

## ANÁLISE COMPARATIVA DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA PARA O DICLOFENACO DE SÓDIO E PARACETAMOL UTILIZANDO SEMICONDUTORES À BASE DE g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

JULIA MENDES<sup>1</sup>; MARIA CAROLINA GOMES SILVA E SILVA<sup>2</sup>; JOSÉ ANDRÉ FERREIRA BATISTA<sup>3</sup>; CÍCERO COELHO DE ESCOBAR<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [mndsjuliax@gmail.com](mailto:mndsjuliax@gmail.com) 1

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [mariacarolinagssilva@gmail.com](mailto:mariacarolinagssilva@gmail.com) 2

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [andrebatista1975@gmail.com](mailto:andrebatista1975@gmail.com) 3

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – [cicero.escobar@gmail.com](mailto:cicero.escobar@gmail.com) 4

### 1. INTRODUÇÃO

O consumo de fármacos para o tratamento de enfermidades de humanos e animais, proporcionando a qualidade e aumento da expectativa de vida, tem crescido exponencialmente conforme os anos, além disso, esses compostos tem uma curta permanência na fisiologia animal sendo excretados de forma metabolizada ou não, pelas fezes e urina. Dessa forma, essas substâncias se encontram nos efluentes domésticos, industriais, hospitalares e agropecuários e se encaminham para as estações de tratamento de esgoto e persistem em todo ciclo da água, pois convencionalmente não são projetadas para lidar com esse tipo de poluentes (BELINO, et al.; 2018).

Os fármacos como o diclofenaco de sódio e o paracetamol são classificados como micropoluentes emergentes e apresentam de baixa a moderada biodegradabilidade no meio ambiente e não são legislados ou monitorados. Sendo assim, as águas potáveis apresentam concentrações baixas e não terapêuticas, logo a preocupação é a longa exposição e os efeitos acumulativos no corpo correlacionados com disfunção endócrina, infertilidade e resistência antimicrobiana (LIMA, et al., 2016; SOARES; SOUZA, 2017; ONU, 2012).

Em contrapartida, a Fotocatálise Heterogênea é uma tecnologia categorizada como um Processo Oxidativo Avançado (POA) e estão sendo desenvolvidas para degradar esses poluentes tóxicos. Seu funcionamento é relacionar um semicondutor para a absorção de radiação solar ou artificial, a oxidação do contaminante ocorre quando um fóton é irradiado e sua energia ultrapassa a energia do *band gap*, migrando o elétron da B<sub>v</sub> (bandas de valência) para a B<sub>c</sub> (bandas de condução) gerando radicais HO (radical hidroxila) a partir de moléculas de água adsorvidas no material (NOGUEIRA, JARDIM, 1998; SANTOS, et al., 2017).

Este trabalho investiga o semicondutor g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (nitreto de carbono grafitico), na degradabilidade do diclofenaco e do paracetamol, cujo trata-se de um polímero fotocatalisador passível a luz visível com *band gap* entre 2,7 eV. Tem baixo custo, é facilmente sintetizado (a partir da melamina e outros materiais como dicianodiamida, cianamida, uréia, tiouréia e tiocianato de amônio), não é poluente, possui estabilidade térmica e físico-química interessante para heterojunções com outros materiais como óxidos metálicos, sulfetos metálicos, metais nobres e nanomateriais carbonáceos, dentre outros (ALAGHMANFARD, GHANDI, 2022).

### 2. METODOLOGIA

O presente estudo é uma análise prática de natureza qualitativa, o qual foram realizados dados experimentais expressando a realidade (MINAYO, 2014). Todas as análises fotocatalíticas e síntese de semicondutores foram realizadas no laboratório de Análise de Águas e Efluentes do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária (EAS), sala 102, localizado no prédio do Centro de Engenharia (CENG) da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL).

Projetou-se para o presente estudo o reator fotocatalítico, de formato retangular e dimensões de: 40 cm de comprimento, 30 cm de largura e 50 cm de altura forrado com alumínio (para evitar perdas e dissipação luminosa). A irradiação é realizada pela lâmpada UV 300 W, da marca OSRAM, a qual emite UV-A no comprimento de onda entre 315-400 nm e UV-B, entre 280-315 nm.

Para conduzir o teste de degradação, foi utilizado um recipiente de 500 ml, no qual foram colocados 250 ml de uma solução de 20 ppm contendo diclofenaco de sódio e/ou paracetamol. O pH foi medido e a primeira amostra foi coletada em um eppendorf. Em seguida, adicionou-se 150 mg de semicondutor e realizou-se homogeneização em banho de ultrassom por 5 minutos antes de transferir o conteúdo para o banho-maria. Para iniciar o teste, uma barra magnética foi usada para agitar constantemente a solução, juntamente com um borbulhador de oxigênio.

A lâmpada é ligada e a superfície é protegida com folha de alumínio, assim como o sistema de resfriamento, após 30 minutos, quando a lâmpada atingiu sua temperatura máxima, outra amostra foi coletada e a folha de alumínio foi removida para expor a solução à radiação. O processo total dura 2 horas, com duas coletas adicionais após 1 hora e no final do teste. Após a reação fotocatalítica, o pH final foi medido, o material foi descartado adequadamente e as amostras coletadas foram submetidas à centrifuga em diferentes intervalos de tempo (-30, 0, 60, 120 minutos) para separar o material de análise do catalisador. Por fim, a absorbância das amostras foi medida no fotoespectômetro para determinar a taxa de degradação e a fórmula de degradação está expressa na Equação 1 demonstrada abaixo:

$$\text{Degradação\%} = (C_i - C_f) / (C_i) * 100\% \quad \text{Equação (1)}$$

Sendo:

D%: porcentagem de degradação;

C<sub>i</sub>: Concentração inicial;

C<sub>f</sub>: Concentração final.

Por outro lado, o teste de fotólise, que envolve a degradação pela luz ultravioleta sem a presença de semicondutor, foi mais simples, dispensando a centrifugação da amostra e exigindo apenas a análise no fotoespectômetro. Todos os testes foram conduzidos com uma distância de 24 cm entre a lâmpada e a superfície da solução de paracetamol, garantindo níveis de radiação UVA de 40 W/m<sup>2</sup> e radiação visível de 245 W/m<sup>2</sup>, conforme confirmado por um radiômetro HD 2302.0.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os catalisadores utilizados em todos os testes foram fabricados no laboratório, seguindo uma investigação sobre seu desempenho conforme documentado na literatura. Quatro abordagens distintas foram empregadas para

sintetizar os catalisadores usando o composto melamina:  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cl}$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  e  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Nb}$ .

Para a eficiência da fotodegradação (Figura 1) foram utilizadas as 4 rotas sintetizadas mais a fotólise. Este último demonstrou baixo rendimento para ambos os fármacos, cujo já é esperado, por não possuir nenhum semicondutor para auxiliar a degradação ficando a cargo apenas da irradiação UV.

Todos resultados das degradações do Paracetamol foram baixos utilizando fotocatalisadores, visto que a maior eficiência de fotodegradação foi 25% utilizando o catalisador  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ , e para o diclofenaco o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  de em seu estado puro que demonstrou 72%, o restante dos catalisadores apresentaram comportamento semelhante.

O semicondutor  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cl}$  possui o terceiro maior desempenho para ambos os fármacos. Esse catalisador é empregado para degradar antibióticos e cromo hexavalente devido sua alta condutividade e transferência eletrônica (LI *et al.*, 2022). E por fim, o pior rendimento foi a heterojunção  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Nb}$  é relevante salientar que na documentação existem registros do emprego de nióbio juntamente com  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  para a decomposição de pigmentos (SETHURAMAN, *et al.*, 2021), entretanto, há poucos registros que buscam empregar essa combinação de materiais para a degradação de medicamentos.

Algumas razões podem ser atribuídas a baixa eficiência da degradação do paracetamol, tais como: impureza na amostra, prejudicando a leitura no espectrofotômetro, possíveis erros metodológicos ou técnica analítica incapaz de detectar a degradação (nesse caso, sendo indicado o uso de cromatografia).

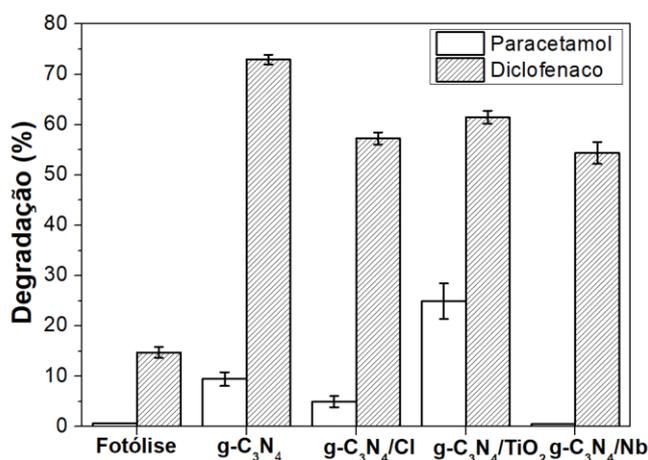


Figura 1 – Efeito do fotocatalisador na fotodegradação do paracetamol e diclofenaco após 120 min de reação ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{cat.}} = 600 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH}_i (\text{paracetamol}) = 6,6 \pm 0,18$ ;  $\text{pH}_i (\text{diclofenaco}) = 6,5 \pm 0,11$ ; irradiação =  $40 \text{ W/m}^2 \text{ UVA}$ ,  $245 \text{ W/m}^2 \text{ VIS}$ ). As barras indicam o erro padrão. Fonte: Os autores, (2023).

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados encontrados usando a mesma metodologia para os fármacos obtiveram baixos percentuais para a degradação do paracetamol, porém as análises do diclofenaco comprovam a funcionalidade dos semicondutores para a fotocatalise heterogênea.

Para a despoluição do Paracetamol, dado o caráter recalcitrante, nos recursos hídricos outras alternativas possam ser mais interessantes, utilizando a

reação fotocatalítica como tecnologia outros tipos de semicondutores como os de maiores *band gap*, ou outras tecnologias como a cromatografia ou teor de carbono total possam ser mais eficazes. No entanto, para o diclofenaco os encontraram índices satisfatórios acima de 55%.

A importância do presente trabalho demonstra a aplicabilidade desta categoria de semicondutor polimérico com as devidas heterojunções, que demonstraram eficácia sob luz solar simulada, proporcionando-lhes uma qualidade benéfica em comparação aos fotocatalisadores comerciais podendo ser reproduzido para amostras reais, como efluentes hospitalares.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAGHMANDFARD, Amirhossein; GHANDI, Khashayar. A comprehensive review of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)–metal oxide-based nanocomposites: potential for photocatalysis and sensing. **Nanomaterials**, v. 12, n. 2, p. 294, 2022.

BELLINO, Alessandro; LOFRANO, Giusy; CAROTENUTO, Maurizio; LIBRALATO, Giovanni; BALDANTONI, Daniela. **Antibiotic effects on seed germination and root development of tomato** (*Solanum lycopersicum* L.), *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 148, 2018.

LI, Mingyu; LI, Chaoqun; JIANG, Jingjing; ZHAO, Ziqing; DONG, Shuangshi. In situ preparation of BiOClO<sub>2</sub>. 75I0. 25/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Cl in reduced graphene hydrogel photoanode for simultaneous removal of tetracycline hydrochloride and hexavalent chromium with efficient electricity generation. **Environmental Research**, v. 212, p. 113247, 2022.

LIMA, Diego Roberto Souza; TONUCCI, Marina Caldeira; LIBÂNIO, Marcelo; AQUINO, Sérgio Francisco de. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras : ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 6, p.1043-1054, 2017.

MINAYO, M. C. de S. (Org.). **O desafio do conhecimento: pesquisa qualitativa em saúde**. Rio de Janeiro: Hucitec, p. 408, 2014.

SOARES, Alexandra Fátima Saraiva; Souza, Luís Paulo Souza e. Contaminação das águas de abastecimento público por poluentes emergentes e o direito à saúde. **Revista De Direito Sanitário**, v. 20, n. 2, p. 100-133, 2020.

NOGUEIRA, Raquel F. P., JARDIM, Wilson F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. Pharmaceuticals in drinking-water. 2012.

SANTOS, Miriã Cristina, OEHNINGER, Ingrid de Mello; Willig, Julia Caroline Manzano; ROSA, Mauricio Ferreira da. Utilização de fotocatalise heterogênea para a degradação de contaminantes emergentes: cloridrato de norfloxacin. **ResearchGate**. 2017.

SANTOS, Jéssica Torres dos. **Degradação de Diclofenaco de sódio pelos processos de ozonização e fotocatalise heterogênea**. Orientadores: Maurizio Silveira Quadro. 2022. 90f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

SETHURAMAN, Sivasakthi; MARIMUTHU, Amarnath; KATTAMUTHU, Radhakrishnan; KARUPPASAMY, Gurunathan. Highly surface active niobium doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction interface towards superior photocatalytic and selective ammonia response. **Applied Surface Science**, v. 561, p. 15007, 2021.