DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS UTILIZANDO $Bi_2Fe_4O_9$ COMO FOTOCATALISADOR HETEROGÊNEO

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

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química

Ciências Exatas e da Terra, Química, Química Inorgânica

Palavras-chave: $Bi_2Fe_4O_9$, triclosan, fotocatálise.

Resumo

Os materiais multiferroicos, como é o caso de $Bi_2Fe_4O_9$, têm atraído atenção considerável em função das suas propriedades intrigantes, possuindo potencial tecnológico como em aplicações em sensores, filtros. Porém nos ultimos anos, esses materiais estão surgindo pesquisas que sugerem o uso desse material como fotocatalisador. Para os testes de degradação, o fármaco escolhido foi o triclosan, que inicialmente foi dissolvido em uma solução de concentração de 100 mg L^{-1} com uma mistura de metanol e água. Optou-se por realizar um planejamento fatorial para verificar qual melhor condição de degradação. Nesse processo, utilizou-se um reator com 250 mL de capacidade equipado com sistema de refrigeração e agitação. Os dados foram analisados em equipamento de cromatografia liquida de alta eficiência. Observando os resultados apresentados para a degradação (84,57± 1.43%), é possível verificar que o fator que mais se aproxima de ser significativo é o pH e massa de catalisador em nível alto (pH 7,0 e 2,0 g de catalisador). Foi possível degradar o fármaco com o material em questão, além de se perceber que não há relatos na literatura de degradação de triclosan utilizando $Bi_2Fe_4O_9$.

Introdução

Os contaminantes atualmente emergentes receberam grande atenção. Esses contaminantes podem ser encontrados em produtos usados diariamente, como hormônios, medicamentos e produtos de limpeza. Esta classe é encontrada em concentrações em baixa concentração e é difícil degradar esses compostos por processos convencionais de tratamento de água, como processos físico-químicos e biológicos [1-4].

Os processos de tratamento físico-químico e biológico da água não apresentam bons resultados no tratamento da TCS, uma vez que algumas das etapas, como a cloração, criam clorofenóis ou dioxinas policloradas. Por essa razão, os Processos de Oxidação Avançada (POAs) receberam atenção significativa. Os POAs baseiam-se na criação de fortes agentes oxidantes, principalmente radical hidroxila (HO), que podem degradar e mineralizar uma ampla gama de compostos químicos, criando no final do tratamento dióxido de carbono, água e alguns íons inorgânicos que podem ser facilmente tratados [5]

Atualmente, o material $Bi_2Fe_4O_9$ vem sendo estudado como fotocatalisador na degradação de compostos como corantes, por exemplo, sob irradiação de luz visível por possuir um bandgap de 1.9-2.0 eV, e demonstra forte absorção em luz ultravioleta e à luz visível [4]

ISSN 1676-0093

Pensando nisso, este trabalho teve como objetivo a utilização de $Bi_2Fe_4O_9$ na degradação do fármaco triclosan.

Material e Métodos

O material foi sintetizado e caracterizado em outro projeto de pesquisa e foi disponibilizado para a execução desse trabalho.

Para os testes de degradação, o fármaco escolhido foi o triclosan, que inicialmente foi dissolvido em uma solução de concentração de 100 mgL^{-1} .Utilizou-se um reator com 250 mL de capacidade equipado com sistema de refrigeração e agitação, demonstrado na figura abaixo. A radiação foi proporcionada por uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W) sem o bulbo protetor original. Para os testes fotocatalíticos utilizou-se um bulbo protetor de quartzo o qual foi inserido na solução a ser degradada.

A concentração de triclosan foi determinada usando um líquido de alta eficiência cromatografia (HPLC) YL Clarity 9100 equipado com uma bomba quaternária e manual loop de injeção de 20 µl, com metodologia validada por outro membro do grupo. As medidas de HPLC foram realizadas utilizando uma coluna C18 Phenomenex de fase reversa. Considerando a solubilização máxima do triclosan a 25°C igual a 10 mg L^{-1} , a faixa de calibração foi de 0,1 a 10 mg L-1 de triclosan. A fase móvel foi constituída de metanol: água 80:20 (v / v), as medidas foram realizadas a 280 nm e fluxo de 0,8 mL min^{-1} , com um desvio padrão típico (RSD) de cerca de 4,2% foi observado com R2 = 0,99.

Para se saber qual seria a melhor condição para a degradação dos contaminantes, fez-se um planejamento 2^2, utilizando triplicata do ponto central. Este planejamento corresponde a um planejamento em dois níveis, onde os dois fatores avaliados foram: pH e massa. A remoção do poluentes foi calculado de acordo com a equação a seguir:

$$\text{Remoção (\%)} = [C / C0] X100$$

Resultados e Discussão

Para fazer uma triagem, avaliar a influência das varáveis no sistema e assim encontrar a região na qual havia uma melhor eficiência na degradação do triclosan, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 com ponto central. Foram estudados dois fatores que contribuem para o processo fotocatalítico, pH da solução e massa do catalisador, assim como o ocorrido com o corante, e estas condições estão descritas na tabela a seguir:

Tabela 1: Condições do planejamento fatorial.

Variáveis	Nível (-)	Ponto Central (0)	Nível (+)
pH	3,0	5,0	7,0
Massa (g)	1,0	1,5	2,0

Após estudos preliminares, estipulou-se que o tempo de fotocatálise nos ensaios seria de 15 min. Os resultados do triclosan obtidos neste estudo encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Variáveis, níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 ($Bi_2Fe_4O_9$). Triclosan: 10 mg L^{-1} e tempo de reação: 15 min

Experimento	Variáveis		% Degradação
	pH	$Bi_2Fe_4O_9$ massa (g)	
1	3,0 (-)	1,0 (-)	49,08 ± 1,43%
2	7,0 (+)	1,0(-)	57,25± 1,43%
3	3,0 (-)	2,0 (+)	51,48 ± 1,43%
4	7,0 (+)	2,0 (+)	84,57± 1.43%
5	5,0 (0)	1,5 (0)	37,08 ± 1,43%
6	5,0 (0)	1,5 (0)	34,43 ± 1,43%
7	5,0 (0)	1,5 (0)	34,79 ± 1,43%

O pH é um fator importante nos processos fotocatalíticos, pois segundo autores como Wu et. al. (2009) e Zhu et. al. (2005) este influencia diretamente na carga superficial do catalisador e também no composto de estudo, que nas mesmas condições fica em sua forma aniônica [8].
Poderiam ocorrer repulsões entre catalisador e Triclosan devido as suas cargas, mas como demonstra o resultado, esta influência não foi forte o suficiente para causar prejuízos superiores aos ganhos que as condições trouxeram. Além disto, condições alcalinas podem ainda favorecer a geração de íons hidroxila, que são fundamentais para a interação com o catalisador e por fim gerar os radicais que irão realizar os processos de degradação e mineralização [9].
Trabalhos envolvendo degradação de Triclosan com o $Bi_2Fe_4O_9$ são escassos na literatura, especialmente os que falam de quantidade de material usada na reação. Porém, a massa do semicondutor também pode influenciar na degradação, ou seja, aumentando ou diminuindo a velocidade da degradação do composto a ser submetido ao processo de remediação. A quantidade adicionada é diretamente relacionada à área superficial de atividade do catalisador, logo quanto maior, maior o número de locais ativos para a geração de radicais hidroxilas [10].

Conclusão

Conclui-se a partir dos resultados a eficiência do processo de fotocatálise heterogênea, utilizando o semicondutor em forma de pastilhas $Bi_2Fe_4O_9$, no processo de degradação dos micropoluentes, sob irradiação ultravioleta.
Evidencia-se também, visto que não há relatos na literatura de degradação de triclosan utilizando $Bi_2Fe_4O_9$, o resultado apresentado neste estudo é muito promissor.

Agradecimentos

UEPG, CNPq, Fundação Araucária, UEPG, GDMIT, GDEM, C-LabMu.

Agradecimento especial a Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburthius e ao doutorando Vitor Sena Kosera por disponibilizar a metodologia de detecção para os testes deste estudo, além da doutoranda Renata Martins pelo auxilio na preparação das soluções.

Referências

[1] COSTA, A.C.F.M.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização. **Cerâmica,** vol. 49, p.133-140, 2003.

[2] MOHAPATRA, S.R.; SAHU, B.; BADAPANDA T.; PATTANAIK, M.S; KAUSHIK, M.D.; SINGH, A K. Optical, dielectric relaxation and conduction study of $Bi_2Fe_4O_9$ ceramic. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, vol. 27, p. 3645–3652, 2016.

[3] ZHANG, Q.; GONG, W.J.; GONG, J.H.; NING, X.K.; WANG, Z.H.; ZHAO, X.Z. Size-dependant magnetic, photoabsorbing and photocatalytic properties of single-crystalline $Bi_2Fe_4O_9$ semiconductor nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry**, vol. 115, p. 25241–25246, 2011.

[4] ZHAOA J.; LIUA T.; XUA Y.; HEA Y., CHENB W. Synthesis and characterization of $Bi_2Fe_4O_9$ powders. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 128, p. 388–399, 2011.

[5] RUAN Q.J; ZHANG W.D. Tunable morphology of $Bi_2Fe_4O_9$ crystals for photocatalytic oxidation. **Journal of Physical Chemistry**, vol. 113, p.4168-4173, 2009.

[6] HUANG, S.R. SHANNIGRAHI. Structural and electrical properties of $BiFeO_3$ thin films by solution deposition and microwave annealing. **Thin Solid Films**, vol. 519,p. 4793–4797, 2011.

[7] DENGRONG CAI; DAN DU, SHENGWEN YU; JINRONG CHENG. Oriented growth of $Bi_2Fe_4O_9$ crystal and its photocatalytic Activity. **Procedia Eng**, vol. 27, p.577 – 582, 2012.

[8] ZHANG H.; TONG T.; CAO W.; CHEN J.; JIN D.; CHENG J. Enhanced photocatalytic activity of $Bi_2Fe_4O_9$ catalysts with EDTA Modification. **Journal of Sol-Gel Science Technology**, vol. 75, p.481–485, 2015.

[9] KOSERA, V. S.; CRUZ, THIAGO M. ; CHAVES, EDUARDO S. ; TIBURTIUS, ELAINE R.L 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.

[10] BARKA, N., ABDENNOURI, M., BOUSSAOUD, A., GALADI, A., BAÂLALA, M., BENSITEL, M., SAHIBED-DINE, A., NOHAIR, K., SADIQ, M. Full factorial experimental design applied to oxalic acid photocatalytic degradation in TiO_2 aqueous suspension. **Arabian Journal of Chemistry**, 7, 752-757.