



Nanocatalisadores de ferrita de cobalto e Nb_2O_5 para degradação do paracetamol

NANOCATALYSTS OF COBALT FERRITE AND Nb_2O_5 TO PARACETAMOL DEGRADATION

Laura Santos Ribas^{*}, Jessica do Rocio de Paula de Oliveira[†], Giane Gonçalves Lenzi[‡]

RESUMO

O tratamento hídrico para poluentes emergentes (destacando os fármacos) ainda é um ponto crítico para a sociedade pesquisadora desta área ambiental, pois os métodos usuais nem sempre são capazes de degradar tais contaminantes. Para este trabalho, o fármaco escolhido foi o Paracetamol, pois tem sido muito consumido e como consequência vem aumentando sua concentração nos esgotos, merecendo atenção no momento de escolha de tratamento para a sua degradação. Este trabalho abrange desde a síntese de um catalisador inovador até a decomposição do Paracetamol por meio da fotocatalise heterogênea. O método utilizado para obtenção do catalisador foi síntese verde, utilizando o extrato da casca de tangerina, resultando em nanocatalisadores de ferrita de cobalto e nióbio. Os catalisadores foram caracterizados e posteriormente foram realizados testes experimentais de fotocatalise heterogênea com radiação de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250W e tirando alíquotas até 240 minutos de reação. O objetivo de elaborar um catalisador inédito e eficiente para a degradação do Paracetamol foi alcançado nas condições de pH $1,2 \pm 0,3$ e concentração de catalisador $102 \pm 2 \text{ mg.L}^{-1}$, decompondo 89% do Paracetamol da solução inicial.

Palavras-chave: Fotocatalise heterogênea, nanocatalisador magnético, cascas de tangerina, síntese verde.

ABSTRACT

The water treatment for emerging pollutants (with emphasis on drugs) - is still a critical point for the research society in this environmental area, as the usual methods are not always capable of degrading such contaminants. For this work, the drug chosen was Paracetamol, as it has been widely consumed and as a consequence its concentration in sewage has increased, deserving attention when choosing the treatment for its degradation. This work ranges from the synthesis of an innovative catalyst to the decomposition of Paracetamol through heterogeneous photocatalysis. The method used to obtain the catalyst was green synthesis, using tangerine peel extract, resulting in nanocatalysts of cobalt and niobium ferrite. The catalysts were characterized and later experimental tests of heterogeneous photocatalysis were carried out; with radiation from a 250 W mercury vapor lamp and taking aliquots of up to 240 minutes of reaction. The objective of elaborating an unprecedented and efficient catalyst for the degradation of Paracetamol was reached under the conditions of pH 1.2 ± 0.3 and catalyst concentration $102 \pm 2 \text{ mg.L}^{-1}$, decomposing 89% of the Paracetamol from the initial solution.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, magnetic nanocatalyst, tangerine peel, green synthesis.

^{*} Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil; lauraribas@alunos.utfpr.edu.br

[†] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa; jessica_do_rocio@hotmail.com

[‡] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil; gianeg@utfpr.edu.br



1 INTRODUÇÃO

A presença dos poluentes emergentes (PE) nas águas superficiais conduz à grandes danos no meio ambiente e até mesmo à saúde dos seres humanos, pois são substâncias de alta toxidez. Os malefícios ou a presença destes poluentes ainda são poucos considerados. “Esses contaminantes não estão incluídos em programas de monitoramento de rotina pelos órgãos de meio ambiente e saúde, e tampouco estão inseridos em normativas ou legislações de controle ambiental” PORTO *et al.* (2012). Exemplos de PE incluem surfactantes, fármacos, produtos de higiene pessoal, gasolina e plastificantes (NAPOLEÃO *et al.*, 2015; VARGAS *et al.*, 2020; MITRA *et al.*, 2021). O que mais chama atenção sobre este assunto, é que essas substâncias são encontradas em baixas concentrações, o que dificulta a remoção do meio aquoso.

O paracetamol ou acetaminofeno tem a função de analgésico e antipirético, que é adequado para febre, dores corporais, resfriados e gripes leves (REIS, 2021). A concentração do paracetamol nos esgotos é baixa (nano ou microgramas por litro) classificado como um poluente emergente. As taxas de consumo deste medicamento são muito altas e por isso a preocupação é que após ser ingerido, cerca de 90% de uma dose terapêutica é excretada na urina após 24 horas. Os componentes desta eliminação contêm cerca de 1-4% de Paracetamol puro e 60-90% dos metabólitos. O aumento do consumo deste medicamento, aumenta a preocupação da quantidade desse fármaco na cadeia alimentar, uma vez que não é facilmente degradado pelos métodos de tratamento usuais em Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETARs) (NAPOLEÃO *et al.*, 2015; “FARMACOCINÉTICA PARACETAMOL”, 2016).

Para a retirada de resíduos de fármacos que são encontrados em meio aquático, são necessários tratamentos químicos ou biológicos. Entre os processos de degradação do paracetamol é possível citar: ação de microrganismos (ŽUR *et al.*, 2018); processos catalíticos, como Fenton (CARRASCO *et al.*, 2017); foto-Fenton (NAPOLEÃO *et al.*, 2015); CWPO – catalytic wet peroxide oxidation (SANTOS *et al.*, 2019); Fotocatálise heterogênea (MOCTEZUMA *et al.*, 2012).

A total remoção do paracetamol no meio hídrico foi possível com os procedimentos citados, dependendo das condições e do tempo de reação que foi utilizado em cada experimento realizado. Assim também para o catalisador de ferrita de cobalto e nióbio obtido, que necessita de otimização das condições de aplicação para a total degradação.

Os nanocatalisadores magnéticos têm ganhado espaço nas reações de catálise, entre as vantagens que possuem estão a maior área superficial de contato e a facilidade para separá-los magneticamente após a reação. Existem diferentes metodologias para sintetizar esses materiais, entre elas são: microemulsão, decomposição térmica, solvotérmico, sonoquímico, microondas, decomposição química por vapor, arco de carbono, síntese de pirólise a laser, co-precipitação, solução de síntese por combustão (SCS) e redução com extratos vegetais (FARAJI *et al.*, 2010; OLIVEIRA, 2017).

Entre as diversas formas de sintetizar os nanomateriais, há o método de síntese verde, que utiliza biomaterial e/ou possui procedimento ambientalmente correto. O uso do extrato da planta, age como um agente redutor para vários tipos de síntese, principalmente para a obtenção de nanomateriais magnéticos. Esta síntese já foi testada com diferentes extratos, motivando o uso de uma fonte rica em ácido cítrico, reagente amplamente utilizado em SCS, como o extrato de casca de tangerina (OLIVEIRA, 2021).

O enfoque deste trabalho foi o uso de testes fotocatalíticos utilizando nanocatalisadores magnéticos. O método de fotocatalise heterogênea consiste na irradiação de raios UV em semicondutores inorgânicos para resultar no estímulo de reações catalíticas que irão contribuir para o desenvolvimento de depuração dos contaminantes na água. Em diversas pesquisas sobre fotocatalise, o dióxido de titânio (TiO₂) se destaca por



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um mundo em transformação

ser um catalisador renomado e o mais utilizado para degradação de poluentes (MERG *et al.*, 2010). O catalisador CFNb (ferrita de cobalto com pentóxido de nióbio), também foi eficiente em testes fotocatalíticos. O nióbio é encontrado em abundância no território Brasileiro, o que seria de fácil acesso para as indústrias. A ferrita de cobalto é um material magnético, o que torna possível a recuperação do mesmo catalisador para um novo reuso. Contudo, o objetivo deste trabalho foi combinar as propriedades da ferrita de cobalto e do pentóxido de nióbio em um nanocatalisador magnético para a degradação do paracetamol utilizando o processo de fotocatalise heterogênea.

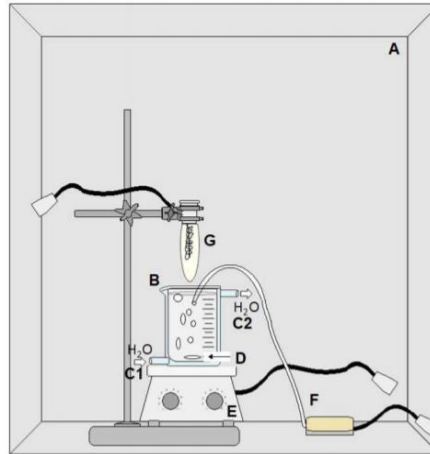
2 MÉTODO

A primeira etapa do trabalho foi realizar a obtenção do extrato da casca de tangerina e a síntese da ferrita de cobalto. Em seguida a ferrita de cobalto foi funcionalizada com catalisador em pentóxido de nióbio (o Nb_2O_5 foi fornecido pela CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, Araxá, Minas Gerais, Brasil).

Para o extrato foi utilizado água destilada, para não realizar o uso com outros tipos de solventes tóxicos. Os próximos passos foram a centrifugação e filtração, para se obter o extrato mais límpido possível. Os sais Fe^{3+} (11,4 mmol) e Co^{2+} (5,7 mmol) foram pesados em um Erlenmeyer de 150 mL (ou seja, aproximadamente 4,61 \pm 0,01 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 1,66 \pm 0,01 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Depois foram adicionados 25 mL de extrato de casca de tangerina, resultando imediatamente em uma solução de cor preta. O Erlenmeyer foi agitado a 200 \pm 2 rpm, 25 \pm 2 °C durante 15 minutos. O peso da ferrita de cobalto a ser formada foi de 1,33 g, então esta quantidade de pentóxido de nióbio foi pesado e adicionado no Erlenmeyer após 15 minutos. A mistura foi agitada por mais 15 minutos sob as mesmas condições. Na sequência, a mistura foi transferida para um cadinho de porcelana, que permaneceu em uma estufa de secagem por 4,5 horas a 100 \pm 10 °C, até formar um gel. Finalmente, o cadinho de porcelana com o gel foi colocado em um forno de calcinação com rampa de aquecimento até 600 °C. Após a calcinação, o material resultante no cadinho de porcelana é ferrita de cobalto funcionalizada em nióbio ($\text{CoFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$), representado pela sigla CFNb.

O processo de aplicação do catalisador nos testes de fotocatalise heterogênea foram realizados como mostra a figura 1. Antes da prática, o pH da solução do paracetamol concentrado foi ajustado, utilizando soluções de NaOH e H_2SO_4 . Os testes experimentais foram realizados em triplicata em reator encamisado (B), em uma câmara fotocatalítica (A), com sistema de resfriamento para manter a temperatura constante de aproximadamente 25 °C, contendo a solução de paracetamol ajustada. Para garantir o fluxo de água na camisa do reator (C1 e C2), foi utilizado o banho ultra termostático. Uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250W foi acoplada logo acima do reator, o sistema ainda continha agitação magnética (D) usando uma placa de agitação magnética (E) e fluxo de ar (F). O catalisador foi adicionado e em tempos determinados amostras eram coletadas a 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos. A lâmpada de mercúrio (G) foi acesa imediatamente após a amostra de 30 minutos ser retirada da reação, permanecendo até o final da reação. As 9 amostras de todas as reações foram analisadas usando HPLC aplicando como uma referência da curva de calibração feita inicialmente.

Figura 1 – Representação da câmara fotocatalítica e outros elementos para a reação.



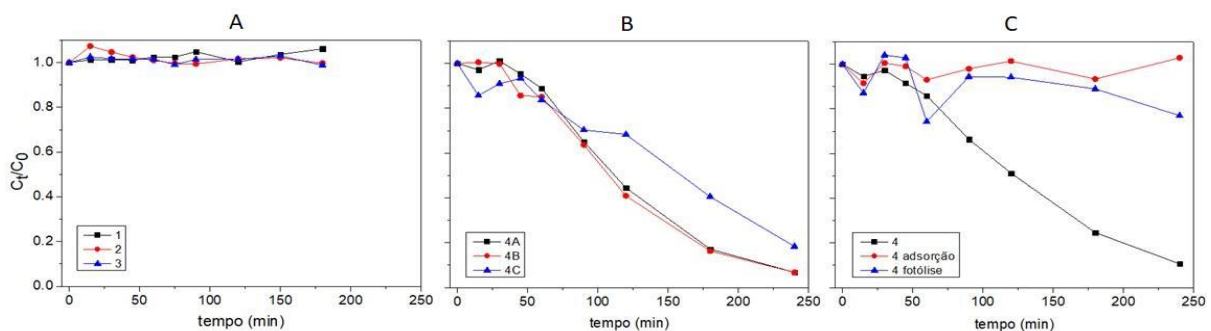
Fonte: OLIVEIRA, dissertação mestrado (2021).

3 RESULTADOS

Os testes preliminares 1, 2 e 3 foram realizados variando apenas o pH (3,9 e 6, respectivamente) e notou-se que não houve degradação significativa do poluente (figura 2A). A partir destes resultados foi realizado o processo catalítico com algum aditivo, a fim de otimizar os resultados, optando por utilizar ácido fórmico (FONTANA *et al.*, 2018b), que foi adicionado ao procedimento em concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ajustando o pH para 1 com este mesmo ácido. Além dessa alteração, foi testada outra lâmpada de vapor de mercúrio, com 250W de potência e radiação medida maior que 28 mW.cm^{-2} . A variação na concentração do catalisador ficou aproximadamente 100 mg.L^{-1} , pois como o catalisador é escuro (tende a ser preto), adicionar muito catalisador escureceria a solução, prejudicando o efeito da radiação e diminuindo a eficiência do processo fotocatalítico. Esse experimento foi denominado de teste 4 e foi realizado em triplicata (4A; 4B; 4C) degradando em média 89% do paracetamol da solução inicial (figura 2B).

Outros testes como adsorção (4 adsorção) e fotólise (4 fotólise) foram realizados para avaliação da capacidade de adsorção do catalisador e para avaliar a degradação apenas por radiação, respectivamente (Figura 2C). No primeiro, é possível observar que não houve adsorção significativa, já no segundo é possível observar apenas 23% de degradação.

Figura 2 – Resultados gráficos da reação de fotocatalise heterogênea para degradação do paracetamol.



Fonte: Autoria própria (2021).



4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, foi possível concluir com sucesso que o nanocatalisador de ferrita de cobalto e Nb_2O_5 foi eficiente para remover a maior parte do paracetamol contida em solução. Entre as inúmeras vantagens da síntese verde, se destaca o reaproveitamento de resíduos de biomassa e o baixo custo para obtenção do material e o valor agregado a um componente ricamente disposto no território brasileiro, o nióbio. Como aprimoramento deste trabalho, haverá repetição de alguns testes fotocatalíticos com a finalidade de verificar os resultados e estudar outras condições, além de realizar o estudo da cinética de degradação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa, pelas análises laboratoriais, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro e ao Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C2MMa) pelas análises realizadas.

REFERÊNCIAS

CARRASCO, M. R. D. *et al.* On the textural and crystalline properties of Fe-carbon xerogels. Application as Fenton-like catalysts in the oxidation of paracetamol by H_2O_2 . **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 237, p. 282–293, Jan. 2017.

FARAJI, M.; YAMINI, Y.; REZAEI, M. Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 7, n. 1, p. 1–37, Mar. 2010.

FARMACOCINÉTICA PARACETAMOL. 2016. Disponível em: <<https://www.bulas.med.br/p/detalhamento-das-bulas/1187419/farmacocinetica+paracetamol.htm>>. Acesso em: 07 set, 2021.

FONTANA, K. B. *et al.* Barium removal by photocatalytic process: An alternative for water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, n. Janeiro, p. 163–171, Abr. 2018.

MERG, J. C., ROSSET, F., PENHA, F. G., PERGHER, S. B. C. Incorporação de Dióxido de Titânio em Zeólitas para Emprego Fotocatálise Heterogênea. **Química Nova**. Sociedade Brasileira de Química. v. 33, n. 7, p. 1525 – 1528. 2010.

MITRA, D. *et al.* Emerging pharmaceutical and organic contaminants removal using carbonaceous waste from oil refineries. **Chemosphere**, v. 271, p. 129542, May 2021.

MOCTEZUMA, E. *et al.* Photocatalytic degradation of paracetamol: intermediates and total reaction mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 243, p. 130–138, Dec. 2012.



NAPOLEÃO, D. C. *et al.* **Degradação do contaminante emergente paracetamol empregando processos oxidativos avançados.** Revista Eletrônica em Gestão Educação e Tecnologia Ambiental, v. 19, n. 3, p. 725–734, 2015.

OLIVEIRA, J. R. P. **Use of tangerine peel extracts for the synthesis of magnetic nanocatalysts applied to the degradation of paracetamol.** 2021. 92 p. Dissertação (Mestrado em desenvolvimento de processos) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2021.

OLIVEIRA, J. R. P. **Development and functionalization of magnetic nanocomposites for cancer treatment.** 2017. Thesis report (Master Degree in Chemical Engineering). Instituto Politécnico de Bragança, 2017. Available in: <[https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/14597/1/Jessica do Rocio de Paula de Oliveira.pdf](https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/14597/1/Jessica%20do%20Rocio%20de%20Paula%20de%20Oliveira.pdf)>.

PORTO, I. *et al.* **Poluentes Emergentes.** 2012. 34 p. Seminário. Universidade Federal de Juiz de Fora. Disponível em: https://www.ufjf.br/baccan/files/2012/11/Semin%C3%A1rio-Poluentes-emergentes_2S2017.pdf. Acesso em: 06 set. 2021.

REIS, M. **Paracetamol: o que é, para que serve e como tomar.** Tua Saúde. 2021. Disponível em: <https://www.tuasaude.com/paracetamol/>. Acesso em: 06 set. 2021.

SANTOS, A. S. *et al.* Wet peroxide oxidation of paracetamol using acid activated and fe/co-pillared clay catalyts prepared from natural clays. **Catalysts**, v. 9, n. 9, p. 705, Aug. 2019.

SOLDERA, B. O que são os contaminantes emergentes (CE)? *In:* Instituto Água Sustentável. **Água Sustentável**. 20, ago, 2020. Disponível em: <https://www.aguasustentavel.org.br/conteudo/blog/77-o-que-sao-os-contaminantes-emergentes-ce>. Acesso em: 06 set. 2021.

VARGAS, K. B. *et al.* Emerging pollutants (EPs) in Latin América: A critical review of under-studied EPs, case of study -Nonylphenol-. **Science of The Total Environment**, v. 726, p. 138493, Jul. 2020.

ŽUR, J. *et al.* Organic micropollutants paracetamol and ibuprofen—toxicity, biodegradation, and genetic background of their utilization by bacteria. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 22, p. 21498–21524, Aug. 2018.