

## PREPARO E AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA FOTOCALÍTICA DE CATALISADORES NANOESTRUTURADOS DE ZNO DOPADOS COM FERRO OBTIDOS PELA TÉCNICA DE COPRECIPITAÇÃO

Carolina D. Pieniz<sup>1</sup>; Viviane S. Lobo<sup>2</sup>; Maurício F. Rosa<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Química Bacharelado, UNIOESTE/Toledo-PR

<sup>2</sup> Tecnologia em Processos Químicos, UTFPR/Toledo-PR

<sup>3</sup> PPG em Química, UNIOESTE/Toledo-PR

[mauricio.rosa@unioeste.br](mailto:mauricio.rosa@unioeste.br)

**Palavras-Chave:** fotocatalisadores, fármacos, contaminantes emergentes

### Introdução

Os fármacos enquadram-se em um grupo denominado como contaminantes emergentes, pois esta classe de compostos foi durante muito tempo desconsiderada como um potencial poluente, uma vez que estavam presentes somente em baixas concentrações no meio, na faixa de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$  (PETRIE; BARDEM; KASPRZYK-HORDEM, 2015; TRAN; REINHARD; GIN, 2018). Entretanto estudos recentes mostram que sua presença em ambientes naturais, especialmente o aquático e até na água engarrafada (AKHBARIZADEH *et al.*, 2020), tem levado ao aparecimento de cepas bacterianas cada vez resistentes ao uso dos antibióticos padrões, além de outros efeitos ecotoxicológicos (MORIN-CIRINI *et al.*, 2022).

Outro ponto de preocupação diz respeito ao tratamento da água para consumo humano. O tratamento padrão das estações de tratamento não removem totalmente estes contaminantes da água utilizada nas residências, e assim estamos continuamente ingerindo pequenas quantidades de fármacos sem necessidade. Muitos medicamentos utilizados para prevenir ou combater doenças em seres humanos ou animais, assim como compostos utilizados para promover crescimento acelerado de animais são apenas parcialmente metabolizados, sendo, desta forma, excretados, inalterados ou na forma de seus metabólitos, na rede de esgoto ou no ambiente.

Nas estações de tratamento de esgoto (ETE) os processos convencionais de tratamento, baseados em degradação biológica dos contaminantes, não são eficientes para a completa remoção dos fármacos residuais, devido à ação biocida de alguns destes, ou devido a estruturas complexas não passíveis de biodegradação. No artigo de revisão de Billa e Dezotti (2003) são apresentados alguns valores de fármacos residuais em efluentes de ETE ou de esgoto doméstico no Brasil e no exterior. São encontrados, dentre outros, analgésicos, antiinflamatórios, antibióticos, psicotrópicos, hormônios e beta-bloqueadores.

Isto significa que muitas vezes estamos recebendo em nossa casa água tratada livre de contaminação microbólica, mas contendo quantidades residuais de fármacos que estão sendo ingeridos sem necessidade.

Além da medicina humana a medicina veterinária é outro setor que contribui marcadamente para esta contaminação, pois neste caso os contaminantes são excretados diretamente no ambiente, não sofrendo qualquer tipo de tratamento. Martinez (2009) aponta que, segundo estatísticas chilenas, de 10 a 12 t de quinolonas são usadas na medicina humana e aproximadamente 100 a 112 t desta mesma família de antibióticos é empregada na medicina veterinária anualmente.

Os principais problemas associados com a presença de antibióticos e estrogênios em águas naturais estão, respectivamente, o surgimento de cepas bacterianas resistentes à ação destes antibióticos e a feminilização de peixes machos (SOLÉ *et al.*, 2003).

Um dos processos estudados para a degradação total de contaminantes orgânicos em sistemas aquáticos é a fotocatálise heterogênea com óxidos metálicos semi-condutores. Dos

catalisadores empregados com esta finalidade o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) é sem sobra de dúvida o catalisador mais estudado. Entretanto outro óxido cuja utilização para esta finalidade vem crescendo é o óxido de zinco ( $ZnO$ ). Este óxido apresenta, além da atividade photocatalítica, importante atividade antimicrobiana (BAIG; SIDDIQUE; PANCHAL, 2025).

O processo de photocatálise ocorre quando um semicondutor é irradiado com fôtons ( $h\nu$ ) de energia igual ou superior à energia de *band gap*, sendo um elétron promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), e gerando um par elétron/lacuna (Pera-Titus *et al.* 2004). Esse par pode migrar para a superfície do catalisador, e, então, participar de reações de oxirredução, com absorção de espécies como  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $O_2$  e compostos orgânicos (NOGUEIRA & JARDIM 1998; PERA-TITUS *et al.* 2004; LUIZ *et al.* 2013), como ilustrado esquematicamente na Figura 1.

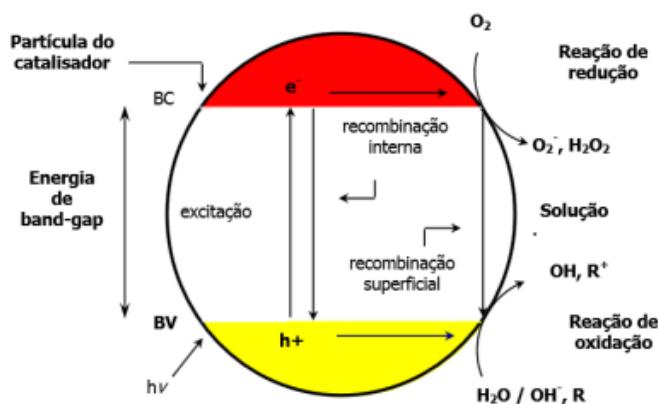


Figura 1- Mecanismo de foto-ativação de um catalisador (semicondutor). Fonte: (Almeida e Jardim, 2004).

A energia de *band gap* do  $ZnO$  é de 3,37 eV, valor bem próximo daquele do  $TiO_2$  (3,2 eV para a anatase e 3,02 eV para o rutilo). Porém esta faixa de energia corresponde a região do ultravioleta no espectro eletromagnético (375 nm), o que restringe a sua utilização.

Uma estratégia para reduzir a energia de *band gap* é a dopagem com diferentes elementos. Yildirim, Arslam e Sönmezoglu (2016) relatam a utilização de filmes finos de  $ZnO$  dopado com cobalto como eficiente photocatalisador com absorção na região do visível. Saravanan *et al.* (2011) relatam efeito semelhante pela dopagem de  $ZnO$  com  $CdO$ . Han *et al.* (2018) estudaram o efeito da dopagem com estanho com bons resultados. Desta forma, o objetivo deste trabalho é realizar a dopagem do  $ZnO$  com ferro, e verificar a eficiência catalítica do óxido obtido.

## Material e Métodos

O fármaco empregado neste estudo foi o norfloxacino, um fármaco pertencente à família das fluoroquinolonas (Figura 2). Primeiramente foi preparada uma solução-estoque do fármaco solubilizado em metanol, na concentração de  $3 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. Para a realização de cada experimento de fotodegradação foi retirado uma alíquota de 5 mL desta solução estoque, que foi diluído à 250 mL em água deionizada, obtendo-se uma solução de trabalho de norfloxacino na concentração de  $6 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

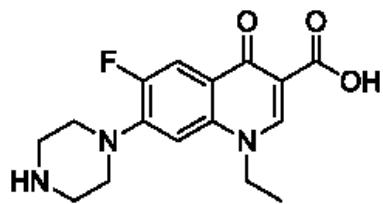


Figura 2 – Fórmula estrutural do norfloxacino (Fonte: wikipedia)

O progresso do processo de degradação foi monitorado por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível varrendo-se a faixa de 200 a 500 nm, empregando-se um espectrofotômetro de UV-vis Shimadzu UV-1800. Os espectros foram adquiridos antes da irradiação e após 60 min de irradiação.

Para a preparação dos catalisadores foi realizado um planejamento experimental <sup>23</sup>. Os parâmetros analisados foram a proporção molar de ferro em relação a de zinco (%Fe:Zn), temperatura de aquecimento em mufla e tempo de aquecimento. Foram empregados dois níveis, inferior (-) e superior, (+) para cada um dos parâmetros, conforme com o apresentado na Tabela 1.

Os catalisadores foram preparados baseados na técnica de co-precipitação apresentada na literatura (ROGUAI; DJELLOUL, 2021). A seguir é apresentada a metodologia padrão de preparo dos catalisadores, exemplificado para o catalisador#1. À 100 mL de uma solução aquosa de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de concentração 2,639 x 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> foram adicionados, sob agitação, 0,5 mL de uma solução 2,639 x 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, obtendo-se desta forma uma solução com proporção 0,5mol% de Fe em relação ao Zn. Em seguida foi adicionado, gota a gota, solução aquosa de NH<sub>4</sub>OH 1 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, até pH 10. O sólido obtido foi filtrado, seco em estufa a 100 °C para a eliminação da água, seguido por aquecimento em mufla a 400 °C por 2 horas, para a conversão nos respectivos óxidos. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX-D2 Phaser Bruker) e espectroscopia de infravermelho (FTIR Perkin Elmer Frontier).

**Tabela 1** – Condições de preparo dos catalisadores segundo planejamento experimental <sup>23</sup>.

Cat#	mol% Fe	T(°C)	tempo (h)
1	0,5	400	2
2	1,0	400	2
3	0,5	500	2
4	1,0	500	2
5	0,5	400	4
6	1,0	400	4
7	0,5	500	4
8	1,0	500	4

Após o preparo, os catalisadores foram testados frente a fotocatálise do norfloxacino, o que consistiu na irradiação por 1 hora de 250 mL de uma solução aquosa do fármaco, usando massa fixa de 5 mg do catalisador e pH fixos em 7,0 em todos os experimentos.

A avaliação da eficiência foi realizada pelo cálculo do percentual de redução da absorbância ( $\%RedAbs$ ) no comprimento de onda do máximo de absorção ( $\lambda_{\max} = 271$  nm) segundo a Equação 1, considerando as absorbâncias no tempo zero ( $Abs_0$ ) e após 60 min ( $Abs_t$ ) de irradiação.

$$\%RedAbs = \left( 1 - \frac{Abs_t}{Abs_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

## Resultados e Discussão

A Figura 3 abaixo apresenta os resultados das análises de DRX do óxido de zinco comercial (cZnO), que serve de padrão, e dos oito catalisadores preparados (catalisador#x). Verifica-se que não se observam grandes alterações no que tange aos picos presentes nos difratogramas, somente suas intensidades.

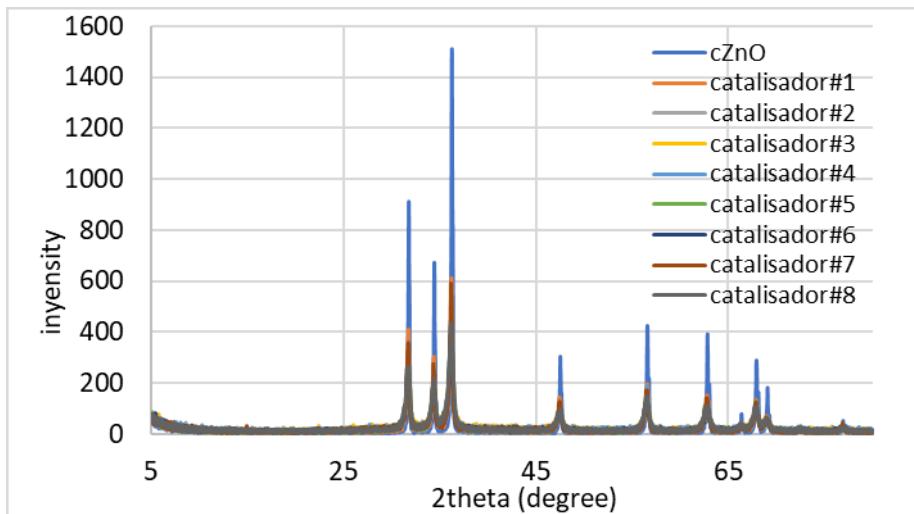


Figura 3 – DRX do óxido de zinco comercial e os oito catalisadores preparados.

A Figura 4 apresenta os espectros de IV do cZnO e de todos os catalisadores preparados (cat#1 a cat#8), e no detalhe o espectro de IV do cZnO e do catalisador1 (cat#1). Observam-se claras diferenças entre os dois espectros. Segundo Fakhari, Jamzad, Fard (2019) a banda em  $1634\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação Zn-O, e aquelas torno de  $600$  e  $450\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas as deformações angulares (*bending*) da ligação O-Zn-O. A banda na região de maior frequência ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ) corresponde ao estiramento O-H.

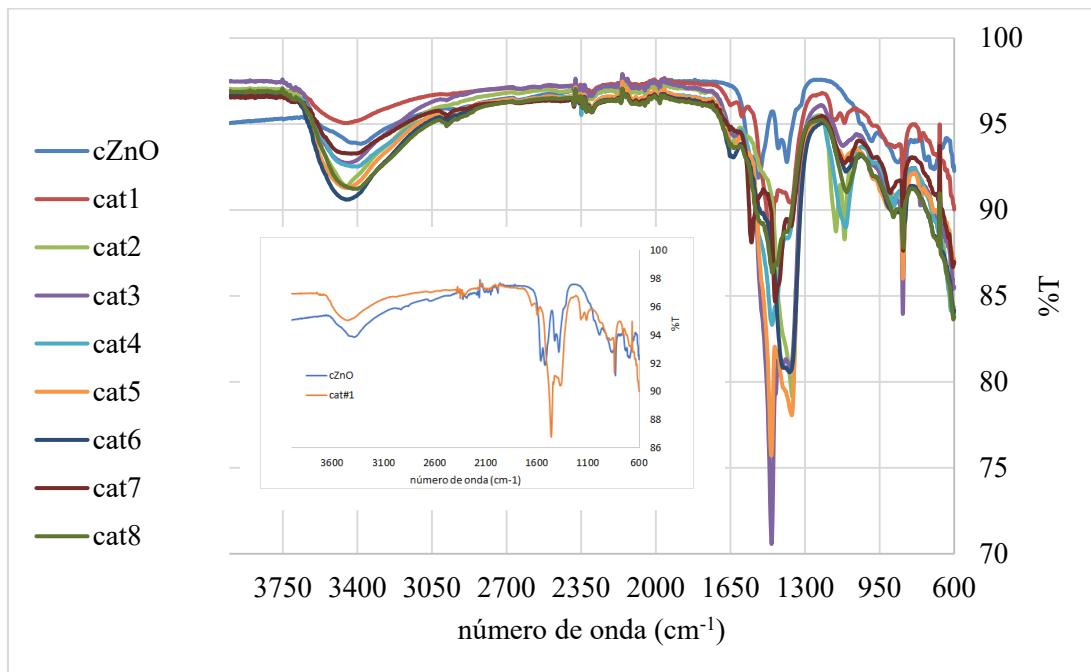


Figura 4 – Espectros de IV das amostras cZnO e cat#1, obtida pela técnica de ATR.

A Tabela 2 abaixo apresenta os  $\%RedAbs$  obtidos experimentalmente nos ensaios de fotodegradação.

**Tabela 2** –  $\%RedAbs$  obtidos nos experimentos de fotodegradação do norfloxacino ( $6 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) para cada um dos catalisadores (cat#) sintetizados.

Cat#	$\%RedAbs$ (%)
1	52,6
2	2,7
3	1,9
4	9,9
5	1,1
6	0,9
7	1,1
8	2,6

Observa-se claramente que cat#1 apresentou  $\%RedAbs$  muito superior aos demais, nas condições experimentais estabelecidas.

Roguai e Djelloul (2021) preparam fotocatalisadores de ZnO dopados com Fe em razões atômicas de 2, 5 e 10% Fe e os resultados obtidos por eles foi negativo, ou seja, a dopagem com ferro diminuiu a atividade photocatalítica do ZnO quando comparada ao mesmo óxido sem dopagem. Por esta razão foram preparados catalisadores em proporções menores do aquelas testadas por Roguai e Djelloul (2021), com objetivo de verificar se uma menor dopagem acarretaria maior eficiência. Os resultados mostram que somente o catalisador com a menor proporção de Fe apresentou maior eficiência, quando comparado aos demais catalisadores dopados, porém como ainda não realizamos experimentos

utilizando somente ZnO sem dopagem preparado pela mesma metodologia para efeito de comparação, não podemos afirmar que os resultados foram superiores ou não.

Fará parte do estudo a realização de experimentos não só com ZnO sem dopagem, como também se verificar a dependência do pH para o processo.

## Conclusões

Foram preparados oito catalisadores com duas diferentes proporções molares Zn:Fe (1mol% e 0,5mol%), empregando-se duas temperaturas (400 e 500°C) e dois tempos (2 e 4h) de calcinação, visando a aplicação como photocatalisadores na degradação do norfloxacino. Dos oito catalisadores preparados, aquele que apresentou melhor performance, correspondente a 52,6% do percentual de redução do máximo de absorbância do analito (%RedAbs), foi aquele que possuía a menor proporção molar de ferro (0,5mol% de Fe), submetido à menor temperatura de calcinação (400 °C) e ao menor tempo (2h).

## Agradecimentos

A autora Carolina D. Pieniz agradece à UNIOESTE o auxílio financeiro na forma de bolsa de IC. Os autores Viviane S. Lobo e Mauricio F. Rosa agradecem à CAPES o auxílio financeiro na forma de PROAP.

## Referências

- AKHBARIZADEH, R.; DOBARADARAN, S.; SCHIMIDT, T. C.; NABIPOUR, I.; SPITZ, J. Worldwide bottled water occurrence of emerging contaminants: A review of recent scientific literature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 392, 122271, 2020.
- ALMEIDA, P. C; JARDIM, W. F. A. Processos oxidativos avançados- conceitos teóricos. 2004. <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em 04 de Janeiro de 2025.
- BAIG, A.; SIDDIQUE, M.; PANCHAL, S. A review of visible-light-active zinc oxide photocatalysts for environmental application. **Catalysis**, 15, 100, 2025.
- BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Fármacos no ambiente. **Química Nova**, 26, pp. 523-530, 2003.
- FAKHARI, S.; JAMZAD, M.; FARD, H. K. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: a comparison. **Green Chemistry Letters**, 12, 19-24, 2019.
- HAN, K.; PENG, X.-L.; LI, FANG, YAO, M.-M. SnO<sub>2</sub> composite films for enhanced photocatlytic activities. **Catalysis**, 8, 453, 2018.
- LUIZ, C. A.; OLIVEIRA, L. C. A. Iron oxides and their applications in catalytic processes: a review. **Química Nova**, 36, 123- 130, 2013.
- MARTINEZ, J. L. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. **Environmental Pollution**, 157, 2893-2902, 2009.
- MORIN-CIRINI, N; LICHTFOUSE, E.; LIU, G.; BALARAM, V.; RIBEIRO, A. R. L.; LU, Z.; STOCK, F.; CARMONA, E.; TEIXEIRA, M. R.; PICOS-CORRALES, L. A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L.; PANDEY, A.; LI, C.; HOCQUET, D.; TORRI, G.; CRINI, G. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, 2311-2338, 2022.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A. Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, 21, 69-72, 1998.
- PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, 47, 219-256, 2004.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDEM, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, 3-27, 2015.

ROGUAI, S.; DJELLOUL, A. Structural, microstructural and photocatalytic degradation of methylene blue of zinc oxide and Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by simple coprecipitation method. **Solid State Communications**, 334, 114362, 2021.

SARAVANAN, R.; SHANKAR, H.; PRAKASH, T.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. ZnO/CdO composite nanorods for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light. **Materials Chemistry and Physics**, 125, 277-280, 2011.

SOLÉ, M.; RALDUA, D.; PIFERRER, F.; BARCELÓ, D.; PORTE, C. Feminization of wild carpa, *Cyprinus carpio*, in a polluted environment: plasma steroids hormones, gonadal morphology and xenobiotic metabolizing system. **Comparative Biochemistry Physiology C**, 136, 145-156, 2003.

TRAN, N. H.; REINHARD, M.; GIN, K. Y.-H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. **Water Research**, v. 133, 182-207, 2018.

YILDIRIM, O. A.; ARSLAM, H.; SONMEZOGLU, S. Facile synthesis of cobalt-doped zinc oxide thin films for highly efficient visible light photocatalysis. **Applied Surface Science**, 390, 111-121, 2016.