

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DO PARACETAMOL EMPREGANDO LUZ SOLAR ARTIFICIAL COM USO DE DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE DE NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-C₃N₄)

JULIA MENDES¹; SARAH BEDERODE KAYSER²; CAROLINE MENEZES PINHEIRO³; RAFAEL MIRITZ BARTZ⁴; JOSÉ ANDRÉ FERREIRA BATISTA⁵; CICERO COELHO DE ESCOBAR⁶

¹Universidade Federal de Pelotas – mndsjulix@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – sarah.bederode@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas - carolsmnz3@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas - rafaelmiritz@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas - andrebatista1975@gmail.com

⁶Universidade Federal de Pelotas – cicero.escobar@gmail.com (Orientador)

1. INTRODUÇÃO

A poluição das águas é um problema contemporâneo de extrema relevância causado principalmente pelas ações antrópicas e desenvolvimento não sustentável dos centros urbanos. Dentre alguns contaminantes, tem-se o paracetamol ou acetaminofeno, um fármaco com peso molecular de 151.163 g/mol e 1.263 g/cm³ de densidade, amplamente comercializado como analgésico e antipirético, no entanto quando encontrado em corpos d'água é classificado como um poluente emergente, devido aos efeitos adversos na flora e fauna, bem como pela contaminação por abastecimento público de água (CARABALÍ et al., 2021).

Segundo ROLON et al. (2021), a fotocatálise é uma tecnologia alternativa de oxidação avançada para a degradação destes poluentes persistentes, visto que, em estações de tratamento de água convencional esse fármaco não costuma ser degradado. Ainda, os autores apostam que esta tecnologia é promissora para a despoluição das águas, pois o processo consiste na mineralização de compostos tóxicos orgânicos bioresistentes pela oxidação de íons hidroxilas (.OH) em conjunto com a atividade fotocatalítica sucedida em um reator pela absorção de energia (fótons) e provida por uma lâmpada LED-UV e um semicondutor com a energia igual ou maior ao valor de seus “bandgaps”.

Na literatura o catalisador mais comum é o TiO₂, porém há novos compostos propostos derivados a partir do g-C₃N₄ (nitreto de carbono grafítico), devido seu baixo custo, fácil análise, característica atóxica, com uma pequena “bandgap” e por sua capacidade de absorver na faixa do visível. Sua composição é em duas dimensões e o material é laminado em nanofolhas, facilitando a transferência de elétrons, óptico e biocompatível, em contrapartida, podem sofrer adesão severa, diminuindo a área de superfície específica e diminuir a atividade fotocatalítica (GUO et al., 2019).

Para o funcionamento do processo de fotocatálise é necessária a incidência de radiação na superfície do fotocatalisador. A maioria dos trabalhos usando o g-C₃N₄ têm utilizado lâmpadas que emitem radiação Ultravioleta. Além disso, ainda são escassos os trabalhos avaliando a toxicidade dos produtos após a aplicação da fotocatálise. Nesse sentido, o presente trabalho buscou avaliar a eficiência de degradação fotocatalítica do paracetamol por três rotas de fotocatalisadores sintetizados baseados no g-C₃N₄ utilizando uma fonte de luz que simula luz solar. Além disso, foram feitos testes de demanda química de oxigênio

(DQO), bem como de testes de fitotoxicidade visando investigar possíveis danos em plantas dos eventuais subprodutos gerados na fotocatalise.

2. METODOLOGIA

Os ensaios de fotocatalise, DQO e fitotoxicidade foram realizados em laboratório de Análise de Águas e Efluentes, localizado no Centro de Engenharias da Universidade Federal de Pelotas. Nesse estágio do trabalho, foram utilizadas amostras de 1000 ppm de paracetamol, simulando um efluente sintético elaborado a partir da adição do fármaco em sua forma pura da marca Dose Certa.

A amostra inicial foi diluída em 20 ppm para todos os testes, sendo assim, antes do tratamento fotocatalítico, a amostra foi denominada de “-30”. Em seguida, ocorreu a homogeneização de 0,15 g de catalisador em banho de ultrassom com aproximadamente 250 ml de amostra de paracetamol.

Dentro do reator, foi colocado um agitador magnético sem aquecimento e uma bomba de oxigênio para promover a turbulência da amostra e intensificar a aderência de ambos. Para os primeiros trinta minutos a lâmpada é ligada e atinge o seu pico de calor ao final, porém a amostra é coberta com uma folha de alumínio para não sofrer degradação inicial, sendo assim os testes de fotocatalise duram 2 horas de exposição à radiação UV. As alíquotas foram coletadas em intervalos de 0, 30, 60 e 120 min e encaminhadas para a leitura em espectrofotômetro em comprimento de onda (λ) de 280 nm após serem previamente centrifugados e filtrados em membrana com porosidade de 0,22 μ m a fim de separar o catalisador da amostra. Através da leitura foi possível identificar o maior pico de absorbância comprovado por uma varredura prévia no aparelho. O cálculo de degradação é dado por:

$$D\% = \frac{Abf - Abi}{Abi} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

D%= porcentagem de degradação

Abf= Absorbância final

Abi= Absorbância inicial

Foram sintetizados três tipos de catalisadores, denominados de rota 1 (R1), rota 2 (R2) e rota 3 (R3). O catalisador R1 foi sintetizado a partir de 10 g de melamina em forno de mufla por 4h a 500 °C, posteriormente elevou-se a temperatura a 520 °C por 2 horas e esperou-se esfriar (SALCEDO (2019).

Para R2 adicionou-se 90 mL de água destilada a 7,8 g de uréia, 5,4 g de melamina e 7,8 g de cloreto de amônio. Logo, a amostra foi agitada por 30 minutos e levada à estufa por 6 horas a 80 °C. Em seguida, o material seco foi para o forno mufla por 550 °C por 3 horas (GUO et al., 2019).

Já para R3 adicionou-se 1 g de TiO₂, 10 mL de água destilada e 1 g de uréia em agitação magnética por 60 minutos ou até o líquido evaporar por completo. Por fim, foi levado a forno mufla por 550 °C por 90 minutos (YU et al., 2013).

2.1. ANÁLISES DQO E FITOTOXICIDADE

A análise de DQO foi realizada de acordo com a metodologia de refluxo fechado descrita no Manual de Águas e Efluentes (QUADRO, et al., 2016).

Os testes de fitotoxicidade foram executados em triplicata em laboratório de análise. A metodologia adaptada de ZUCCONI et al. (1981), consistiu em colocar 20 sementes de *Lactuca sativa* (alface) ou 10 sementes de *Cucumis*

sativus (pepino) em placas de Petri sobre papel filtro. Em seguida, adicionou-se 5 mL de amostra ou água destilada para representar o controle. As placas foram lacradas com película plástica para impedir a perda por umidade e armazenadas em uma incubadora a 20°C por um período de 48 e 72 horas para as espécies vegetais de alface e pepino, respectivamente. Após o período de incubação as sementes foram contadas e seu comprimento radicular medido. Através da equação proposta por ZUCCONI et al. (1981) foi possível obter o Índice de Germinação dos vegetais:

$$IG = G \frac{Lm}{Lc} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

IG= Índice de germinação;

G= número de sementes germinadas na amostra;

Lm= comprimento médio das raízes da amostra (mm);

Lc= comprimento médio das raízes no controle ou água destilada (mm);

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

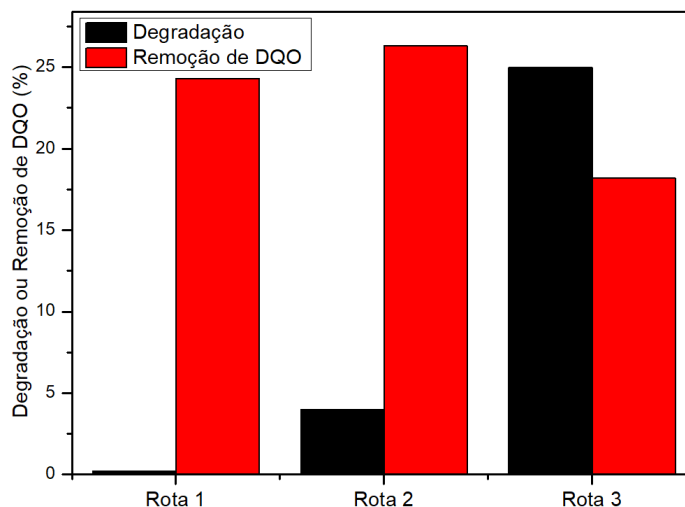
Abaixo encontra-se a tabela do teste de fitotoxicidade. A amostra “COMP” é um comparativo e se refere a concentração de 20 ppm de paracetamol, ou seja, ausência de fotocatalise. Podemos inferir que para a germinação nas placas de petri para o pepino os índices encontraram acima de 100%, o que é um bom indicativo, pois indica que as características foram melhoradas com relação ao controle. Em contrapartida para o mesmo tratamento, porém para as sementes de alface, o contato com a amostra determinou para as amostras COMP e R3 valores abaixo de 100%, evidenciando o potencial poluidor do fármaco, além do alface demonstrar maior sensibilidade. Também é interessante notar que apesar da rota 1 apresentar degradação fotocatalítica desprezível (Fig. 1), foi a que mostrou o melhor índice de germinação de pepino, sugerindo que houve diminuição da fitotoxicidade após 120 minutos de reação.

Tabela 1 - Índices de Germinação de alface (IG^a) e pepino (IG^b) após 120 minutos de fotocatalise.

Amostras	IG ^a	IG ^b
COMP	90,93%	120%
R1	117%	132,1%
R2	118,97%	108,1%
R3	51,69%	112,6%

A Figura 1 mostra em um comparativo a porcentagem de degradação e remoção de DQO, que está relacionada no grau de remoção do composto. Visto que a Rota 1 e 2 independente do semiconductor, apresentaram valores menores de degradação por fotocatalise do que pela DQO. Ao contrário da Rota 3, no entanto, esse comportamento poderia ser explicado pela maior eficiência de destruição do fármaco pela atividade fotocatalítica, e o fármaco estar em menor quantidade para ser oxidado.

Figura 1 - Degradação de paracetamol e remoção de DQO



4. CONCLUSÕES

Este trabalho é inovador na área de fotocatalise porque não há literatura precedente que degrade esse fármaco com esses sintetizadores derivados do nitreto de carbono grafítico. Apesar da porcentagem de degradação do Paracetamol não apresentar valores estimulantes para a fotocatalise, os testes de DQO e fitotoxicidade foram promissores, principalmente para o pepino.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CARABALÍ, L.A.H.; SACHDEVA, R.; TRIGOS, J.B.R.; MARIN, E.; GARCÍAS, C.D. Monitoring the advanced oxidation of paracetamol using ZnO films via capillary electrophoresis. **Journal of Water Process Engineering**. México, v.41, p.1-8, 2021.
- GUO, F.; LI, M.; REN, H.; HUANG, X.; SHU, K.; SHI, W.; LU, C. Facile bottom-up preparation of Cl-doped porous g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible light. **Separation and Purification Technology**. China, v. 228, p.1-7, 2019.
- ROLON, O.A.; NATIVIDAD, R.; GARCÍA, J.R.; VELAZCO, J.O.; SERVÍN, J.A.H.; SERRANO, A.R. Kinetic modelling of paracetamol degradation by photocatalysis: Incorporating the competition for photons by the organic molecule and the photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. México, v.412, p.1-13, 2021.
- SALCEDO, M.J.; MONGE, M.; TENA, M. T. Photocatalytic degradation of ibuprofen in water using TiO₂/UV and gC₃N₄/visible light: Study of intermediate degradation products by liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry. **Chemosphere**. Espanha, v.215, p.605-618, 2019.
- QUADRO et al. **Manual de análises de águas e efluentes**. Pelotas: Editora UFPEL, 2016.
- YU, J.; WANG, S.; LOW, J.; XIAO, W. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air. **Physical Chemistry Chemical Physics**. China, v. 15, p. 16883-16890, 2013.
- ZUCCONI, F. et al. Biological Evaluation of Compost Maturity. **Biocycle**. Emmaus, v. 22, p.54-57, 1981.