SÍNTESE DO NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-C_3N_4) E APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DO DICLOFENACO DE SÓDIO

JOSÉ ANDRÉ FEREIRA BATISTA[1]; JÚLIA MENDES[2]; CÍCERO COELHO DE ESCOBAR[3]

[1]Universidade Federal de Pelotas – Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais - andrebatista1975@gmail.com
[2]Universidade Federal de Pelotas – mndsjuliax@gmail.com
[3]Universidade Federal de Pelotas –Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais-cicero.escobar@gmail.com (Orientador)

1. INTRODUÇÃO

Recentemente, a temática dos contaminantes tem ganho atenção na literatura. Zhou e colaboradores (2019) definem contaminantes emergentes como compostos químicos que não são usualmente monitorados mas que apresentam potencial de causar impactos negativos ao meio ambiente e ao ser humano. Dentre estes compostos, os fármacos prescritos estão inclusos.

Os fotocatalisadores mais investigados existentes no mercado são à base de TiO2 e ZnO sendo altamente ativos sob irradiação de luz ultravioleta mas apresentam desvantagens como grandes intervalos de banda que restringem sua aplicação sob irradiação de luz visível (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013). Já os catalisadores do tipo de heterostrutura nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4) representam boas alternativas para o desenvolvimento da fotocatálise heterogênea sob irradiação de luz solar (Antonopoulou, 2021). Desta forma, esta pesquisa se destina a preencher uma lacuna no tocante ao tratamento por degradação química destes compostos pois há um problema de pouca investigação científica acerca de avaliação da toxicidade de poluentes reais após submetidos ao processo de fotocatálise (Rueda-Marquesz et al, 2020).

Nesse contexto, o objetivo geral deste projeto é sintetizar e caracterizar o fotocatalisador para ativação em luz solar artificial visando a degradação de efluentes hospitalares, tendo como hipótese que a síntese de fotocatalisadores à base de g-C_3N_4 deve contribuir para a degradação de efluentes hospitalares de amostras reais sob irradiação de luz solar artificial, e por consequência, contribuir relevantemente para a redução dos impactos ambientais causados por estas substâncias.

2. METODOLOGIA

Duas rotas foram avaliadas. A síntese da rota 1, consistiu na pesagem 10 g de melamina, sucedida pela transferência para um cadinho com tampa, e então para uma mufla até atingir-se a temperatura de 500°C sendo mantida por 4 horas, e em seguida aumentada para 520°C e mantida por 2 horas, e por fim resfriado o forno mufla. Já a rota 2 de síntese foi preparada inicialmente medindo-se a massa de 1 g de dióxido de titânio (TiO_2) da marca P25; seguida da adição de 10 ml de água destilada e 1 grama de uréia; então a suspensão formada foi agitada em um béquer mantendo a temperatura a 60°C até a evaporação do líquido; então o material foi aquecido na mufla até 550°C em um cadinho fechado sendo mantido por 90 minutos, seguido do resfriamento do forno.

Sobre os experimentos de fotocatálise e fotólise, foram realizados em um reator do tipo batelada (500 mL), sendo que este foi mantido isolado do meio externo através de uma câmara (caixa de madeira) e revestido com papel alumínio em seu interior para evitar perdas de radiação, sendo dotado de uma fonte luminosa (lâmpada OSRAM Vitalux para simulação de luz solar UV), empregada para realização dos ensaios.

Para os estudos de fotodegradação foi utilizado o volume de 250 mL de solução de diclofenaco de potássio a uma concentração de 20 ppm. O procedimento iniciava-se com a disposição do no interior do reator com a solução dentro do banho e sobre o agitador magnético; a seguir então começava-se simultaneamente a circulação de água corrente e a entrada em funcionamento da lâmpada, agitador magnético, insuflador, exaustor, compressor de ar e termômetro. Ao longo do estudo então foram realizados ensaios em triplicata dos fotocatalisadores de nitreto de carbono grafítico nas formas das rotas 1 e 2, assim como as marcas comerciais de TiO_2 e também de fotólise simples, os quais foram comparados visando avaliar a eficiência de cada um deste citados. Durante a experimentação, alíquotas das amostras foram recolhidas com auxílio de uma seringa em tempos pré-determinados. As amostras coletadas passaram por centrifugação e filtragem por membrana até serem analisadas em aparelho espectrofotômetro para determinar os valores de concentração.

3. RESULTADOS

A Fig. 1 apresenta a queda de concentração do dilofenaco para diferentes amostras avaliadas. Observa-se que todos os fotocatalisadores apresentaram resultados de degradação superior ao da fotólise, sendo que o valor máximo de degradação alcançado neste teste foi de 5%. O fotocatalisador comercial P25 apresentou o maior valor de degradação após 120 min. Por outro lado, o fotocatalisador da marca Dinâmica apresentou os piores resultados de degradação. Com relação as rotas sintetizadas (rotas 1 e 2), a queda de concentração ao longo do tempo foi bastante similar.

A Figura 2 mostra o ajuste linear através de um modelo cinético de pseudo-primeira ordem (conforme a inclinação da equação 1), com a finalidade de estimar o valor da constante cinética (k).

$$ln\frac{C}{C_0} = \mathrm{kt} \qquad (1)$$

Conforme os dados da Fig. 2, a constante cinética entre as rotas pode ser estabelecida conforme a relação decrescente: k(P25) > k(rota 5) > K(rota 1) > k(TiO2-Dinâmica). É importante destacar que embora a mostra comercial P25 tenha apresentado os maiores valores de degradação, isso não implica necessariamente melhores resultados com relação a fitotoxicidade dos subprodutos gerados, pois testes de toxicidade serão conduzidos futuramente. Além disso, a intenção é comparar todas as demais rotas entre si para depois decidir qual (ou quais) delas será utilizada nos efluentes de amostras hospitalares reais.

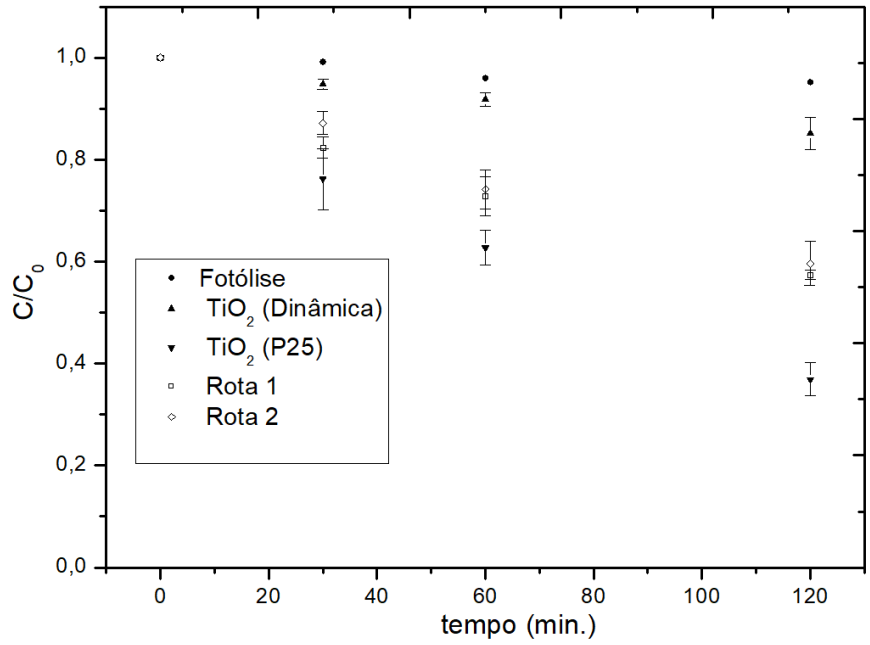

Figura 1: Queda de concentração do diclofenaco normalizada pela concentração de partida (C0 = 20 ppm) ao longo do tempo. Fonte de radiação: lâmpada OSRAM, emitindo 4mW/cm2 de radiação UVA e 24,5 mw/cm^2 de radiação visível. Resultados em triplicatas. As barras indicaram o erro padrão.

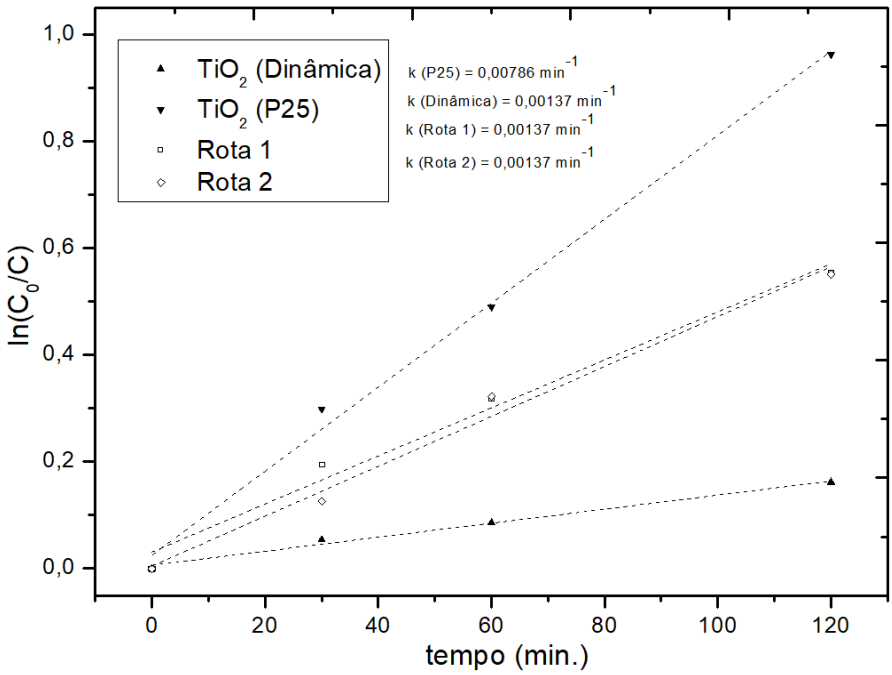

Figura 2: Ajuste linear de modelo cinético de pseudo-primeira ordem para diferentes fotocatalisadores na degradação de diclofenaco.

Os fotocatalisadores investigados foram submetidos a uma análise estatística com a finalidade de compará-los em termos de diferença estatística de degradação após 120 minutos de reação. Todas as análises foram realizadas no software PRISM 8.4.3. Incialmente foi testada a hipótese de normalidade dos dados (triplicatas) seguindo o teste de Shapiro-Wilk. Uma vez confirmada a

normalidade ($P < 0,05$), foi realizada uma análise de ANOVA. A partir do teste de Brown-Forsythe foi verificado que não há diferença estatística significante ($P < 0,05$) entre o desvio-padrão das amostras. Na sequência, foi constatado que há diferença entre as médias ($P < 0,05$) de degradação dos fotocatalisadores. Satisfeito tanto o critério de normalidade bem como a variância constante, foi realizado o teste de comparações múltiplas a partir do teste de Tukey.

Através da análise estatística foi observado diferença estatística significante entre os seguintes pares de amostras: TiO_2 (Dinâmica) vs. TiO_2 (P25), TiO_2 (Dinâmica) vs. Rota 1, TiO_2 (Dinâmica) vs. Rota 2, TiO_2 (P25) vs. Rota 1, TiO_2 (P25) vs. Rota 2. Não houve diferença significativa entre as rotas 1 e 2. Tomando em conjunto esses resultados, é interessante notar que a escolha do fotocatalisador comercial tem influência no resultado final de degradação. Conforme observado nos testes estatísticos, as rotas sintetizadas (rotas 1 e 2) apresentaram melhor desempenho que amostra comercial Dinâmica, mas inferiores que a amostra comercial P25.

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho, duas rotas distintas de sínteses de carbono grafítico (g-C_3N_4) foram prepararas e comparadas com amostras comerciais de TiO_2 visando a fotocatálise do fármaco Diclofenaco. A amostra comercial P25 apresentou os melhores resultados de degradação e constante cinética, seguida das rotas 1 e 2 sintetizadas. A inexistência de diferença estatística nos resultados de fotodegradação (após 12 min) entre as rotas 1 e 2 é interessante, uma vez que existe uma diferença de protocolo de síntese entre estas rotas. Enquanto o percursor do g-C_3N_4 na rota 1 é a melamina, o percursor é a ureia na rota 2. Testes futuros deverão estabelecer se há diferença nos valores de DQO e fitotoxicidade entre essas rotas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Zhou,S; Paolo,CD; Wu,X; Shao,Y; Seiler,TB; Hollert,H. Optimization of Screening-level Risk Assessment and Priority Selection of Emerging Pollutants – The Case of Pharmaceuticals in European Surface Waters. Environment International, v.128, p.1-10, 2019.

Antonopoulou,M; Kosma,C; Albanis,T; Konstantinou,I. An Overview of Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis Applications For The Removal Of Pharmaceutical Compounds From Real or Synthetic Hospital Wastewaters Under Lab Or Pilot Scale. Science of The Total Environment, v.765, p.144163, 2021.

Marquez,JJR; Levchuk,I; Ibañez,PF; Sillanpää,M. A Critical Review on Application of Photocatalysis For Toxicity Reduction Of Real Wastewaters. Journal of Cleaner Production, v.258, p.120694, 2020.

Ibhadon,AO; Fitzpatrick,P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, Catalysts, 3 (2013) 189-218.