI¹ e L. O. CAMPOS²

¹ Universidade Federal de Alfenas, Instituto de Química

² Universidade Federal de Alfenas, Faculdade de Engenharia Química

E-mail para contato: ajjomoquim@gmail.com

RESUMO – Radiação ultravioleta foi utilizada para a degradação fotocatalítica da fluoxetina mediada por diferentes amostras de TiO₂. O estudo de influência do pH no processo de fotodegradação evidenciou uma maior taxa de remoção do fármaco em pH alcalino, atingindo valores da ordem de 97 e 98% para pH= 10,2 e 11,7, respectivamente. A aplicação de diferentes amostras do semicondutor TiO₂ para degradação fotocatalítica da fluoxetina em pH = 8,5 exerceu pouca influência na fotodegradação do fármaco, porém, uma significativa influência nas quantidades formadas de produtos de transformação foi verificada.

1. INTRODUÇÃO

A inclusão de novos medicamentos no mercado (Anvisa 2017) e o uso desenfreado destes pela população, vem acarretando no aumento da toxicidade dos efluentes. Essa contaminação pode ocorrer por meio dos despejos industriais e descarte incorreto de medicamentos na rede de esgoto doméstica, na qual, essas substâncias podem ser inseridas por meio de metabolização parcial destes fármacos, estando presentes em amostras biológicas como urina e fezes.

Diferentes estudos relatam que essas substâncias orgânicas, também chamadas de contaminantes emergentes, estão sendo encontradas em diferentes concentrações nos diversos ecossistemas ao redor do mundo. Essa presença tem desencadeado consequências danosas para o meio ambiente e saúde pública. Diante destas observações, a comunidade científica tem buscado formas de minimizar ou eliminar os problemas provindos da contaminação ambiental promovida por contaminantes emergentes (Domingos, 2010).

O processo de tratamento de efluentes convencional não são eficazes para remoção de contaminantes emergentes, visto que esses são extremamente estáveis no ambiente. Os problemas provindos dessa ineficiência são agravados quando relatos evidenciam que apenas 50% do esgoto do Brasil é coletado e 40,8% passa por algum tipo de tratamento (Brasil_b, 2016). Dessa forma, o desenvolvimento de processos mais eficazes para degradação de contaminantes emergentes tem sido estudado e, dentre estes, destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs) (Tong, 2012).

A fluoxetina (FLX) é um antidepressivo que, no decorrer dos anos, apresentou aumento no consumo devido as condições depressivas que a maioria da população tem sido diagnosticada. Após seu uso contínuo, o paciente submetido inicialmente ao tratamento com FLX apresenta dificuldade na interrupção do consumo. Esse consumo excessivo tem



possibilitado a detecção de FLX em efluentes e águas superficiais ao redor do mundo, sendo que estudos atribuem a esta contaminação, o aumento da agressividade dos peixes, além da alteração em suas taxas de reprodução (Joroski, 2017). Deste modo, o presente estudo objetivou avaliar o potencial de degradação fotocatalítico da FLX sob exposição a energia UV na presença de diferentes amostras do semicondutor de TiO_2 .

2. METODOLOGIA

Para o estudo de degradação fotocatalítica da FLX na região ultravioleta (UV), um reator de madeira constituído de lâmpadas de mercúrio (UV-C 254 nm) foi utilizado. A fotodegradação foi processada para solução de FLX 10 mg L^{-1} em diferentes condições de tempo, pH e amostra de TiO_2 . Essas soluções foram irradiadas por período de até 30 minutos, e após esse período de exposição, análises químicas (pH, potenciometria com eletrodo de íon seletivo para fluoreto, quantificação de FLX e seus produtos de transformação (TP) por cromatografia líquida de alta eficiência) foram aplicadas para qualificação e quantificação da FLX e seus respectivos TP.

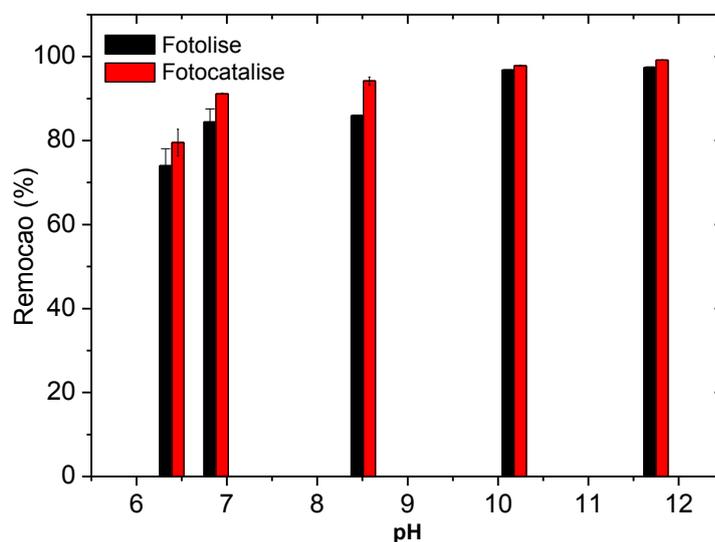
Nos ensaios fotocatalíticos, foi utilizado 10 mg de massa dos semicondutores e 10 mL da amostra de FLX 10 mg L^{-1} , ambos adicionados em um béquer, sendo que anteriormente a etapa de irradiação, as amostras foram preliminarmente submetidas a ensaio de adsorção prévia de 30 min no escuro. Após a etapa de adsorção, as amostras (sob agitação constante) foram irradiadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito do pH inicial na degradação fotocatalítica

Para análise da influência do pH, levou-se em consideração o estudo prévio do (Arriaga et al., 2011; Wang et al., 2018a), da qual confirmou-se que em pH alcalinos o processo de fotocatalise da FLX é otimizado. Assim, os valores de pH = 6, 7, 9, 10 e 12 foram selecionados e aplicados na realização do experimento. A degradação ocorreu no reator UV, durante um tempo de 20 minutos. Para a fotocatalise da FLX, uma suspensão de 1 g L^{-1} do semicondutor TiO_2 - MW (obtido por meio do método hidrotérmal assistido em radiação microondas) foi aplicada. Os resultados de influência do pH na etapa de fotocatalise se encontram ilustrados na Figura 1. Analisando o gráfico, percebe-se que para valores de pH alcalinos há uma maior taxa de remoção, sendo compatível com o estudo de Arriaga et. al. (2011). São observados valores de remoção entre 97 e 98% para pH= 10,2 e 11,7, respectivamente. Nota-se porém, que a maior diferença nas taxas de remoção quando a fotólise é comparada a fotocatalise é verificado para solução contendo pH=8,5, sendo a degradação fotocatalítica da FLX 8% superior ao verificado para o processo fotolítico nas mesmas condições.

Figura 1 - Influência do pH no processo de fotólise e fotocatalise da FLX 10 mg L^{-1} durante período de 20 min de irradiação UV. Aplicou-se suspensão de 1 g L^{-1} ($\text{TiO}_2\text{-MW}$).
Fonte: Do autor.



3.2 Degradação fotocatalítica da fluoxetina

Ensaio de degradação fotocatalítica da FLX aplicando diferentes semicondutores ($\text{TiO}_2\text{-PP}$, $\text{TiO}_2\text{-MW}$ e $\text{TiO}_2\text{-US}$) em condição de $\text{pH} = 8,5$ foram executados. Os semicondutores aplicados nesta etapa foram caracterizados em suas diferentes fases (anatase, broquita e rutilo), sendo que: $\text{TiO}_2\text{-PP}$ apresentou 93% rutilo e 7% anatase, $\text{TiO}_2\text{-MW}$ 93% anatase, 2% rutilo e 5% broquita e $\text{TiO}_2\text{-US}$ 93% anatase e 7% rutilo. Antes de iniciada a etapa fotocatalítica, as amostras de FLX foram submetidas a etapa de adsorção prévia por 30 min (no escuro), sendo obtidos resultados de remoção adsorptiva de 8, 25 e 23% para os semicondutores $\text{TiO}_2\text{-PP}$, $\text{TiO}_2\text{-MW}$ e $\text{TiO}_2\text{-US}$, respectivamente. Analisando as taxas de remoção da FLX, obteve-se 92,6% para fotólise, 95% ($\text{TiO}_2\text{-PP}$ e $\text{TiO}_2\text{-MW}$) e 96% ($\text{TiO}_2\text{-US}$) para um tempo de ensaio máximo de 30 min, sendo os resultados de degradação da FLX e formação de alguns dos seus produtos de transformação (TP) apresentados na Figura 2.

Como constatado por meio da Fig. 2, as taxas de remoção da FLX não foram significativamente diferentes quando comparados os valores para os semicondutores $\text{TiO}_2\text{-PP}$, $\text{TiO}_2\text{-MW}$ e $\text{TiO}_2\text{-US}$, porém, ao se analisar quantitativamente os TP formados, a influência dos semicondutores é significativa, podendo ser verificado por meio da Figura 3. Para a fotólise observa-se uma maior taxa de conversão em produtos de transformação quando comparados ao processo fotocatalítico. Já para a etapa fotocatalítica, o semicondutor $\text{TiO}_2\text{-US}$, além de apresentar a maior remoção de FLX, também apresentou os menores valores de conversão em TP, indicando que esses TP podem estar sendo oxidados com maior eficiência por meio deste semicondutor.

Figura 2 - Variação da concentração de FLX, Metilaminoetilbenzol (MAEB), Propilfenilmetilamina (PPMA) e 3-trifluorometilfenol (TFMP) após fotólise (A) e fotocatalise com $\text{TiO}_2\text{-PP}$ (B), $\text{TiO}_2\text{-MW}$ (C) e $\text{TiO}_2\text{-US}$ (D). Fonte: Do autor.

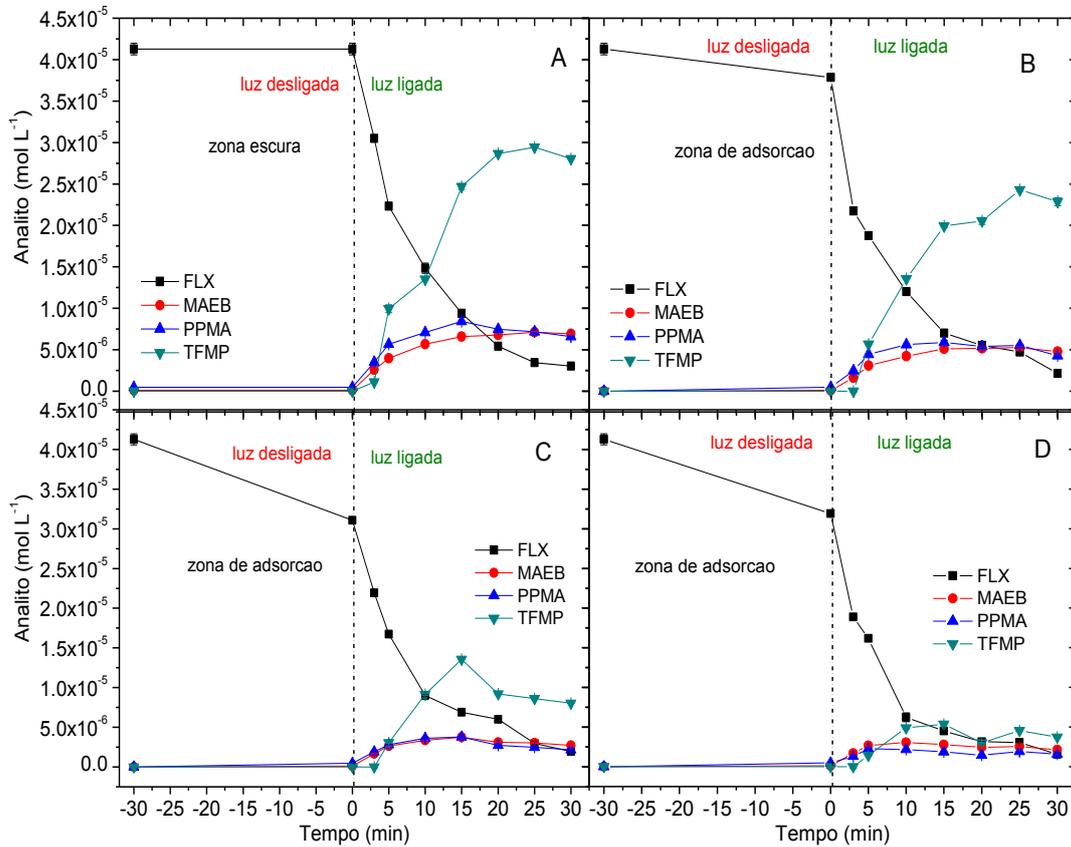
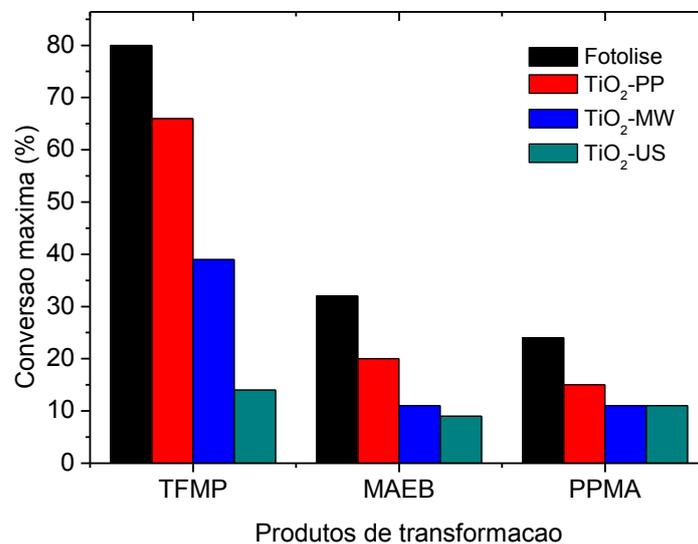


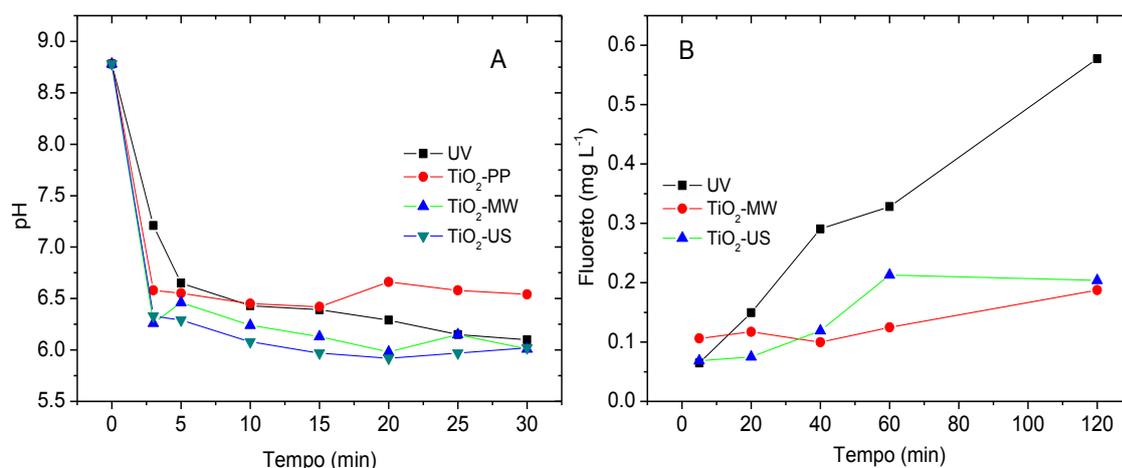
Figura 3 - Máximas taxas de conversão da FLX em seus respectivos TP após os processos fotolítico e fotocatalítico aplicando $\text{TiO}_2\text{-PP}$, $\text{TiO}_2\text{-MW}$ e $\text{TiO}_2\text{-US}$. Fonte: Do autor.



3.3 Monitoramento do pH e do fluoreto

Além da quantificação dos TP, resultados do monitoramento de pH e fluoreto, confirmaram que a desprotonação e desalogenação ocorrem durante a degradação da fluoxetina, resultados este verificado em estudos conduzidos por Moreira et. al. (2019a). Estes resultados se encontram na Figura 4.

Figura 4 - Variação de pH (A) e formação de fluoreto (B) durante o processo de degradação fotoquímica da FLX.



De acordo com a Figura 4A, observa-se que nos primeiros 5 minutos, há uma maior variação de pH, e depois nos próximos minutos essa variação diminui, sendo quase constante. Já para a Figura 4B, pode-se constatar que a desalogenação ocorre até os 120 min de degradação, confirmando a formação de Fluoreto no sistema de degradação. A formação de fluoreto em conjunto com a diminuição do pH sugere a formação de HF, como anteriormente exposto em estudo conduzidos por Moreira et al., (2019b). De modo geral, os produtos desalogenados ocorrem com maior frequência na fotólise.

4. CONCLUSÕES

O presente estudo permitiu uma melhor compreensão sobre o processo de degradação fotocatalítico da fluoxetina. Os diferentes semicondutores aplicados exibiram significativa influência nas taxas de conversão da FLX em seus TP, enquanto que os valores de remoção da FLX foram semelhantes para os diferentes semicondutores. Esses dados nos permitem concluir que em estudos de fotocatalise, além do monitoramento do composto principal, o monitoramento de seus produtos de transformação é de relevância científica, visto que estes podem estar presentes no meio ambiente. Finalmente, as condições otimizadas de pH, possibilitou uma melhor ação fotocatalítica do semicondutor TiO₂-US no processo de degradação e conversão, alcançando uma remoção de 96% da FLX e a menor taxa de formação de produtos de transformação.



5. REFERÊNCIAS

- ARRIAGA, M.F., OTSU, T., OYAMA, T., GIMENES, J., ESPLUGAS, S., HIDAKA, H., SERPONE, N. Photooxidation of the antidepressant drug fluoxetine (Prozac) in aqueous media by hybrid catalytic/ozonation processes. *Water Research*, v. 45, p. 2782 - 2794, 2011.
- BRASIL_b. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2014. *Brasília: SNSA/MCIDADES*, 2016. 212 p. : il.
- DOMINGOS, H. Paracetamol, $C_8H_9NO_2$. Química Nova Interativa. 2010. Disponível em:http://qnint.s bq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=s-8vaLIMvEcKje92Uy3Cfc8eNyEiSRdkk4cMCg-owU3EzY8naVq8xJfzI9iazVJSF2Bvg7he8U2DEISQ_hG5UQ. Acesso em: 19 mar. 2019
- JOROSKI, Vinicius Tiago. Estudo da degradação do cloridrato de fluoxetina por peróxido de hidrogênio e composto contendo prata coloidal. 2017. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.
- TONG, A.Y.C.; Braund, R.; Warren, D.S.; Peake, B.M. *Cent. Eur. J. Chem.*, 10, 989, 2012.
- MOREIRA, A.J, BORGES, A.C., SOUZA, B.B., LETICIA, R.B., MENDONÇA, V.R., FRESCHI, C.D., FRESCHI, G.P.G. Mercury microwave discharge electrodeless lamp (Hg-MDEL): an energetic, mechanistic and kinetic approach to the degradation of fluoxetine. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7(2), 2019a, 10291
- MOREIRA, A.J, BORGES, A.C., SOUZA, B.B., MENDONÇA, V.R., FRESCHI, C.D., FRESCHI, G.P.G. Photodegradation of fluoxetine applying different photolytic reactors: evaluation of the process efficiency and mechanism. *J Braz Chem Soc* 30, 2019b, 1010 - 1024