Avaliação preliminar da atividade fotocatalítica de Quitosana/TiO_2 visando a degradação de fármacos

Lucas Bohnenberger[1*]; Louidi L. Albornoz[1]; Mariana D. Inoue[2]; Aline J. R. W. A. dos Santos[2]; Salatiel W. da Silva[1]

*[1]NESA, Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-Avenida Bento Gonçalves, 9500. 91501-970, Porto Alegre .*lucas.boh21@outlook.com*
[2]Universidade Federal de Pelotas, Campus Capão do Leão, Capão do Leão, RS, 96160-000.

Resumo/Abstract

RESUMO - Os fármacos carbamazepina (CPZ) e sertralina (SRT) se destacam devido ao seu alto consumo, principalmente no período de pandemia e pós-pandemia afetando negativamente a biota. Os sistemas convencionais de tratamento não foram projetados para remover esses contaminantes, por tanto, esse trabalho visa avaliar a atividade fotocatalítica de filmes de Quitosana/TiO_2 utilizando como poluente alvo a CPZ e SRT com concentração 5 mg L^{-1}. Ensaios de fotólise direta (FD) e adsorção (ADS) também foram realizados. Os resultados demonstram que a CPZ e SRT sofrem FD, principalmente a CPZ por ter uma absortividade molecular maior. Foi observado nos ensaios de ADS que a CPZ e SRT adsorvem no catalisador, o que é importante na etapa de oxidação por radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$) em sistemas heterogêneos (FH). Os resultados de FH apresentaram oxidação dos contaminantes menores do que os alcançados por FD, o que levanta algumas hipóteses que devem ser solucionadas com ensaios futuros, i) a energia luminosa não foi suficiente para ativar o catalisador; ii) o catalisador não é seletivo para geração de $HO^{\bullet}$ e iii) houve demasiada recombinação interna.
Palavras-chave: Avaliação fotocatalítica, Biopolímeros, Contaminantes de preocupação emergente.

ABSTRACT - Carbamazepine (CPZ) and sertraline (SRT) drugs stand out due to their high consumption, especially in the pandemic and post-pandemic period, negatively affecting the biota. Conventional treatment systems were not designed to remove these contaminants; therefore, this work aims to evaluate the photocatalytic activity of Chitosan/TiO_2 films using CPZ and SRT with a concentration of 5 mg L^{-1} as target contaminants. Direct photolysis (DP) and adsorption (ADS) assays were also performed. The results demonstrate that CPZ and SRT are under DP, mainly CPZ for having a higher molecular absorptivity. It was observed in the ADS tests that CPZ and SRT adsorb on the catalyst, which is important in the oxidation step by hydroxyl radicals ($HO^{\bullet}$) in heterogeneous systems (HP). The HP results showed lower oxidation of contaminants than those achieved by DP, which raises some hypotheses that should be resolved with future studies: i) the light energy was not enough to activate the catalyst; ii) the catalyst is not selective for $HO^{\bullet}$ generation and iii) there was high internal recombination.
Keywords: Photocatalytic evaluation, Biopolymers, Contaminants of Emerging Concern.

Introdução

Os fármacos, assim como outros contaminantes de preocupação emergente (CPEs), causam significativa apreensão, isso se deve ao fato de que são excretados em grande parte inalterados, persistindo no meio e ocasionando diversos efeitos negativos a biota e a humanos[1, 2]. Dos fármacos da classe dos psicoterápicos, a carbamazepina (CPZ) e a sertralina (SRT) se mostram como notáveis devido aos seus números de venda e uso[3], bem como ao atuar com marcadores antropogênicos de poluição[1,2]. As estações de tratamento de esgoto (ETEs) convencionais devido ao fato de não serem projetadas para remoção de CPEs são considerados como importantes fontes de contaminação[3].

Portanto, a utilização de processos oxidativos avançados (POAs) se fazem necessários para a eliminação de CPEs do efluente. Os POAs têm como base a produção *in-situ* de um forte agente oxidante, sendo o mais comum, o radical hidroxila ($HO^{\bullet}$). A fotocatálise heterogênea (FH), um POA baseado na ativação fotoinduzida de semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2) pode ser uma opção promissora[4], embora apresente desafios para o escalonamento industrial e na imobilização em substratos diversos. Nesse sentido, a quitosana (QUI) apresenta potencial para a imobilização de fotocatalizadores[5]. A QUI é um polímero derivado de crustáceos, biodegradável, de baixo custo relativo e atóxico.

Portando o objetivo deste estudo é avaliar a atividade fotocatalítica de filmes de QUI/TiO_2 suportados em vidro utilizando como contaminantes alvos a CPZ e a SRT.

Experimental

Uma solução de trabalho foi preparada diluindo CPZ e SRT em água proveniente de um sistema de osmose reversa (marca e modelo) para uma concentração final de 5 mg L^{-1} de cada contaminante e pH = 6,5.

1 L da solução de trabalho foi adicionada em um reservatório não irradiado que abastece o reator com capacidade de 0,3 L, a uma vazão de 23 $L{\cdot}h^{-1}$ com ajuda de uma minibomba (12 V RS385). Como fonte luminosa foi utilizada uma lâmpada monocromática de 9 W (Osram

Dulux® S 9 W/78), que emite radiação principalmente no espectro UV-A.

O fotocatalisador imobilizado avaliado nesse trabalho foi denominado de 2.1 e elaborado por Inoue (2022)[6]. Apresenta proporção QUI/TiO_2 de 0,025g/0,025g com uma área superficial geométrica de 25 cm^2. As análises por espectroscopia Raman e difração de raios-X dos filmes QUI/TiO_2 demonstraram predominância da fase anatase, considerada a mais fotoativa[6]. Assim espera-se que os filmes de QUI/TiO_2 apresentem boa fotoatividade na degradação dos contaminantes.

Nos ensaios de fotólise direta (FD), a fonte de radiação era adicionada no reator e ativada. Por outro lado, nos ensaios FH, duas placas de vidro contendo o fotocatalisador imobilizado eram adicionadas no reator. Já para testar a adsorção (ADS) dos contaminantes sob os fotocatalisadores, os ensaios foram realizados igual aos de FH com a diferença de que a fonte de irradiação foi desligada. Todos os ensaios foram realizados pelo menos em duplicata e os resultados apresentados são as médias com seus respectivos erros.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 estão apresentados os resultados dos processos de FD, FH e ADS avaliados de forma preliminar. Observa-se na Figura 1 (A) que ao aplicar o processo de FD ouve uma degradação de 14±0,01% e 41±0,07% para CPZ e SRT, respectivamente. Isso significa que a SRT possui um coeficiente de absorção molecular na faixa de radiação emitida pela fonte luminosa, maior do que a CPZ.

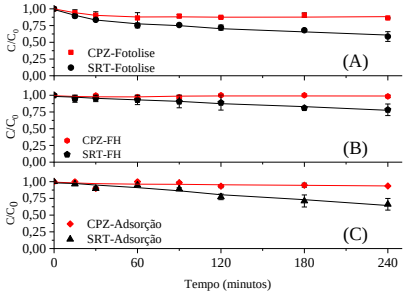

Figura 1. Taxas de degradação da CPZ e SRT onde (A) é FD; (B) FH e (C) Adsorção.

Por outro lado, na FH (Figura 1 (B)) os valores de degradação foram de 2±0,02 e 22±0,09% para CPZ e SRT, respectivamente. Ou seja, ocorreu menor degradação dos contaminantes quando comparado ao processo de FD. Esse fato pode estar ligado a alguns fatores: i) a energia luminosa e o fluxo fotônico não foram suficientes para ativar o catalisador; ii) o catalisador não é seletivo para geração de $HO^{\bullet}$; iii) ouve demasiada recombinação interna. Portanto, estudos de incidência de radiação (mW cm^{-2}) na superfície do catalisador e de absorção molecular deverão ser realizados para elucidar o processo.

Para melhor avaliar os resultados, seria necessário avaliar a mineralização dos contaminantes por análises de carbono orgânico total (COT) que estão em andamento, pois, em alguns casos a degradação por FH pode ter sido menor que por FD devido ao fato de ser um sistema heterogêneo, no entanto, ao gerar $HO^{\bullet}$ a mineralização tende a ser maior[4].

Ensaios de ADS demonstraram que ocorreu adsorção de 6±0,00 e 34±0,09% de CPZ e SRT, respectivamente. Resultado importante, tendo em vista que a primeira etapa do processo de oxidação por $HO^{\bullet}$ em sistemas heterogêneos é a aproximação do contaminante junto a camada externa do catalisador, após ocorrem os processos de redução via e^- ou de oxidação via $HO^{\bullet}$, superóxidos ou lacuna fotogerada. Resultados esses que poderão ser mais bem elucidados por ensaios usando sequestrantes, como por exemplo: ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) pode ser utilizado para avaliar a formação de h_v^+; álcool terc-butílico (TBA) para avaliar a geração dos $HO^{\bullet}$ e para o $O_2^{\bullet-}$ a benzoquinona (BQ)[7].

Conclusões

Devido a crescente presença da CPZ e SRT em sistemas aquáticos e ambientas se tem a necessidade de aprimorar tecnologias de tratamento avançadas utilizando materiais renováveis como a quitosana desenvolvimento e aplicação. Apesar dos ensaios de FH apresentarem resultados de degradação baixos comparados com os ensaios de FD, o sistema proposto e rota de síntese podem ser melhorados após estudos mais detalhados, tornando o processo promissor. Para isso, mais estudos estão sendo realizados.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPQ, FAPERGS e FINEP pelo apoio financeiro.

Referências

1. P. Arnnok; R. R. Singh; R. Burakham; A. Fuentetaja; D. S. & Aga, Environmental science & technology, **2017**, 51, 10652-10662.
2. R. Hoefler; G. M. B. Tiguman; T. F. Galvão; I. Ribeiro-Vaz; M. T. Silva, **2023**, Journal of Affective Disorders, 323, 213-218.
3. O. Attallah; M. Rabee; RSC advances, **2020**, 10, 40697-40708
4. S. W. da Silva; J. B. Bortollozi; E. D. Banús; A. M. Bernardes; M. A. Ulla, Chemical Engineering Journal, 2016, 283, 1264-1272.
5. L. A. Etshindo; P. Tamiasso-Martinhon; C. Sousa; L. R. R. de Araujo; A. S. Rocha, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, **2021** ,132, 547-562.
6. M. D. Inoue, Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Pelotas, 2022.
7. L. L. Albornoz; J. P. Bortolozzi; E. D. Banús; P. Bussino; S. W. da Silva; A. M. Bernardes; M. A. Ulla, Chemical Engineering Journal, **2021**, 414, 128891.