

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS E CORANTE DE CATALISADORES SUPORTADOS EM SÍLICA OBTIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS QUÍMICOS

W. L. da Silva¹, M. A. Lansarin¹ e J. H. Z. dos Santos²

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química

E-mail para contato: williamleonardo_silva@hotmail.com

RESUMO – Este trabalho relata os resultados da potencial atividade fotocatalítica de catalisadores suportados em sílica, produzidos a partir da impregnação desta com resíduos químicos oriundos de indústria de galvanização, petroquímica e instituição de ensino. Os materiais foram avaliados através da degradação de rodamina B (RhB) e foram caracterizados por SEM-EDX, RBS, DRS-UV, SAXS, porosimetria de nitrogênio e medidas de potencial zeta (ZP). O catalisador preparado a partir do resíduo da indústria petroquímica apresentou a melhor atividade fotocatalítica na degradação do corante sob radiação ultravioleta (67%) e visível (61%), enquanto que o P25 comercial apresentou 93% e 14%, respectivamente, para a radiação ultravioleta e visível. Comportamentos semelhantes foram observados para os fármacos atorvastatina cálcica, diclofenaco sódico, cloridrato de fluoxetina, cetaconazol, ibuprofeno, dexametasona, tiocorazol e paracetamol.

1. INTRODUÇÃO

Uma grande quantidade de fármacos de diferentes classes é consumida atualmente no mundo e a diversidade de materiais produzidos tem crescido a cada ano, acompanhada pelo aumento do consumo, o qual é impulsionado pela automedicação, agravando um dos maiores problemas da sociedade moderna: a contaminação ambiental (Homem *et al.*, 2010). Mesmo as drogas que possuem meia-vida curta, são passíveis de causar exposições crônicas, uma vez que sua introdução contínua no ambiente leva à bioacumulação (Andreozzi *et al.*, 2003). Além disso, ainda que a concentração de alguns fármacos encontrados no ambiente seja baixa, sua combinação pode ter efeitos pronunciados devido aos mecanismos de ação sinérgica (Reis Filho *et al.*, 2007). Compostos farmacêuticos têm sido detectados em amostras ambientais, sendo as concentrações reportadas da ordem de ng L^{-1} , $\mu\text{g L}^{-1}$; já tendo sido encontrados compostos no meio ambiente em concentrações da ordem de mg L^{-1} (Chen *et al.*, 2010).

Paralelamente, as atividades industriais geram quantidades crescentes de resíduos sólidos, cujo destino é os aterros sanitários. Neste contexto, o presente trabalho investigou a viabilidade de produzir fotocatalisadores heterogêneos a partir de resíduos industriais e acadêmicos, que contêm metais, para

degradação de poluentes orgânicos como corantes (rodamina B) e fármacos (atorvastatina cálcica, diclofenaco sódico, cloridrato de fluoxetina, cetaconazol, ibuprofeno, dexametasona, tiocorazol e paracetamol).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Resíduos e materiais utilizados

Quatro diferentes soluções de banhos galvânicos industriais cedidos pela empresa Galvânica Guarany Ltda. (Caxias do Sul, RS) foram utilizadas, a saber: cromatizante branco trivalente, fosfato de zinco, cromatizante amarelo trivalente e zinco ácido. Além destes, um resíduo catalítico da empresa Braskem (Triunfo, RS), um resíduo com prata e outro com metais diversos, coletados junto ao Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos (CGTRQ) do Instituto de Química da UFRGS, foram também empregados na presente pesquisa. Rodamina B (RhB) (Próton Química), atorvastatina cálcica (Lipiton), diclofenaco sódico (Multilab), cloridrato de fluoxetina (Genix), cetaconazol (Multilab), ibuprofeno (Multilab), dexametasona (Multilab), tiocorazol (Multilab) e paracetamol (Meltec)), foram utilizados nos ensaios fotocatalíticos. TiO_2 P25-Degussa foi utilizado como catalisador de referência.

2.2. Síntese dos catalisadores suportados em sílica

Os catalisadores foram sintetizados por impregnação, tendo a sílica como suporte (Rafiee *et al.*, 2011). Em uma preparação típica, 3 mL de resíduo foram adicionados a 1,0 g de sílica pirogênica (Wacker HDKN20), mantidos sob agitação por 1 hora e 30 minutos e calcinados por 4 h (450°C). A Tabela 1 apresenta os catalisadores suportados sintetizados.

Tabela 1 – Fotocatalisadores suportados preparados a partir dos resíduos industriais

Catalisador Suportado	Nomenclatura
Si + zinco ácido	SiZn
Si + fosfato de zinco	SiPZn
Si + metais diversos	SiM
Si + branco trivalente	SiBT
Si + amarelo trivalente	SiAT
Si + prata	SiAg
Si + petroquímico	SiTi

2.3. Preparação das soluções do corante rodamina B e fármacos

Dissolveu-se o corante em pó (RhB) em água destilada e, a solução foi agitada até completa dissolução. As soluções dos fármacos utilizados foram preparadas seguindo metodologia análoga. Todas as soluções foram preparadas na concentração de 20 mg L^{-1} .

2.4. Caracterização

A área específica, diâmetro de poros e volume de poros das amostras foi realizada em um equipamento Gemini 2375 Micromeritics. A energia de *band gap* foi determinada por DRS-UV em um espectrofotômetro UV-Visível Cary 100 Scan Spectrophotometers. As análises de SEM-EDX foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura- espectrômetro de energia dispersiva de raios X JEOL, modelo JSM 5800. As análises de RBS foram realizadas utilizando um acelerador de partículas Tandetron de 3 MV. Potencial zeta (ZP) foi realizado em um equipamento da marca Malvern-Zetasizer® modelo nanoZS. As análises de SAXS foram realizados na linha D11A no Laboratório Nacional de Luz Síncrona (LNLS, Campinas, Brasil) utilizando a rotina de avaliação Irena (Iiavsky e Jemian, 2009) implementada no software Igor Pro (WaveMetrics, Portland, USA) (Kline, 2006).

2.5. Atividade Fotocatalítica

Os testes da atividade fotocatalítica foram realizados em um reator de 50 mL, imerso em banho termostático na temperatura em 30 °C. A fonte de luz visível utilizada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W e para luz ultravioleta uma lâmpada similar, porém com o bulbo modificado. Para os ensaios com o RhB e fármacos, a concentração de catalisador foi de 0,7 g L⁻¹ adicionado a 25 mL da molécula teste 20 mg L⁻¹ e pH natural do meio reacional. Para determinação da concentração, tanto da rodamina B como dos fármacos, foi realizada leitura em espectrofotômetro Varian Cary 100 no comprimento de onda de máxima absorbância da molécula alvo (553 nm RhB, 241 nm atorvastatina, 276 nm diclofenaco, 227 nm fluoxetina, 243 nm paracetamol, 230 nm cetoconazol, 222 nm ibuprofeno, 242 nm dexametasona e 232 nm tiocorazol). A radiação ajustada pra 202 W m⁻² para o visível (Piranômetro Tipo SL 100, Skilltech Instruments) e 30 W m⁻² (Radiometer Series 9811, Cole-Parmer Instrument) para o ultravioleta. A suspensão inicialmente foi mantida no escuro para atingir-se o equilíbrio de adsorção. Em seguida, foi exposta à radiação por uma hora, sendo que para a luz visível foi utilizado um filtro de policarbonato para barrar as radiações inferiores a 385 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Espectroscopia de emissão de raios X por dispersão de energia (SEM-EDX)

A Tabela 2 apresenta os resultados em termos de razão atômica em relação ao Si. Diversos óxidos como TiO₂, ZnO, CeO₂, ZrO₂, SnO₂, Al₂O₃ são utilizados como semicondutores no processo fotocatalítico (Antunes *et al.*, 2008; Rafiee *et al.*, 2011). Na literatura encontram-se referências da utilização de catalisadores à base de prata, cobre, paládio e ouro (Han *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2005; Zhu *et al.*, 2006).

Tabela 2 – Composição química dos catalisadores suportados em termos de percentuais mássicos dos elementos, determinada pela SEM-EDX

Catalisador	Cu/Si	K/Si	Ag/Si	Zn/Si	Al/Si	Ti/Si	Cr/Si	Na/Si	Mg/Si
SiZn	-	1,38	-	0,60	-	-	-	-	-
SiPZn	-	-	-	0,05	-	-	-	-	-
SiM	0,01	-	-	0,01	0,13	0,01	0,01	-	-
SiBT	0,03	-	-	-	-	0,06	-	-	-

SiAT	-	-	-	-	-	-	0,01	0,02	-
SiAg	-	-	0,05	-	-	-	-	0,02	-
SiTi	0,04	-	-	-	-	0,52	-	-	2,11

3.2. Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

O teor de metal em sílica presente nos sistemas catalíticos heterogêneos foi complementarmente determinado por RBS usando um feixe de He^{+2} com energia de 2 MeV. A Tabela 3 apresenta o teor do metal fixado determinado pela técnica de RBS.

Tabela 3 - Composição química das amostras suportadas em sílica em termos de razão atômica em relação ao Si, determinada por RBS

Catalisador	Zn/Si	Ti/Si	Cr/Si	Ag/Si	Cu/Si
SiZn	0,30	-	-	-	-
SiPZn	0,05	-	-	-	-
SiM	0,01	0,01	-	-	0,06
SiBT	-	0,06	-	-	0,02
SiAT	-	-	0,02	-	-
SiAg	-	-	-	0,06	-
SiTi	-	0,40	-	-	0,04

3.3. Espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível (DRS-UV-Vis)

Para determinação da energia de *band gap* (E_g) das amostras preparadas foram realizadas análises de DRS na faixa de comprimento de onda de 200-800 nm usando-se, posteriormente, a função Kubelka-Munk. A Tabela 4 apresenta os valores de E_g , sendo possível verificar que a amostra preparada com o resíduo petroquímico (SiTi) apresentou uma menor E_g .

Tabela 4 - Energias do fóton determinadas pelos espectros de absorção UV-Visível com os respectivos comprimentos de onda

Catalisador	$\lambda(\text{nm})$	$E_g \text{ (eV)}$
SiO ₂	139,32	8,90
SiZn	365,78	3,39
SiPZn	407,89	3,04
SiM	454,21	2,73
SiBT	358,37	2,55
SiAT	486,27	2,51
SiAg	494,02	3,65
SiTi	696,63	1,78
P25 – TiO ₂	371,25	3,34

3.4. Espectroscopia de Espalhamento de raios X em Baixo Ângulo (SAXS)

As curvas resultantes das amostras estudadas suportadas em Si são mostradas nas Figuras 1. A curva de espalhamento pode ser ajustada pela utilização dos níveis consecutivos, onde cada nível é composto por uma região de tipo Guinier, que permite estimativas do raio de giro (R_g) e uma região linear com decaimento seguindo a chamada Lei de Potências permitindo a avaliação de detalhes sobre a organização do material. Todos os sistemas apresentam dois níveis, sendo uma região de Guinier, localizada em valores elevados de q , e uma região que pode ser analisada pela lei das potências, a valores menores de q .

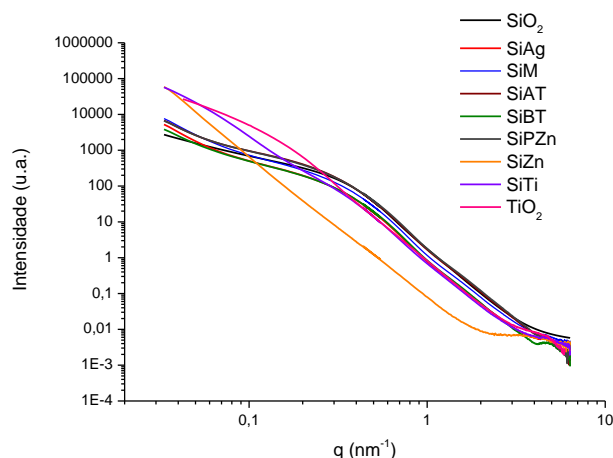


Figura 1 - Curva de SAXS para amostras suportadas em Si.

3.5. Porosimetria de nitrogênio

A área específica (S_{BET}), diâmetro e volume de poros das amostras foram determinados por meio do método BET. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 5 e verifica-se que a amostra SiTi apresentou maior área específica, bem como volume de poros

Tabela 5 - Área específica (S_{BET}), Diâmetro de Poros (D_p) e Volume de Poros (V_p) dos catalisados sintetizados a partir de resíduos químicos suportados em sílica

Amostra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	D_p (nm)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)
SiO ₂	272	20,10	1,50
SiZn	96	14,29	0,05
SiPZn	173	23,86	1,04
SiM	277	12,13	0,44
SiBT	154	24,33	1,74
SiAT	266	23,93	1,69
SiAg	146	13,91	0,51
SiTi	280	20,15	1,95

3.6. Potencial Zeta

As medidas do potencial zeta foram utilizadas para verificar a estabilidade de suspensões das partículas, bem como seu potencial de superfície. A Tabela 6 apresenta os respectivos valores de potencial zeta de cada amostra sintetizada.

Tabela 6 - Potencial zeta das amostras sintetizadas

Amostra	ZP (mV)
SiO ₂	-24,0
SiZn	-10,5
SiPZn	-18,5
SiM	-22,3
SiBT	-27,1
SiAT	-22,0
SiAg	-15,3
SiTi	-36,4

3.7. Atividade Fotocatalítica sob radiação UV e VIS

As Figuras 2 e 3 apresentam a degradação do corante RhB, sob radiação UV e visível. Os ensaios foram realizados nas condições descritas no item 2.5. A amostra SiTi apresentou melhor atividade fotocatalítica sob radiação UV e visível com 67 % e 61 %, respectivamente.

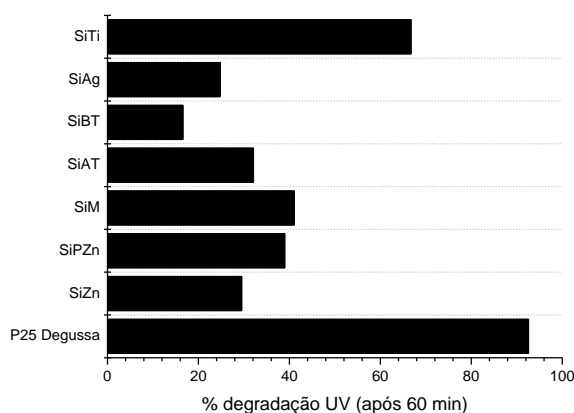


Figura 2 - Percentual de degradação do corante RhB sob a radiação UV após 60 min de reação ($C_{cat} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$, $C_{RhB} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, pH natural e radiação UV de 30 W m^{-2}).

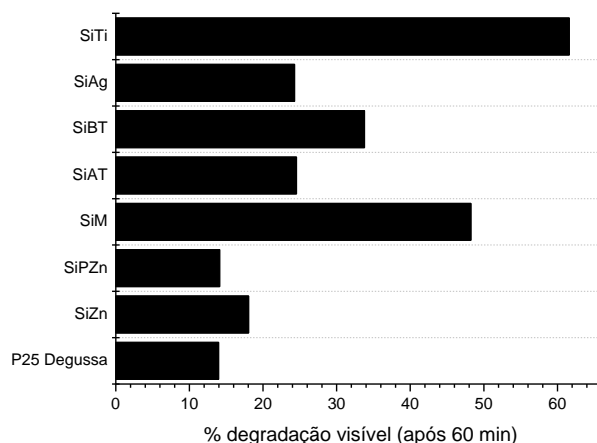


Figura 3 - Percentual de degradação do corante RhB sob a radiação Visível após 60 min de reação ($C_{cat} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$, $C_{RhB} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, pH natural e radiação vis de 202 W m^{-2}).

A Tabela 7 apresenta o percentual de degradação dos fármacos. Novamente, TiO_2 P25-Degussa foi utilizado como referência. Os ensaios foram realizados nas condições descritas no item 2.5. SiTi apresentou melhor atividade fotocatalítica na degradação do ibuprofeno sob radiação visível, enquanto o TiO_2 para a atorvastatina sob radiação UV.

Tabela 7 – Percentagem de degradação dos fármacos estudados sob radiação UV e visível

Fármaco	% $\text{TiO}_{2\text{UV}}$	% SiTi_{UV}	% $\text{TiO}_{2\text{vis}}$	% SiTi_{vis}
Atorvastatina	60,59	34,18	42,83	25,82
Diclofenaco	40,00	39,93	36,43	28,05
Fluoxetina	13,33	10,81	10,36	9,08
Paracetamol	59,77	36,06	32,82	27,09
Cetoconazol	12,34	10,06	10,50	9,70
Ibuprofeno	56,64	41,03	32,59	28,69
Dexametasona	30,61	25,49	23,30	17,50
Tiocorazol	31,49	27,68	25,97	20,73

4. CONCLUSÃO

É possível obter catalisadores com considerável atividade fotocatalítica a partir de resíduos químicos. Observou-se que a amostra SiTi apresentou melhor atividade fotocatalítica tanto sob radiação UV como visível, além disso este catalisador apresentou melhor eficiência fotocatalítica na degradação do fármaco ibuprofeno, enquanto o TiO_2 no fármaco atorvastatina cálcica.

5. REFERÊNCIAS

- ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, v. 50, p. 1319-1930, 2003.
- ANTUNES, W.M.; VELOSO, C.O.; HENRIQUES, C.A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. *Catal. Today.*, v. 133, p. 548-554, 2008.
- CHEN, L.; ZHANG, X.; XU, Y.; DU, X.; SUN, X.; SUN, L.; WANG, H.; ZHAO, Q.; YU, A.; ZHANG, H.; DING, L. Determination of fluoroquinolone antibiotics in environmental water samples based on magnetic molecularly imprinted polymer extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 662, p. 31-38, 2010.
- CHIRON, S.; FERNANDES-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water Res.*, v. 34, p. 366-377, 2000.
- HAN, C.; LI, Z. SHEN, J. Photocatalytic degradation of dodecyl-benzenesulfonate over $\text{TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ under visible irradiation. *J. Haz. Mater.*, v. 168, p. 215-219, 2009.
- HOMEM, V.; ALVES, A.; SANTOS, L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. *Sci. Total Environ.*, v. 408, p. 6272-6280, 2010.
- ILAVSKY, J.; JEMIAN, P.R. Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 42, p. 347-353, 2009.
- KLINE, S.R. Reduction and analysis of SANS and USANS data using IGOR Prog. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 39, p. 895-900, 2006.
- RAFIEE, E.; KHODAYARI, M.; SHAHEBRAHIMI, S.; JOSHAGHANI, M. 12-Tungstophosphoric acid supported on nano silica from rice husk ash as an efficient catalyst for direct benzylation of 1,3-dicarbonyl compounds in solvent-free condition. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 351, p. 204-209, 2011.
- REIS FILHO, R.W.; BARREIRO, J.C.; VIEIRA, E.M.; CASS, Q.B. Fármacos, ETes e corpos hídricos. *Revista Ambi-Água*, v.2, p. 54-61, 2007.
- WANG, M.; DAO, G.; HU, L., High activity of novel Pd/TiO_2 nanotube catalysts for methanol electro-oxidation. *J. Solid State Chem.*, v. 178, p. 1996-2000, 2005.
- ZHU, B.; SUI, Z.; WANG, S.; CHEN, X.; ZHANG, S.; WU, S.; HUANG, W. Alternative approaches to fabrication of gold-modified TiO_2 nanotubes. *Mater. Res. Bull.*, v. 41, p. 1097-1104, 2006.