EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE FOTOCATALISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO BiFeO3 UTILIZANDO LUZ UV PARA DEGRADAR TRICLOSAN E TRICLOCARBAN.

Amanda Vedam Pupin (PIBIC/CNPq), Francielli Casanova Monteiro, Sérgio Toshio Fujiwara (Orientador), e-mail: sergiofujiwara@yahoo.com.br.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química

Ciências Exatas e da Terra / Química Inorgânica

Palavras-chave: Fotocatalisador cerâmico; $BiFeO_3$; Fotocatálise heterogênea; Degradação de fármacos.

Resumo

Estudos em relação a poluição do meio ambiente e a saúde humana e animal, vem aumentando a cada dia, gerando assim novas descobertas de micropoluentes emergentes tóxicos. Podemos destacar nesse contexto, poluentes emergentes como triclosan (5-cloro-2- (2,4-diclorofenoxi) fenol; TCS) e o triclocarban (3,4,4-triclorocarbanilide; TCC), que são antimicrobianos, contidos em sua grande maioria em produtos de higiene pessoal. A remoção incompleta desses poluentes nas águas residuais e superficiais e os riscos relacionados a saúde, tem despertado preocupações na sociedade, e a mesma busca alternativas para reduzir os impactos ambientais. Uma das alternativas que vem se destacando é a fotocatálise heterogênea que é um processo eficiente, de baixo custo e de fácil funcionalidade, e quando utilizado com materiais semicondutores, ganham espaço por mostrarem resultados excelentes na degradação desses micropoluentes.

Introdução

A sociedade vem se preocupando cada vez mais com os descartes indevidos de compostos químicos nos ecossistemas aquáticos e no meio ambiente, como por exemplos: fármacos e produtos de higiene pessoais. Até o final do século XX essas substâncias químicas não eram detectadas devido as suas baixas concentrações e somente após o desenvolvimento dos métodos analíticos, esses fármacos passaram a serem detectados. Estes micropoluentes são elaborados para serem duradouro, mantendo assim suas propriedades químicas, sendo o tempo de degradação desde mais longo (TIBURTIUS; SCHEFFER 2014). Entre a extensa variedade de poluentes emergentes, encontram-se o triclosan (5-cloro-2- (2,4-diclorofenoxi) fenol; TCS) e o triclocarban (3,4,4 -triclorocarbanilide; TCC), antimicrobianos populares contidos em inúmeros produtos de higiene pessoal, que são consumidos em larga escala. E ao ser degradado o Triclosan sofre fotodegradação, transformando-se em um subproduto cancerígeno (2,8-diclorodibenzeno-p-dioxina) (TIBURTIUS; SCHEFFER 2014; KOSERA 2017). A degradação dessas espécies é difícil, dentre os processos de degradação, destaca-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), por serem processos limpos, sem seletividade, que degradam substâncias orgânicas, fazendo com que ocorram mudanças na estrutura química das substâncias, produzindo assim, compostos inofensivos ou inertes, que podem ser dióxido de carbono, sais inorgânicos e água. Estes processos têm como base a geração de uma espécie altamente oxidante, a radical hidroxila (HO•), com um alto potencial de oxidação. Dentre esses POAs, existe a fotocatálise heterogênea, que é um dos processos mais aplicados, onde possui alta eficiência, baixo custo e facilidade na sua

funcionalidade (BEHNAJADY et al, 2007; SHIGWEDHA et al, 2006). Fotocatalisadores normalmente são utilizados no estado de suspensão finas, dificultando a penetração da radiação no meio em que reage (BEHNAJADY et al, 2007). Uma maneira de solucionar o problema, é utilizar fotocatalisadores no formato de materiais cerâmicos multiferróicos. Um material multiferróico que ganha destaque é a ferrita de bismuto ($BiFeO_3$) (GUSTAU et al, 2009). Este semicondutor possui: alta estabilidade química; Campo de polarização elétrica intrínseca, bandgap de energia estreita e capacidade de absorção de comprimento de onda no espectro do visível. A utilização desses fotocatalisadores em forma de pastilhas permite a reutilização do mesmo evitando etapas de recuperação de material, pois o mesmo pode ser reutilizado e assim reduz custos no processo, tornando o mesmo mais viável (MONTEIRO et al 2018).

Material e Métodos

1. Síntese do Fotocatalisador Cerâmico pela Reação do Estado Sólido

Inicialmente, o fotocatalisador cerâmico ($BiFeO_3$), foi sintetizado através da reação de estado sólido convencional, na qual o material foi formado a partir da mistura de óxidos de bismuto e ferro, formando assim o fotocatalisador ferrita de bismuto, como mostra a reação: Bi_2O_3 (s) + Fe_2O_3 (s) → 2$BiFeO_3$ (s).

Para o preparo do material, foram misturados cerca de 2,552 gramas de Fe_2O_3 e 7,447 gramas de Bi_2O_3, formando-se três pastilhas cerâmicas, com 1 grama cada. Os óxidos foram macerados por 1 hora e calcinados durante 10 horas a 700ºC. Após a calcinação o pó foi macerado novamente e prensado em uma prensa hidráulica por 1 tonelada, formando uma pastilha cerâmica com 10 mm de espessura que foi, em seguida, sinterizada a 750ºC durante 10 horas.

O material foi sintetizado e caracterizado por outro membro do grupo de pesquisa e foi disponibilizado para a execução desse trabalho, estando descrito em MONTEIRO et al 2018.

2. Degradação do fármaco de triclosan e triclocarban;

Os estudos de degradação do triclosan e do triclocarban, foram conduzidos utilizando um reator de bancada. Utilizou-se um reator de capacidade de 250 mL, equipado com um agitador magnético e sistema de refrigeração por água. Os testes de degradação fotoquímicos seguiram-se sob irradiação que foi fornecida pela lâmpada de vapor de mercúrio de 125 w. A lâmpada de vapor de mercúrio foi inserida na solução através de um bulbo protetor de quartzo, para se ter a certeza da predominância da irradiação visível, a temperatura do reator durante a reação, foi controlada em aproximadamente 25 ° C, através circulação de água.

Devido ao fato do Triclosan possuir como uma característica, a baixa solubilidade em água, o mesmo foi dissolvido em uma solução de concentração de 10 mgL^{-1} com uma mistura de metanol e água, numa proporção de 80:20 (v/v). Já o Triclocarban foi dissolvido em uma solução de concentração de 10 mgL^{-1} de uma mistura de metanol e água, com uma proporção de 20:80 (v/v).

A fim de se verificar qual seria a melhor condição para a degradação dos contaminantes, fez-se um planejamento 2^2, utilizando triplicata do ponto central.

Resultados e Discussão

Para análise das amostras de Triclosan e Triclocarban, optou-se por utilizar a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

ISSN 1676-0093

Realizou-se um planejamento fatorial para verificar as melhores condições para a degradação do Triclosan utilizando as pastilhas de $BiFeO_3$ e mudando o pH do meio reacional, os resultados obtidos encontram-se na tabela 1.

Tabela 1: Variáveis, níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 ($BiFeO_3$). Triclosan: 10 mgL^{-1}.

Experimento	Variáveis		% Degradação
	pH	$BiFeO_3$ (g)	
1	3 (-)	1 (-)	46,76
2	7 (+)	1 (-)	63,05
3	3 (-)	3 (+)	28,41
4	7 (+)	3 (+)	67,37
5	5 (0)	2 (0)	40,90
6	5 (0)	2 (0)	40,50
7	5 (0)	2 (0)	40,77

Fonte: o autor.

De acordo com os resultados apresentados na tabela 1, a melhor condição para degradação do Triclosan é o experimento 4, com pH 7 e massa igual a 3 gramas. O pH é um dos fatores importantes neste tipo de processos fotocatalíticos, pois segundo os autores Wu et al. (2009), a carga da superfície do fotocatalisador deve atrair a espécie a ser degradada. Segundo relatos da literatura o pH 7, proporciona uma carga negativa na superfície do $BiFeO_3$ que atrai o Triclosan, permitindo um processo fotocatalítico mais eficiente (ARANAMI; READMAN, 2007; SON; KHIM; ZOH, 2010).

Já os resultados de degradação obtidos para o triclocarban, encontram-se na tabela 2:

Tabela 2: Variáveis, níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 ($BiFeO_3$). Triclocarban: 10 mgL^{-1}.

Experimento	Variáveis		% Degradação
	pH	BiFeO3 (g)	
1	3 (-)	1 (-)	75,45
2	7 (+)	1 (-)	71,31
3	3 (-)	3 (+)	68,98
4	7 (+)	3 (+)	98,82
5	5 (0)	2 (0)	74,66
6	5 (0)	2 (0)	81,58
7	5(0)	2 (0)	79,03

Fonte: o autor.

Os resultados mostram que a melhor condição de degradação do TCC também se encontra em soluções de pH 7 e massa do semicondutor igual a 3 gramas, provando assim que o $BiFeO_3$ possui um elevado potencial para ser utilizado na degradação de Triclosan e Triclocarban através de fotocatálise heterogênea.

ISSN 1676-0093

Conclusão:

Conclui-se que o processo de fotocatálise heterogênea é eficiente no processo de degradação, sob irradiação UV e utilizando o semicondutor em forma de pastilhas $BiFeO_3$, e que as melhores condições do experimento foram com o pH igual a 7 e a massas de 3 gramas da pastilha.

Agradecimentos

Ao grupo de pesquisa GDMIT e GDEM, ao CLAB-MU pelas análises realizadas,ao CNPq e a Fundação Araucária pela bolsa disponibilizada, a UEPG, a minha Co-Orientadora Francielli Casanova Monteiro, ao meu Orientador Professor Drº Sérgio Toshio Fujiwara.

Referências

ARANAMI, K.; READMAN, J. W. Photolytic degradation of triclosan in freshwater and seawater. **Chemosphere**, 66, 1052-1056, 2007.

BEHNAJADY, M.A.; MODIRSHAHLA, N.; DANESHVAR, N.; RABBANI, M.; Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO_2 on glass plates. **Chem. Eng**. J., V. 127, P. 167 – 176, 2007.

GUSTAU, C. e SCOTT, J. F., Physics and Applications of Bismuth Ferrite. **Advanced Materials,** v.11, p.2463–2485, 2009.

KOSERA, V. S. et al. Triclosan degradation by heterogeous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,** vol.344, p.184-191, 2017.

MONTEIRO, C. F.; JESUS C. P.; KOSERA, S. V.; MONTEIRO, J. F. H. L.; FUJIWARA, S. T. Photocatalytic activity of $BiFeO_3$ in pellet form synthetized using solid state reaction and modified Pechini method**. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry**, v. 367, p. 390-296, 2018.

SHIGWEDHA, N.; HUA, Z.; CHEN, J**.;** Immobilizing TiO_2 allows H_2O_2 to be present at the start and enhances the photodegradation of Acid Yellow 36 (AY – 36)**. J. Chem. Eng. Jpn.**, Vol. 39, páginas 475 – 480, 2006.

SON, H.; KHIM, J.; ZOH, K. Degradation of triclosan in the Combined Reaction of Fe^{2+} and UV-C: Comparison with the Fenton and Photolytic Reactions. Environmental **Progress & Sustainable energy**, 29(4), 415-420, 2010.

TIBURTIUS, E. R. L.; SCHEFFER, E. W. O.; Triclosan: Fate in the Environment and perspectives in the Treatment of Public Water Supply. **Revista Virtual de Química**, v. 6, p. 5, 2014.

WU, R.; CHEN, C.; CHEN, M.; LU C.; Titanium dioxide- mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: Parameter study and reaction pathwarys. **Journal of Hazardous Materials**, 162, 945-953, 2009.