



DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ROSUVASTATINA SOBRE CATALISADORES DE ZnO PREPARADOS POR DIFERENTES MÉTODOS: DESEMPENHO SOB RADIAÇÃO VISÍVEL

Natanael A. Hermes¹, Amise S. Pacheco¹, Marla A. Lansarin¹

¹ Laboratório de Reatores - LARET

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: {natan, amisesp, marla}@enq.ufrgs.br

Resumo: Este trabalho relata os primeiros resultados obtidos no âmbito de um projeto de pesquisa cujo objetivo é desenvolver um catalisador adequado para uso sob luz solar, a partir do óxido de zinco. Inicialmente foram avaliados catalisadores de ZnO preparados por diferentes métodos, determinando-se a fotoatividade natural dessas estruturas na região do visível, usando-se como molécula teste o fármaco rosuvastatina. Dentre as amostras obtidas em laboratório, a amostra A mostrou maior fotoatividade natural na região do visível, indicando ser mais promissora para uma modificação. Na sequência, foram testados, até o presente momento, dois métodos de dopagem, visando melhor o desempenho sob radiação visível. Contudo, as primeiras tentativas de modificação, através da dopagem com nitrogênio, não causaram melhora no desempenho dessa amostra. Na continuidade deste trabalho serão estudados novos métodos de modificação.

Palavras-chave: Fotocatálise; fármaco; rosuvastatina; ZnO; radiação visível

1. Introdução

O crescente consumo de fármacos por parte da população mundial traz consigo um sério problema ambiental: a contaminação da água. Estas espécies químicas estão presentes nos efluentes domésticos, uma vez que parte da quantidade ingerida não é metabolizada pelo organismo humano (HERNANDO *et al.*, 2007) e, além disso, são espécies refratárias ao tratamento convencional de efluentes.

Dentre estes fármacos encontram-se drogas usadas no controle do colesterol, as estatinas (atorvastatina, rosuvastatina, lovastatina, simvastatina), as quais são largamente prescritas (MIAO e METCALFE, 2003; RAZAVI *et al.*, 2011). Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), e em especial a fotocatalise, vêm sendo estudados como uma possível alternativa para evitar a contaminação ambiental pelas estatinas (PIECHA *et al.*, 2010).

Os semicondutores mais estudados em fotocatalise são o TiO₂ e o ZnO, devido à alta fotoatividade, estabilidade, facilidade de obtenção e baixa toxicidade. No entanto, possuem elevada energia de band-gap (3,2 eV), o que requer o uso de radiação na faixa do UV próximo (350< λ <400nm) que é mais energética que a radiação visível (400< λ <800nm). Isso se configura como um entrave para aplicações com radiação solar, uma vez que desta, menos de 5% encontra-se na faixa do UV próximo.

Por isso, esforços têm sido despendidos no intuito de modificar a estrutura destes semicondutores (principalmente do TiO₂) para maior absorção na região do visível. Algumas estratégias de modificação são a fotosensitização, dopagem com metais, dopagem com não metais e combinação com outros semicondutores de menor band-gap (CHATTERJEE e DASGUPTA, 2005; REHMAN *et al.*, 2009).

Este trabalho relata os primeiros resultados de um projeto de pesquisa cujo objetivo é desenvolver um catalisador adequado para uso sob luz solar, a partir do óxido de zinco. Inicialmente foram avaliados catalisadores de ZnO preparados por diferentes métodos, determinando-se a fotoatividade natural dessas estruturas na região do visível, usando-se como molécula teste o fármaco rosuvastatina. Na sequência foram testados, até o presente momento, dois métodos de dopagem.

2. Materiais e Métodos

Foram testados 4 catalisadores, listados na Tabela 1, sendo 3 preparados em laboratório e um comercial, usado para referência.

O catalisador A foi obtido através da precipitação ácida entre acetato de zinco e o ácido oxálico. Na preparação, 200 mL de uma solução de 63g/L de ácido oxálico em etanol, a 50°C, foi lentamente adicionada a 300mL de uma solução também alcoólica de acetato de zinco (36,6g/L; 60°C). A adição foi feita sob agitação

magnética, obtendo-se um precipitado denso. Este foi então seco a 80°C, por 20 horas, sendo após macerado ($d_p < 0,177\text{mm}$) e calcinado a 500°C por 2 horas (HARIHARAN, 2006).

Tabela 1. Lista dos catalisadores testados.

Catalisador	Referência
Comercial	MERCK A.G.
A	(HARIHARAN, 2006)
B	(PATIL <i>et al.</i> , 2010)
C	(CHEN <i>et al.</i> , 2008)

O catalisador B foi preparado a partir de reação em estado semi-sólido entre acetato de zinco e ácido oxálico. Na síntese, 2,195g de acetato de zinco, juntamente com 1,512g de ácido oxálico, foram misturados em um gral de cerâmica e macerados manualmente com um pistilo, até formação de uma pasta. Esta continuou a ser esmagada até formação de um pó seco. O material foi peneirado ($d_p < 0,177\text{mm}$) e calcinado a 600°C por 2 horas (PATIL *et al.*, 2010).

O catalisador C foi obtido através de precipitação alcalina entre nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) e carbonato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Uma solução 1,5M de nitrato de zinco foi lentamente adicionada a uma solução 2,25M de carbonato de amônio, sob agitação vigorosa. Após a formação de um precipitado, este foi lavado com água e etanol, de forma intercalada, por três vezes, sob filtração a vácuo. O material foi seco em estufa a 80°C, por 24 horas e então macerado ($d_p < 0,177\text{mm}$) e calcinado a 550°C por 2 horas (CHEN *et al.*, 2008).

O catalisador com melhor desempenho natural no visível foi submetido a métodos de dopagem com nitrogênio. Os métodos testados usam ureia como fonte de nitrogênio. Foram testados dois métodos de dopagem, um realizado em estado sólido e outro em solução aquosa. O método realizado em estado sólido (LU *et al.*, 2006) consiste em misturar uma amostra de ZnO com 10% de ureia e macerá-los durante 30 minutos. O pó obtido é então calcinado em mufla a 400°C, por 1h. O método realizado em solução aquosa (NOSAKA *et al.*, 2005) consiste em misturar certa quantidade de ZnO em uma solução aquosa de ureia 1M, agitando por 1h a 25°C. Após isso, a mistura é deixada em repouso no escuro durante 24h. A mistura é seca a 70°C, moída e calcinada em mufla a 400°C, por 1h. O pó obtido é lavado com água deionizada e seco a 70°C. Em ambos os métodos, o tamanho da partícula da amostra final foi reduzido para $d_p < 0,177\text{mm}$.

A caracterização das amostras de ZnO foi realizada através de análises de difração de raios X (D2 Phaser, Brucker) e determinação da área específica pelo método BET (BRUNAUER *et al.*, 1938), através de fisissorção de nitrogênio a -196°C (Tristar II 3020, Micrometrics).

Os testes de fotoatividade foram realizados em um aparato experimental específico para este fim, que consiste em um reator batelada sobre o qual é colocada a fonte de radiação, uma lâmpada de vapor de mercúrio (GE, 125W). Entre o reator e a lâmpada foi colocado um filtro para UV, de forma que $\lambda > 400\text{nm}$. Todo o aparato foi alocado em

uma caixa protetora. Para um ensaio de degradação, o reator (béquer, 400mL) era carregado com 120mL de uma solução aquosa de rosuvastatina (25ppm), mais 0,066g de catalisador (0,55g/L). Também foi feito uso de barra magnética para agitação, sensor de temperatura, borbulhador e cateter-seringa para coleta de amostra. Após tudo preparado, era ligada a lâmpada com o reator coberto por uma hora (período de escuro) para atingir o equilíbrio de adsorção e a estabilização da lâmpada. Após o período de escuro, o reator era descoberto, sendo dado início ao processo de degradação fotocatalítica. Aliquotas de 4mL eram coletadas em tempos pré-determinados, de forma que o volume reacional não diminuísse mais do que 10%. A temperatura no reator era mantida a 30°C em banho termostático e a radiação ($400 < \lambda < 1000\text{nm}$) era de 115W/m^2 , medida com um piranômetro (Kimo, SL-100). O pH inicial não era ajustado, sendo o mesmo da solução 25 ppm de rosuvastatina, em torno de 6,5.

Após coletadas, as alíquotas eram centrifugadas para separação do ZnO (3800rpm, 20 minutos). A concentração residual de rosuvastatina era medida em um espectrofotômetro UV-Visível (Varian, Cary 1E), no comprimento de onda de absorção máxima para este composto (241nm). Cada ensaio de atividade foi realizado em duplicata.

3. Resultados e Discussões

Os difratogramas referentes às análises de DRX são apresentados na Figura 1. Pode-se observar que as três amostras preparadas, assim como a comercial, apresentam todos os planos característicos do difratograma padrão da *zincite* (cód. 5203, AMCSDB database), indicando que as amostras são formadas por cristais de ZnO com configuração hexagonal.

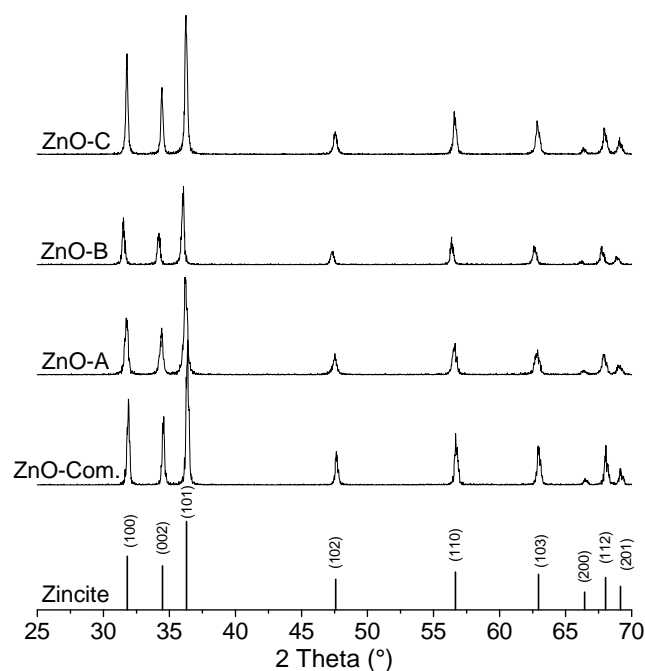


Figura 1. Difratogramas dos catalisadores.

A Tabela 2 apresenta os valores para o tamanho médio dos cristalitos, determinados através dos difratogramas, usando a largura à meia altura do pico referente ao plano (101) e a equação de Debye-Scherrer

(CHEN *et al.*, 2008). Também são apresentados os valores de área específica, determinados pelo método BET. Os valores serão avaliados na discussão dos resultados de fotoatividade.

Tabela 2. Tamanhos médios de cristal reticular e valores de área específica dos catalisadores.

Catalisador	D_{DRX} (nm)	Área específica (m^2/g)
Comercial	33	n. d.
A	28	27,4
B	43	36,4
C	39	9,4

Os resultados de fotoatividade das amostras através de ensaios de degradação fotocatalítica da rosuvastatina são apresentados na Figura 2. A concentração inicial de rosuvastatina, em todos os experimentos, foi de 25ppm, estabelecida devido à baixa solubilidade do fármaco e adequação à faixa de leitura no espectrofotômetro. O valor de concentração de catalisador (0,55g/L) foi baseado em trabalho realizado anteriormente, neste mesmo laboratório (ESPÍNDOLA, 2010). O erro experimental (desvio para o valor médio) máximo observado foi de 1,2%.

As curvas de degradação (Figura 2-a) mostram um melhor desempenho por parte do catalisador comercial e, dentre as amostras preparadas em laboratório, amostra A se destaca. Este resultado provavelmente tem estreita relação com os menores tamanhos dos cristais desses dois catalisadores, pois as amostras B e C, com maiores tamanhos de cristal apresentaram menor fotoatividade. Essa propriedade mostrou-se mais determinante na fotoatividade, uma vez que a amostra A possui área específica menor que a amostra B. No entanto, segundo Li e Haneda (2003), não existe uma influência sistemática da cristalinidade e área específica sobre a fotoatividade de catalisadores de ZnO quando obtidos por métodos diferenciados.

De qualquer modo, a amostra A apresentou maior fotoatividade natural no visível, indicando ser mais promissora para uma modificação visando maior absorção nessa faixa de radiação.

Plotando-se $\ln(C_0/C)$ x $k.t$ (Figura 2-b), pode-se verificar que a reação segue uma cinética de pseudoprimeira ordem, pois foi obtida uma reta que passa pela origem, com um coeficiente de ajuste maior que 0,98. A constante de velocidade (k) é obtida diretamente do valor da inclinação da reta. Os valores de k obtidos são consideravelmente menores que para reações usando radiação UV. Para referência, o valor de k usando ZnO comercial e radiação UV, nas mesmas condições destes experimentos, é $0,03\text{min}^{-1}$, cerca de dez vezes maior que usando-se radiação visível. Contudo, os resultados aqui apresentados têm como objetivo a seleção de uma amostra de ZnO que será modificada para maior rendimento no visível.

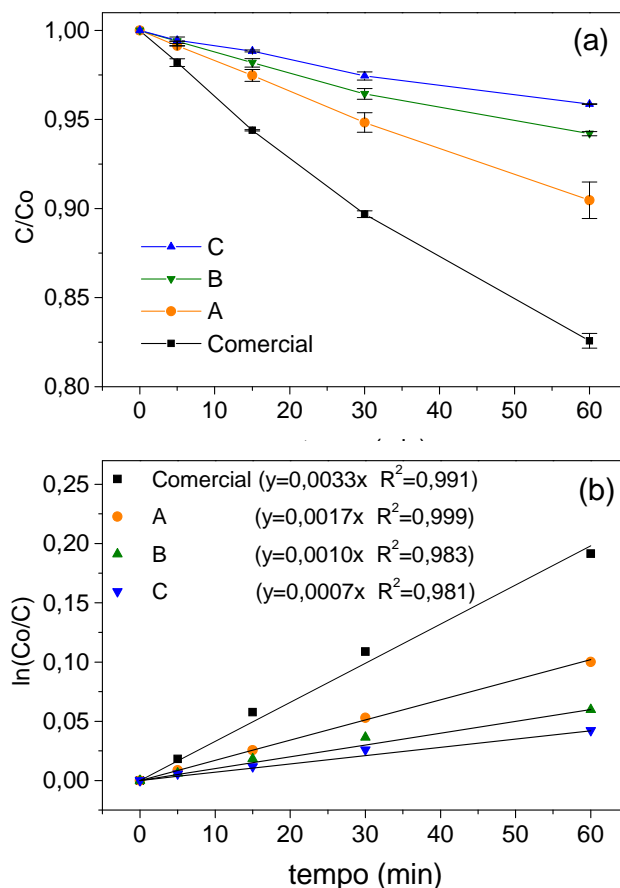


Figura 2. (a) Decaimento na concentração de rosuvastatina devido à degradação fotocatalítica; (b) Cinética de pseudoprimeira ordem para a degradação fotocatalítica de rosuvastatina. ($C_0 = 25\text{mg/L}$)

A Figura 3 apresenta os resultados da tentativa de modificação do catalisador A através da dopagem com nitrogênio. Nota-se que os dois métodos não levaram à melhora no desempenho fotocatalítico dessa amostra; pelo contrário, causaram uma diminuição na constante cinética. Contudo, a amostra modificada pelo método em fase sólida (Dop-1) apresentou desempenho um pouco superior ao da amostra modificada pelo método em solução aquosa (Dop-2).

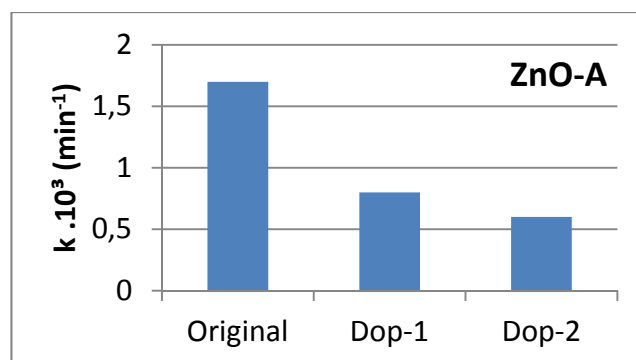


Figura 3. Desempenho dos catalisadores modificados.

4. Conclusão

Neste trabalho, foi avaliada a fotoatividade de catalisadores de ZnO preparados por diferentes métodos, visando uma futura modificação para maior absorção no espectro visível. Dentre as amostras obtidas em

laboratório, a amostra A mostrou maior fotoatividade natural na região do visível, indicando ser mais promissora para uma modificação. As primeiras tentativas de modificação, através da dopagem com nitrogênio, não causaram melhora no desempenho dessa amostra. Na continuidade desse trabalho serão estudados novos métodos de modificação.

5. Referências

- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- CHATTERJEE, D., DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 6, n. 2-3, p. 186-205, 2005.
- CHEN, C., LIU, P., LU, C. Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method. *Chemical Engineering Journal*, v. 144, n. 3, p. 509-513, 2008.
- ESPÍNDOLA, J. S. *Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 2010.
- HARIHARAN, C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited. *Applied Catalysis A: General*, v. 304, p. 55-61, 2006.
- HERNANDO, M., AGÜERA, A., FERNÁNDEZ-ALBA, A. LC-MS analysis and environmental risk of lipid regulators. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 387, n. 4, p. 1269-1285, 2007.
- LI, D., HANEDA, H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. *Chemosphere*, v. 51, n. 2, p. 129-137, 2003.
- LU, J., ZHANG, Q., WANG, J., SAITO, F., UCHIDA, M. Synthesis of N-Doped ZnO by grinding and subsequent heating ZnO-urea mixture. *Powder Technology*, v. 162, n. 1, p. 33-37, 2006.
- MIAO, X. S., METCALFE, C. D. Determination of cholesterol-lowering statin drugs in aqueous samples using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 998, n. 1-2, p. 133-141, 2003.
- NOSAKA, Y., MATSUSHITA, M., NISHINO, J., NOSAKA, A. Y. Nitrogen-doped titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 6, n. 2, p. 143, 2005.
- PATIL, A. B., PATIL, K. R., PARDESHI, S. K. Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO. *Journal of Hazardous Materials*, v. 183, n. 1-3, p. 315-323, 2010.
- PIECHA, M., SARAHA, M., TREBSE, P. Photocatalytic degradation of cholesterol-lowering statin drugs by TiO₂-based catalyst. Kinetics, analytical studies and toxicity evaluation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 213, n. 1, p. 61-69, 2010.
- RAZAVI, B., SONG, W., SANTOKE, H., COOPER, W. J. Treatment of statin compounds by advanced oxidation processes: Kinetic considerations and destruction mechanisms. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 80, n. 3, p. 453-461, 2011.
- REHMAN, S., ULLAH, R., BUTT, A. M., GOHAR, N. D. Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 2-3, p. 560-569, 2009.