



SÍNTESE DE CATALISADORES A PARTIR DA HETEROJUNÇÃO DO g-C₃N₄ COM KNbO₃ PARA A DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL EM MEIO AQUOSO

Vinicius T. Medeiros¹; Vitor M. L. Brito¹; Yago C. F. L. Leite¹; Felipe C. Martins¹; Ramon K. Ferreira¹; Patrícia T. S. Da Luz¹

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará – Campus Belém

Palavras-Chave: Paracetamol, Degradação, Fotocatálise.

Introdução

O N-(4-hidroxifenil)etanamida, ou mais conhecido como paracetamol, é um medicamento muito consumido por suas propriedades analgésicas e antifebris, além da alta mobilidade urbana causada pela ausência de prescrições médicas e também estando presente junto de outros medicamentos (Leite, 2018).

Em vista dos descartes inapropriados da população e indústrias, houve um aumento considerável em corpos d'água e outros meios aquosos na natureza, além da ineficácia da remoção do fármaco nos processos de tratamento tradicionais de água para as residências, resultando no aumento de consumo inconsciente do medicamento pelos cidadãos, tornando-o extremamente prejudicial à saúde coletiva e, conseqüentemente, causando intoxicação, falência renal e, em casos mais graves, overdose (Garrindo 2012).

Com o desenvolvimento das indústrias e a acessibilidade de diversos produtos consumidos pela população, notou-se uma taxa exponencial nas últimas décadas da introdução de resíduos nos meios aquosos, sendo extremamente prejudicial para a biodiversidade do meio, ocasionando a sua deterioração. Nesse contexto, nasceu uma demanda de metodologias que fossem compatíveis para a remoção desses resíduos, além de serem o mínimo prejudicial para a flora e a fauna.

Para solucionar esse problema apresentado, vários métodos e/ou processos de separação e degradação foram desenvolvidos, como a coagulação química, adsorção, sedimentação, biodegradação, separação por membrana e processos oxidativos avançados (POAs) (Fattahimoghaddam; Mahvelati-Shamsabadi; Lee, 2021).

Vale ressaltar os POAs como um dos processos de degradação mais eficientes, fundamentados na formação de radicais livres, principalmente o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$), por exemplo, Feton, fotólise e fotocatalise, sendo esse método de alta eficiência, baixo custo e fácil aplicabilidade (Fattahimoghaddam; Mahvelati-Shamsabadi; Lee, 2021).

A fotólise é baseada em reações químicas de oxirredução espontâneas e naturais que ocorrem somente na presença de luz solar, que produzem elétrons e lacunas para a formação de radicais livres capazes de degradar poluentes orgânicos para compostos menos nocivos em meio hídrico (Medeiros, 2017).

Uma forma de realizar a reação de fotólise é através da utilização de fotocatalisadores, os quais utilizam intermediários para esse tipo de reação, com a finalidade de acelerar algumas reações como a degradação de diferentes resíduos orgânicos.

Os fotocatalisadores, como o nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), se destacam pela ausência de metais em sua estrutura, o que o torna um método mais adequado para os sistemas biológicos, além da alta estabilidade térmica (de até 600°C), química e um ótimo bandgap (de, aproximadamente, $2,7\text{eV}$). Entretanto, o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro apresenta algumas desvantagens devido à quantidade de folha empilhada e estrutura comprimida, resultando em baixa área superficial e sítios ativos para entrosamento (Fattahimoghaddam; Mahvelati-Shamsabadi; Lee, 2021; Medeiros, 2017).

Outros catalisadores com destaque são as perovskitas baseadas no nióbio, em destaque o niobato de potássio (KNbO_3) com alta estabilidade e sítios ativos, além de um bandgap de $3,3\text{eV}$, o que o torna um excelente fotocatalisador, mesmo que sua eficácia ocorra somente sob luz ultravioleta. Além disso, quando associados em pequenas escalas com outros semicondutores, demonstram efeitos benéficos de atividade catalítica e tempo de vida.

Uma maneira de remediar essa problemática é através da união de dois catalisadores, chamada de heterojunção, que possibilita uma maior capacidade de degradação de efluente e une características benéficas para ambos os catalisadores (Medeiros, 2017). Pensando nisso, o objetivo do trabalho é a síntese e caracterização morfológica da heterojunção dos catalisadores $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e KNbO_3 para a degradação do Paracetamol em meio aquoso.

Material e Métodos

Todos os reagentes utilizados eram de padrão analítico. O fármaco utilizado na reação e teste de eficiência do catalisador era reagente de padrão analítico com autorização para os ensaios. O fotoreator utilizado foi desenvolvido pelos discentes para a análise.

Síntese

A síntese do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ foi realizada conforme a rota de Medeiros (2017). 20g de melanina foram adicionados em um cadinho semiaberto feita a calcinação em um forno mufla a 550°C por 2 horas, sendo retirado e armazenado no dessecador.

A síntese do KNbO_3 seguiu a rota de Shi, *et al.* (2020). Em 15g de óxido de nióbio (Nb_2O_5) foram adicionados 100mL de solução de hidróxido de potássio (KOH) 10mol/L e colocado em uma autoclave revestida de teflon sobre 30 minutos de agitação. Passado o tempo o material foi levado a estufa em 200°C durante 72 horas, seguido de um processo de filtração a vácuo e posteriormente colocado na estufa em 80°C para secagem. O material foi calcinado durante 1 hora em 300°C , sendo retirado e armazenado em dessecador.

Heterojunção

Foram utilizadas diferentes quantidades de massa de KNbO_3 com o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ através do método de impregnação, segundo Shi, *et al.* (2020). Utilizou-se o KNbO_3 em 1%, 3% e 5% para cada 100% de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, na qual foram misturados com metanol e homogeneizado em banho ultrassônico durante 30 minutos, seguido da adição de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ depositado na solução sob agitação até que o metanol evaporasse completamente em temperatura ambiente, sendo feita a calcinação durante 1 hora em 300°C na mufla.

Análise morfológica

Para análise morfológica foi utilizado a Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) modelo VEGA 3 LMU da TESCAN, com sistema de micro-análise - EDS, modelo AZTec Energy X-Act, resolução 129eV, marca Oxford. Para a análise, as amostras foram metalizadas por uma fina camada de ouro cobrindo toda a superfície da amostra para a obtenção das imagens.

Ensaio Fotocatalítico

Preparou-se uma solução com concentração de 50mg/L de paracetamol em pH neutro. Para a fotólise, o procedimento ocorreu sem e com a presença do catalisador (sendo homogenizado em banho ultrassônico), utilizando 100mL da solução e colocado em um fotoreator, sendo o com catalisador colocado por 30 minutos sem exposição a luz. Foi realizado coletas de alíquotas a cada 10 minutos e feitas leituras no espectrofotômetro Uv-vis da marca hach. O processo com catalisador teve que ser separado com centrífuga a 3000 rpm

Para o determinar a degradação percentual do fármaco, utilizou-se a equação 1

(Eq.: 1)

$$\text{Degradação \%} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100\%$$

Sendo

- C_0 = Concentração inicial
- C = Concentração da alíquota

Leitura

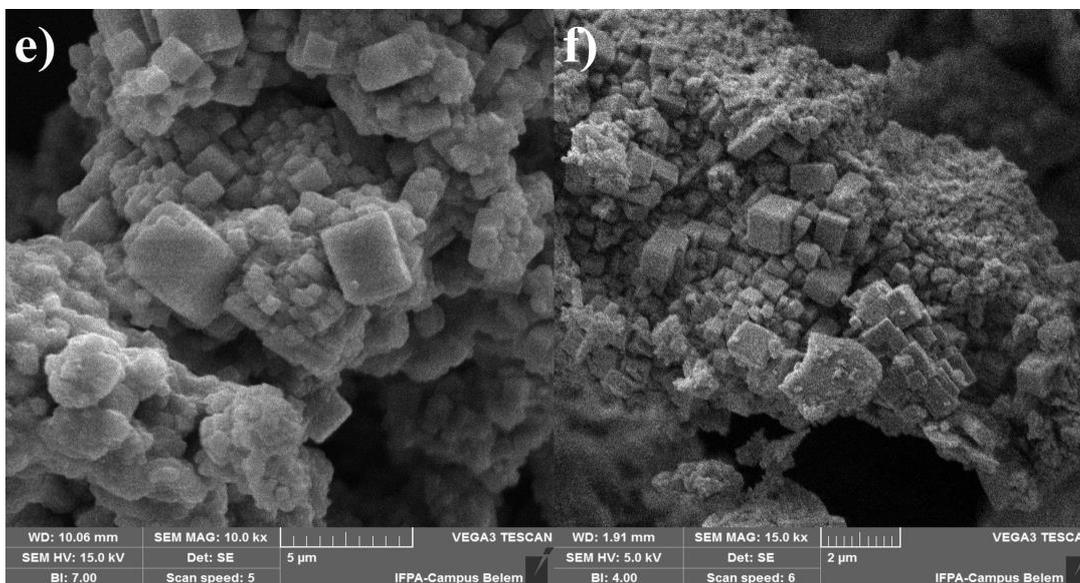
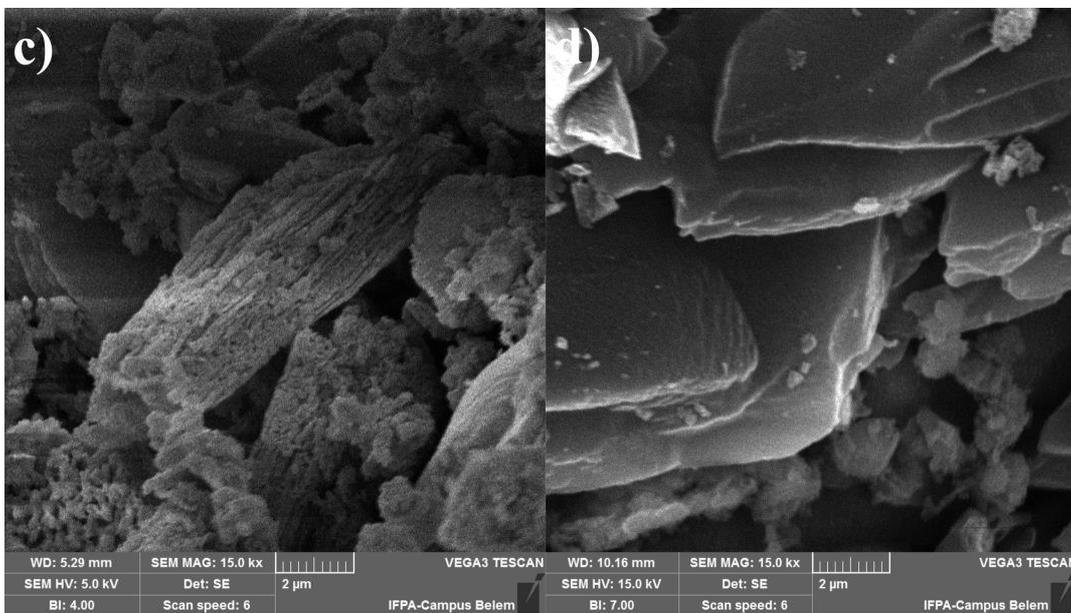
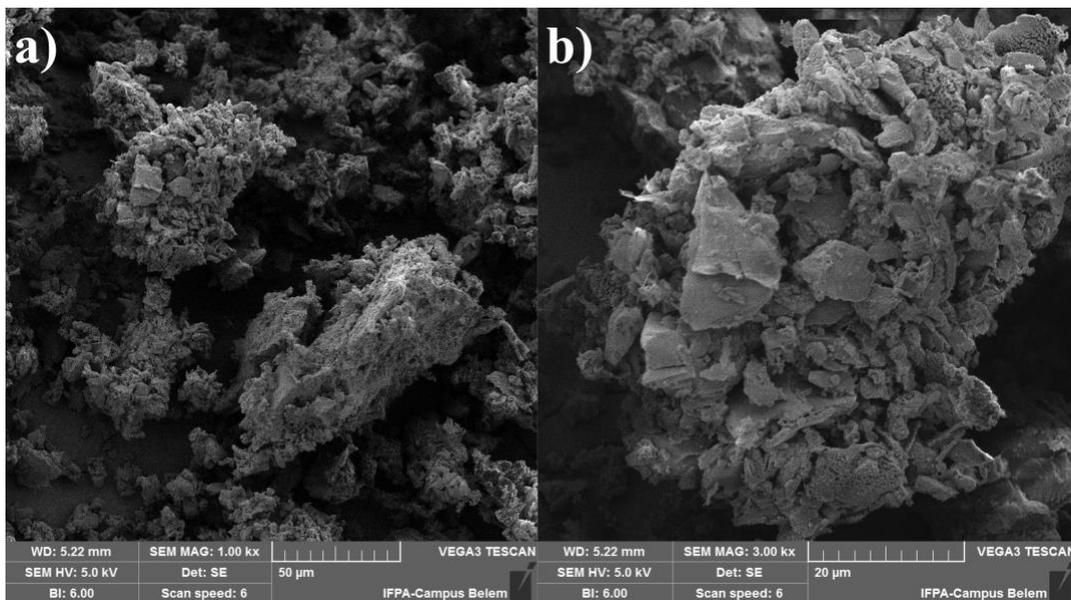
Para a leitura e quantificação foi utilizado a metodologia proposta por Issa, et al. (2008). Foram adicionados 2,0 mL da alíquota e adicionado soluções de ferrocianeto de potássio ($K_4[Fe(CN)_6]$) 0,01 mol/L e cloreto de ferro III ($FeCl_3$) 0,01 mol/L, formando um complexo de coloração azul (azul da Prússia).

Resultados e Discussão

MEV

As leituras morfológicas do g-C₃N₄, apresentadas na figura 1 (a) até a figura 1 (d), apresentam uma estrutura em camadas empilhadas umas sobre as outras nas amplitudes de imagem de 50µm, 20µm e 2µm. A figuras 1 (e) e (f) apresentam a forma do KNbO₃ e KNbO₃/g-C₃N₄ respectivamente em morfologia cúbica, que se manteve na heterojunção do KNbO₃/g-C₃N₄, entretanto em grande maioria capsuladas o que pode influenciar no desempenho como catalisador.

Figura 1: a) g-C₃N₄ em amplitudes de 50µm b) g-C₃N₄ em amplitudes de 20µm c;d) g-C₃N₄ em amplitudes de 2µm e) KNbO₃ f) Heterojunção de KNbO₃



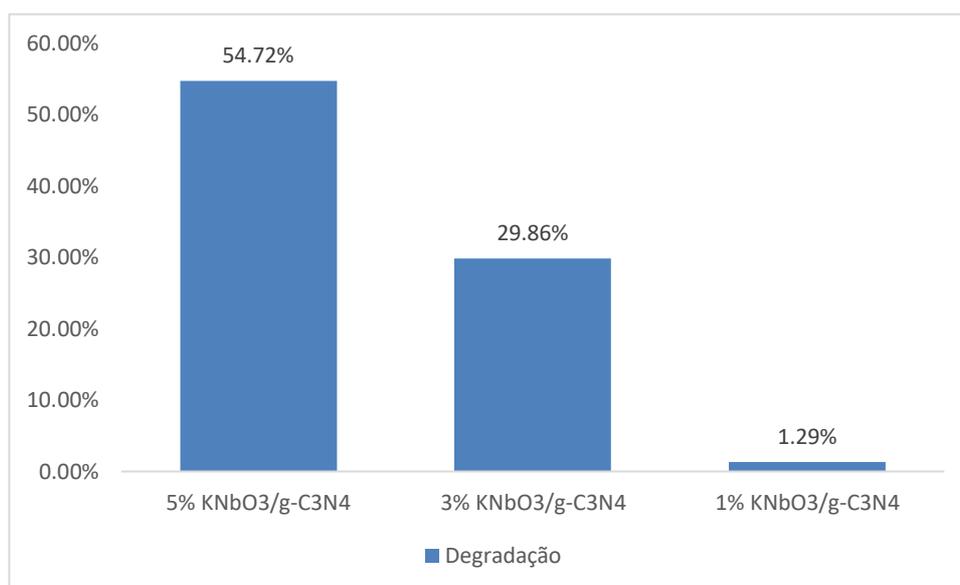
Fonte: Os autores, 2024

Ensaio Fotocatalítico

Os gráficos 1, 2 e 3 apresentam os resultados para a degradação do paracetamol em porcentagem para os catalisadores $g\text{-C}_3\text{N}_4$, KNbO_3 e a heterojunção realizada com diferentes quantidades mássicas de KNbO_3 (1; 3 e 5mg) para 1g de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Destacaram-se apenas o 5% e o 3% na heterojunções, sendo o de 1% apresentando resultado muito baixo de degradação.

Entre os catalisadores isolados e a heterojunção, observou-se uma melhor taxa de degradação para a síntese de 5% $\text{KNbO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$, na qual a sua eficácia se dá pela capacidade que o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e o KNbO_3 de produzirem pares de elétrons e poros, em que a banda condutora do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ passa para banda condutora do KNbO_3 , aumentando a presença de elétrons na área de contato para formação de radicais livres. O 3% $\text{KNbO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ também apresentou um resultado interessante com uma diferença de aproximadamente 32%, do primeiro catalisador. Nesse contexto, o aumento de concentração de KNbO_3 se apresentou como benéfico para a degradação do fármaco.

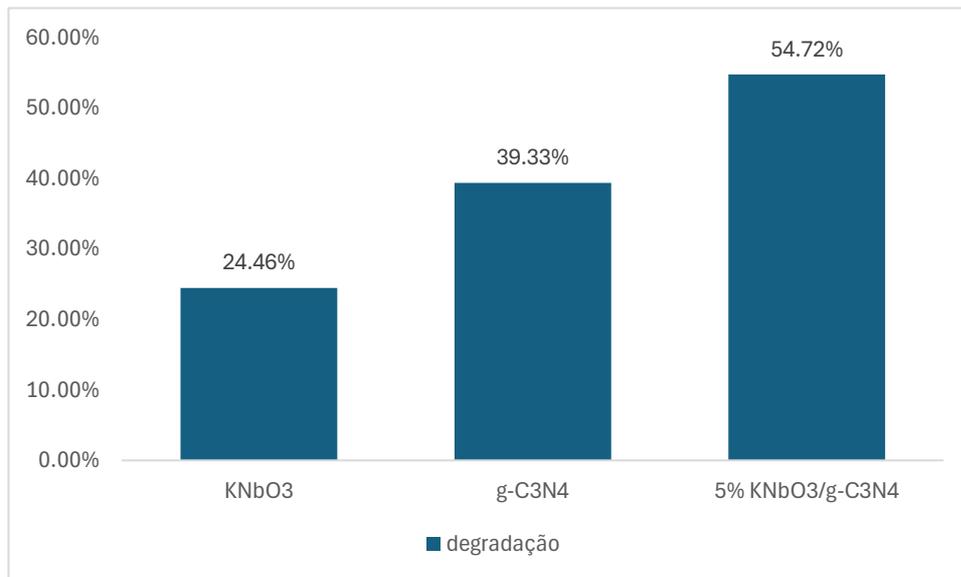
Gráfico 1: Taxas de degradação com os compostos 5%; 3%; 1% de $\text{KNbO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$



Fonte: Os autores, 2024

Também é possível observar que o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ apresentou um melhor desempenho fotocatalítico isolados, isso se deve pelo KNbO_3 apresentar uma melhor eficiência fotocatalítica na região ultravioleta do espectro. Se percebe através do gráfico 2 a eficiência melhorada fotocatalítica da heterojunção, onde se obteve uma maior degradação quando comparado ao ensaio realizado no 5% $\text{KNbO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Gráfico 2: Taxa de degradação do fármaco entre os catalisadores

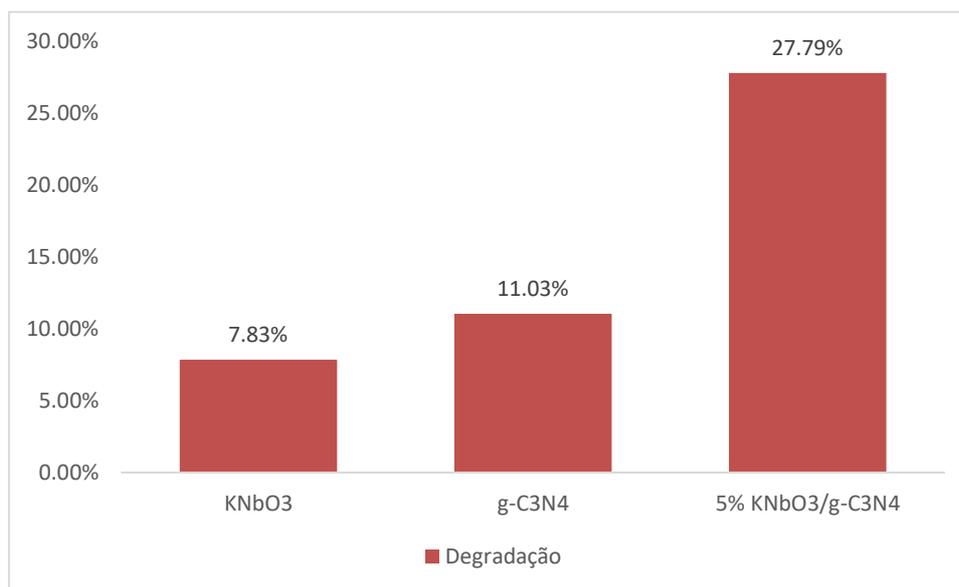


Fonte: Os autores, 2024

Vale ressaltar que a formação do azul da Prússia produz o N-acetil-p-benzo-quinona imina que pode ter influenciado na intensidade colorimétrica do complexo reagindo com o meio.

Vale ressaltar as taxas de adsorção do material com ausência de luz no fotoreator (gráfico 3).

Gráfico 3: Taxas de adsorção



Fonte: Os autores, 2024

O objetivo do estudo da adsorção é revelar se o fármaco apresenta algum resultado favorável na degradação. Para essa análise, primeiramente, houve um teste de comportamento na presença de luz e a ausência do catalisador e outro com a presença do catalisador e a falta de

luz no ambiente. Os ensaios com somente a luz mostraram a permanência do fármaco no meio, em contrapartida, quando adicionado o catalisador com a máxima ausência de luz houve uma baixa taxa de remoção do paracetamol no meio, como mostra o gráfico 3, em que, novamente, destaca-se a heterojunção de 5% do óxido de niobato de potássio com nitreto de carbono grafite.

Conclusões

Com a realização dos ensaios contendo os catalisadores junto ao paracetamol, pode-se observar a uma taxa de degradação superior a 50%, o que mostra a eficiência dos catalisadores com o fármaco sem mudança de pH ou temperatura antes dos procedimentos fotodegradantes, Além do método de análise colorimétrica do fármaco apresentar resultados visíveis e favoráveis para análise da concentração no meio.

O g-C₃N₄ apresenta certa aplicabilidade na remoção do fármaco quando isolado e se tornar uma melhor escolha comparado com os perovskitas de nióbio por diversos fatores como preparo de síntese, reação catalítica no espectro visível e sua taxa de bandgap de 2,7. Entretanto, o nitreto carbono grafite apresenta certas desvantagens que podem ser solucionados por meio da heterojunção com outros materiais, principalmente, catalisadores metálicos como no caso do KNbO₃.

A heterojunção mostrou uma ótima maneira de melhorar a eficácia dos catalisadores, uma vez que os resultados mostraram favoráveis conforme a adição de óxidos de nióbio junto com o g-C₃N₄. Se espera continuar os estudos e realizar novos ensaios em busca de melhorar o catalisador sintetizado e garantir que além da eficiência, o mesmo possa ser reutilizado para demais reações, além da utilização de demais fins.

Agradecimentos

Agradecemos primeiramente à Deus e ao laboratório do grupo de pesquisa em química (LABPEQ) do IFPA – Campus Belém.

Referências

FATTAHIMOUGHADDAM, H.; MAHVELATI-SHAMSABADI, T.; LEE, B.-K. Efficient photodegradation of rhodamine B and tetracycline over robust and green g-C₃N₄ nanostructures: Supramolecular design. **Journal of hazardous materials**, v. 403, n. 123703, p. 123703, 2021.

GARRIDO, R. M. **Extração e quantificação de paracetamol em fármacos**. FEMA: Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, 2012.

ISSA, M. M. et al. Novel atomic absorption spectrometric and rapid spectrophotometric methods for the quantitation of paracetamol in saliva: application to pharmacokinetic studies. **Indian journal of pharmaceutical sciences**, v. 70, n. 3, p. 344–350, 2008.

LEITE, B. M. **Adsorção de paracetamol e ácido acetilsalicílico em fibras de carbono ativadas e carvões ativados**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia: Química Universidade Estadual de Maringá, 2018.

MEDEIROS, T. P. V. **Nitretos de carbono: estudo de diferentes rotas sintéticas, obtenção de materiais heteroestruturados com nióbio, caracterização, aplicações fotocatalíticas e na produção de biodiesel**. Programa de PósGraduação : Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.



63º Congresso Brasileiro de Química
05 a 08 de novembro de 2024
Salvador - BA

PRAXEDES, F. R. **Niobatos de sódio e potássio obtidos pelo método de spray pirólise: caracterização e atividade fotocatalítica para a descoloração de soluções aquosas de corantes.** Unesp: Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, 2019.

SHI, W. et al. Enhancement of visible-light photocatalytic degradation performance over nitrogen-deficient g-C₃N₄/KNbO₃ heterojunction photocatalyst. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 95, p. 1476–1486, 7 fev. 2020.