

Fotodegradação de dipirona por catálise heterogênea empregando TiO₂/UV

Photodegradation of dipyrone by heterogeneous catalysis using TiO₂/UV

Fotodegradación de dipirona por catálisis heterogénea usando TiO₂/UV

Recebido: 10/09/2019 | Revisado: 17/09/2019 | Aceito: 18/09/2019 | Publicado: 04/10/2019

Sávia Del Vale Terra

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1759-4792>

Universidade Federal de Itajubá, Brasil

saviadelvale_terra@hotmail.com

Bianca Veloso Goulart

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3496-3465>

Universidade Estadual de Campinas, Brasil

biancaveloso93@hotmail.com

Patrícia Maralyne Lopes Lisboa Fagundes

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9990-375X>

Universidade Federal de Itajubá, Brasil

patriciamaralyne@gmail.com

Denis Henrique Silva Nadaleti

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0104-2352>

Universidade Federal de Lavras, Brasil

denishenriquesilva@yahoo.com.br

Márcia Matiko Kondo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8782-6056>

Universidade Federal de Itajubá, Brasil

mmkondo@unifei.edu.br

Resumo

As estações de tratamento de esgoto (ETE) e estações de tratamento de água (ETA) visam à retirada da carga orgânica. A remoção de outros tipos de compostos, tais como os contaminantes emergentes que se encontram em concentrações traço (da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}), ainda é deficitária. Com isso, novas alternativas de tratamentos estão sendo investigadas e, portanto, o trabalho proposto teve por objetivo, avaliar a remoção da dipirona sódica em meio aquoso, através do processo de fotocatalise heterogênea, utilizando dióxido de titânio

(TiO₂) como semicondutor, empregando radiação ultravioleta artificial e/ou solar, com acompanhamento por meio de espectroscopia UV-Visível. O estudo da degradação foi realizado em duas matrizes (água ultrapura e água de rio) e para o monitoramento da degradação da dipirona sódica utilizou-se o espectrômetro UV-Visível em comprimento de onda de 258 nm. Os resultados indicaram que foi possível remover em 80% a dipirona sódica (20 mg L⁻¹), após o período de 60 minutos, empregando 75 mg L⁻¹ de TiO₂, sob aeração constante e irradiação UV artificial. O emprego de radiação UV solar também se mostrou eficiente, removendo cerca de 70% do fármaco após 60 minutos de tratamento. Ao se empregar a água de rio nos estudos, observou-se a remoção de 80% e 54% da dipirona usando UV artificial e solar, respectivamente. A análise de carbono orgânico total (COT) mostrou que aproximadamente 30% da dipirona sódica foi mineralizado no mesmo intervalo de tempo (60 min). Como não houve a mineralização total do composto inicial, supõem-se que parte da dipirona tenha gerado subprodutos, os quais não foram o alvo de estudo neste trabalho.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes; dipirona sódica; processos oxidativos avançados; radiação UV.

Abstract

The main goal of the water and wastewater treatment plants is to remove the organic load. The removal of other types of compounds, such as the emerging contaminants, usually found in trace order concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$ to ng L^{-1}) is not efficient. Thus, new treatment alternatives are being investigated and, therefore, the proposed work aimed to evaluate the removal of sodium dipyrone in aqueous medium, through the heterogeneous photocatalysis process, using titanium dioxide (TiO₂) as a semiconductor, employing radiation. artificial and / or solar ultraviolet, monitored by UV-Visible spectroscopy. The degradation study was performed using two different water sources (ultrapure and river water). The sodium dipyrone concentration was monitored using UV-Visible spectrometer at 258 nm of wavelength. The results indicated that using 75 mg L⁻¹ TiO₂/UV process, 80% of the sodium dipyrone (20 mg L⁻¹) was removed after 60 minutes of irradiation. The TiO₂/solar UV radiation was also efficient, removing 70% of the drug after 60 minutes of treatment. By using river water as the contaminated medium, 80% and 54% of dipyrone was removed using artificial and solar UV, respectively. Total organic carbon (TOC) analysis showed that approximately 30% of sodium dipyrone was mineralized in the same time period (60 min). The total mineralization of dipyrone was not observed probably due to the generation of degradation, which were not the main objective of study in the present work.

Keywords: Emerging contaminants; sodium dipyrone; advanced oxidative processes; Uv radiation.

Resumen

Las plantas de tratamiento de aguas residuales y las plantas de tratamiento de agua tienen como objetivo eliminar la carga orgánica. La eliminación de otros tipos de compuestos, como los contaminantes emergentes que se encuentran en concentraciones traza (del orden de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}), todavía es deficiente. Por lo tanto, se están investigando nuevas alternativas de tratamiento y, por lo tanto, el trabajo propuesto tuvo como objetivo evaluar la eliminación de la dipirona de sodio en medio acuoso, a través del proceso heterogéneo de fotocatalisis, utilizando dióxido de titanio (TiO_2) como semiconductor, empleando radiación ultravioleta artificial y / o solar, monitoreada por espectroscopía UV-Visible. El estudio de degradación se realizó en dos matrices (agua ultrapura y agua de río) y para controlar la degradación de la dipirona de sodio se utilizó el espectrómetro UV-Visible a una longitud de onda de 258 nm. Los resultados indicaron que era posible eliminar el 80% de dipirona de sodio (20 mg L^{-1}) después de 60 minutos usando $75 \text{ mg L}^{-1} \text{ TiO}_2$ bajo aireación constante e irradiación UV artificial. El uso de radiación solar UV también fue eficiente, eliminando aproximadamente el 70% de la droga después de 60 minutos de tratamiento. Mediante el uso de agua de río en los estudios, se observó un 80% y 54% de eliminación de dipirona usando UV artificial y solar, respectivamente. El análisis de carbono orgánico total (COT) mostró que aproximadamente el 30% de la dipirona de sodio se mineralizó en el mismo período de tiempo (60 min). Como no hubo mineralización total del compuesto inicial, se supone que parte de la dipirona generó subproductos, que no fueron objeto de estudio en este trabajo.

Palabras clave: Contaminantes emergentes; dipirona de sodio; procesos oxidativos avanzados; radiación UV.

1. Introdução

O cenário de saneamento básico brasileiro é preocupante, visto que, dados levantados pelo Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) em 2015, mostraram que cerca de 83% da população brasileira é abastecida com águas tratadas (Trata Brasil, 2015). Entretanto, os tratamentos realizados nas estações de tratamento de água (ETA) e nas estações de tratamento de esgoto (ETE) visam à remoção da carga orgânica, sendo deficitários, por exemplo, na remoção de contaminantes emergentes (Grosseli, 2016).

Os contaminantes emergentes ganharam destaque em meados da década passada e vem sendo estudados por inúmeros pesquisadores a nível mundial, devido a seus possíveis danos à saúde humana, assim como ao ecossistema (água, ar, solo) (Montagner; Vidal; Acayaba, 2017). Um contaminante emergente é conceituado como qualquer substância química componente de medicamentos (prescritos ou não), produtos de higiene pessoal, aditivos químicos, produtos agrícolas, dentre outros, que de alguma forma possam ocasionar problemas ao meio ambiente ao ser humano, além de, não estar inclusos na legislação (USGS, 2018).

Estudos recentes mais concentrados nos Estados Unidos, Europa e Canadá, retratam que os anti-inflamatórios não-esteróides (AINEs) são um dos grupos de fármacos encontrados em maior intensidade em águas de rio, águas residuais e até mesmo em água potável (Farré *et al.*; 2008). Dentre os AINEs destacam-se a dipirona, ibuprofeno, paracetamol, diclofenaco e o naproxeno, sendo estes indicados contra diversos sintomas de dores e geralmente não necessitam de prescrição médica para aquisição (Rosado, 2014).

Dentre os fármacos considerados contaminantes emergentes, a dipirona tem sido abordado por diversos autores, no que diz respeito à ecotoxicidade e seus efeitos à saúde humana (Boix *et al.*, 2016). Em 1940 este medicamento foi proibido nos Estados Unidos e no Reino Unido em decorrência de relatos sobre efeitos de agranulocitose e sua toxicidade, como também pelo seu suposto papel em deprimir a medula óssea, tendo como consequência uma anemia aplástica, e até hoje seu uso é proibido.

Segundo Dezotti e Bila (2003), 60% da dipirona ingerida é excretado na urina, nas formas metabolizadas e hidrolisadas. Os tratamentos utilizados nas ETEs e ETAs, não são suficientes para remoção de tais compostos, podendo colocar em risco o meio ambiente e a saúde humana. Assim sendo, tratamentos alternativos estão sendo bastante estudados, como por exemplo, os processos oxidativos avançados (POA), que se baseiam na geração de radicais hidroxilas ($\text{HO}\bullet$) que fazem oxidação química (Braz *et al.*, 2014; Kondo *et al.*, 2010).

A fotocatalise heterogênea é um tipo de POA que vem apresentando resultados satisfatórios na oxidação de substâncias químicas, principalmente se tratando de fármacos. O funcionamento deste processo começa através da ativação de um semicondutor, com destaque para o dióxido de titânio (TiO_2), utilizando radiação ultravioleta (UV), em que ocorre a formação de uma lacuna (h^+), devido a excitação de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), resultando na formação de radicais hidroxilas ($\text{HO}\bullet$) (Giri e Golder, 2014; Candido *et al.*; 2016; Fioreze; Santos; Schmachtenberg, 2014; Melo *et al.* 2008; Nogueira; Jardim, 1997; Kondo; Jardim, 1991; Deng e Zhao, 2015).

Diante ao exposto objetivou-se com o trabalho avaliar a remoção da dipirona sódica em meio aquoso, através do processo de fotocatalise heterogênea, utilizando dióxido de titânio (TiO₂) como semicondutor, empregando radiação ultravioleta artificial e/ou solar, com acompanhamento por meio de espectroscopia UV-Visível.

2. Metodologia

2.1 Validação de método analítico

2.1.1 Curva analítica

Para a construção da curva analítica, a partir da solução estoque de dipirona (99,75%) (500 mg L⁻¹ a pH 8,5) foram preparadas concentrações de 0,5; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0; 24,0 e 30,0 mg L⁻¹, todas em triplicata. A leitura de absorbância destas soluções foi realizada no λ de 258 nm em um espectrômetro UV/vis (Agilent, Cary 50).

Foi obtida também uma curva analítica empregando-se a água do Rio Sapucaí (Itajubá – MG) no lugar da água ultrapura, com intuito de verificar o efeito da mudança de matriz.

2.1.2 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

A determinação de LD e LQ foi realizada por meio da leitura de 10 brancos no espectrômetro UV-Visível e também com base nos parâmetros fornecidos pela curva analítica. O LD e o LQ foram obtidos por meio das equações 1 e 2 respectivamente (Ribani *et al.*; 2004). A análise estatística dos dados foi realizada através do software OriginPro 7.0.

$$LD = 3,3x \frac{s}{S} \quad (1)$$

$$LQ = 10x \frac{s}{S} \quad (2)$$

Onde s é o desvio padrão das medidas de absorbâncias realizadas dos 10 brancos e S é o coeficiente angular obtido por meio da equação da reta da curva analítica.

2.2 Degradação da dipirona sódica empregando TiO₂/O₂/UV artificial

O estudo da degradação da dipirona sódica foi realizado em um reator de dupla jaqueta (borossilicato) com 1,5 cm de espessura e 27 cm de altura. Uma lâmpada a vapor de mercúrio (GE Iluminação do Brasil Comércio de lâmpadas LTDA) de 125 W de potência e comprimento de onda máximo de 365 nm foi inserida no interior do reator (Kondo e Jardim,

1991). O reator foi então introduzido em um recipiente de vidro contendo 1 L de solução da dipirona sódica de concentração de 20 mg L⁻¹ pH de 8,5.

Antes do início da degradação da dipirona sódica, a lâmpada foi mantida acesa por cerca de 5 minutos para completa estabilização. A solução foi irradiada durante 1 hora, sob agitação constante de 600 rpm (Agitador - Modelo NI 1108 – Nova Instrumentos), temperatura ambiente e aeração (Aerador - VigoAr 60) (60 mL min⁻¹). Alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-estabelecidos (0, 15, 30, 45 e 60 minutos), e em seguida foram filtradas utilizando-se de uma membrana de misturas de ésteres (0,45 µm de porosidade) e posteriormente foram analisadas por espectroscopia UV-Visível. Esse processo foi otimizado empregando 1, 25, 50, 75 e 100 mg L⁻¹ de TiO₂ (Degussa, P25). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

2.3 Degradação da dipirona sódica por meio de fotocatalise heterogênea – TiO₂/O₂/UV solar

Após a otimização do processo empregando radiação UV artificial, estudou-se o processo de fotocatalise heterogênea em presença de radiação UV solar.

Adicionou-se 1 L de solução da dipirona sódica recém-preparada com concentração de 20 mg L⁻¹ a um recipiente de plástico.

O experimento foi realizado no período de 11:00 h às 14:00 h, sob condições de céu claro. Para a quantificação da radiação acumulada no processo de degradação, utilizou-se de um radiômetro (Modelo MPA 2100 – Solar Light) com sensor na região do UVA (320 a 400 nm). Alíquotas foram retiradas durante o período de 60 minutos em intervalos de 15 minutos e posteriormente analisadas por meio de espectroscopia UV-Visível. O estudo foi realizado em triplicata.

2.4 Estudo de controle

Foram realizados também estudos controle empregando separadamente cada item do processo, com intuito de avaliar a eficiência dos parâmetros utilizados no processo de fotodegradação, ou seja, aeração, TiO₂, radiação UV artificial e radiação UV solar.

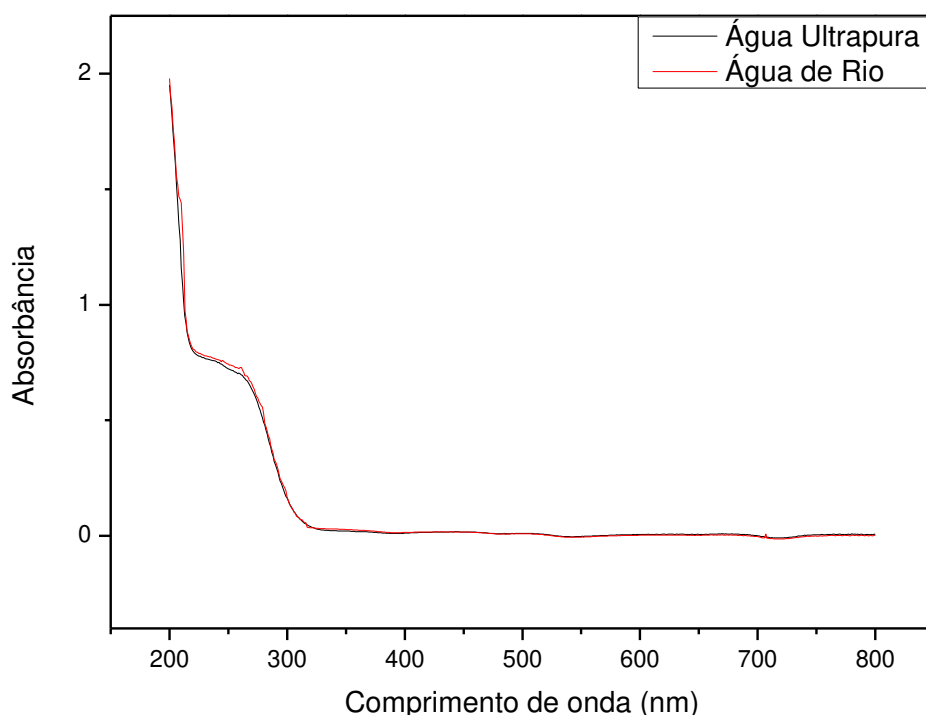
3. Resultados e discussão

3.1 Validação de método

Comparando-se os espectros de absorção da dipirona sódica referente a uma solução preparada de 30 mg L⁻¹ (Figura 1), em água ultrapura e em água de rio, nota-se que a

diferença na absorção da dipirona sódica foi menor que 3%. O comprimento de onda de máxima absorção foi em 258 nm, corroborando com os dados fornecidos pela Anvisa (2010). Desta forma, este foi o comprimento de onda utilizado nas análises.

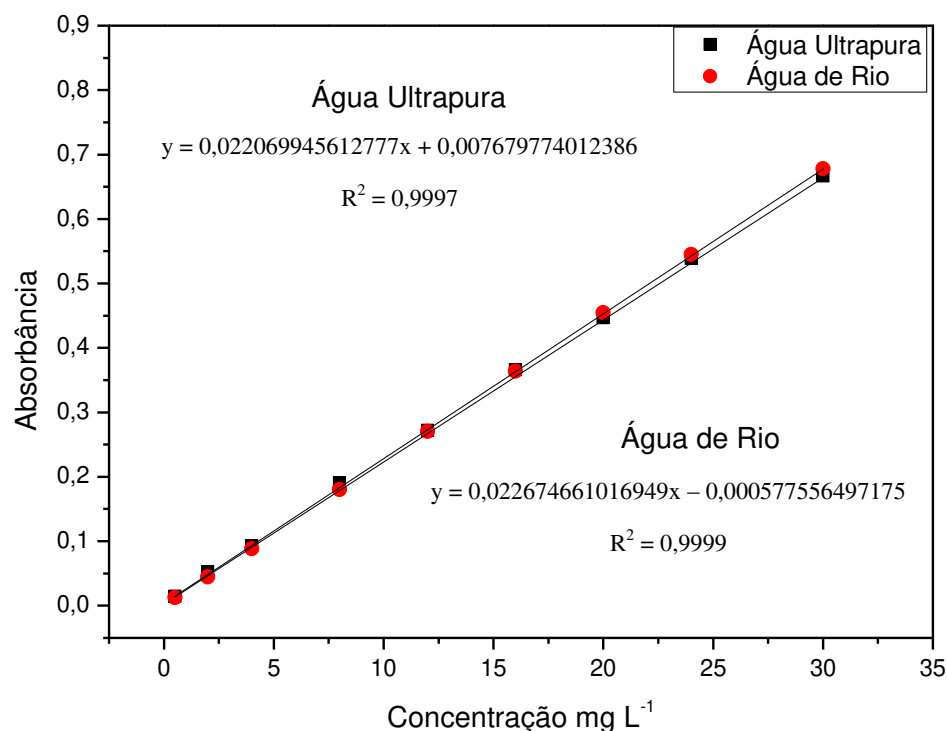
Figura 1 - Espectro de absorção da solução de 30 mg L⁻¹ da dipirona sódica em pH 8,5 nas matrizes aquosas de água ultrapura e água de rio



3.2 Curva analítica

Após realização da análise de várias soluções da dipirona sódica em diferentes concentrações, em matrizes aquosas de água ultrapura e água de rio, foi possível comparar as curvas analíticas através de suas respectivas equações da reta e coeficientes de correlação linear (R^2), expressos na Figura 2.

Figura 2 – Curvas analíticas e suas respectivas equações da reta e coeficientes de correlação linear (R^2) para as matrizes aquosas de água de ultrapura e água de rio



Nota-se que não houve diferença significativa entre elas, isso pode ser verificado por meio dos valores de coeficiente angular (declividade da reta) obtidos nos dois casos, em que a diferença entre eles é de 2,7%, o que é pouco significativo e, portanto, no decorrer das análises utilizou-se a curva analítica feita em matriz aquosa de água ultrapura. O método validado mostrou-se linear e segundo Brito e colaboradores (2003), em uma curva analítica a resposta y deve estar correlacionada linearmente com suas respectivas concentrações e um coeficiente de correlação linear na faixa de $0,91 < r < 0,99$ é considerado uma alta correlação.

3.3 Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)

Os limites de detecção e quantificação são definidos como sendo a menor concentração de analito que pode ser detectada, mas não quantificada e a menor concentração do mesmo que pode ser quantificada, respectivamente (Brito *et al.*; 2003). Após a leitura de 10 brancos no espectrômetro UV-Visível, foi possível a realização do cálculo de LD e LQ.

Os valores obtidos de LD e LQ foram $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente, sendo considerados baixos e satisfatórios. Os estudos realizados de degradação do dipirona pelo

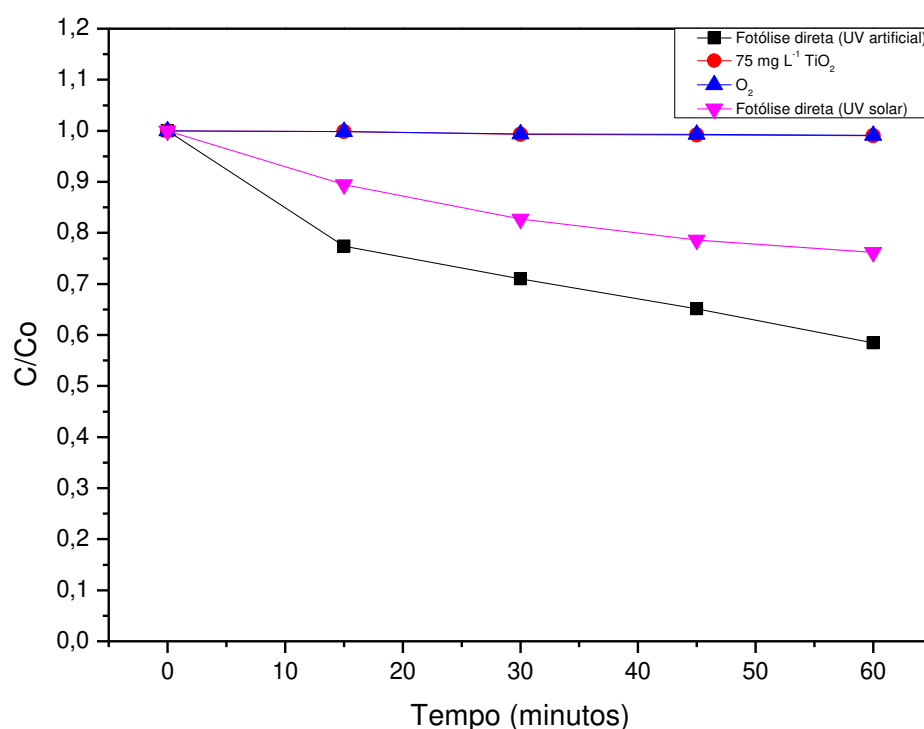
processo de fotocatalise heterogênea levam em consideração o LQ encontrado como sendo a menor concentração determinável com precisão e exatidão. Diante disso, considera-se que quando o LQ for atingido, cerca de 95% do fármaco foi completamente degradado, partindo de uma concentração inicial de 20 mg L^{-1} (Anvisa, 2003).

3.4 Estudo de Controle

A Figura 3 apresenta os resultados para os estudos de possível remoção da dipirona sódica empregando TiO_2 , radiação UV (artificial ou solar) e aeração isoladamente.

O emprego isolado de TiO_2 não apresentou eficiência na remoção da dipirona sódica em água. Os resultados indicam que após uma hora de exposição, não houve adsorção da dipirona na superfície do semicondutor TiO_2 , sendo que a degradação da dipirona sódica foi inferior a 1%.

Figura 3 - Comparação da degradação da dipirona sódica 20 mg L^{-1} em pH 8,5 nos estudos de controle



O mesmo foi observado para o uso isolado da aeração, sendo a degradação da dipirona sódica inferior a 1% no período de 1 h. Esse é um indício de que empregando-se isoladamente o aerador, não ocorre transferência de fase da dipirona da água para a atmosfera.

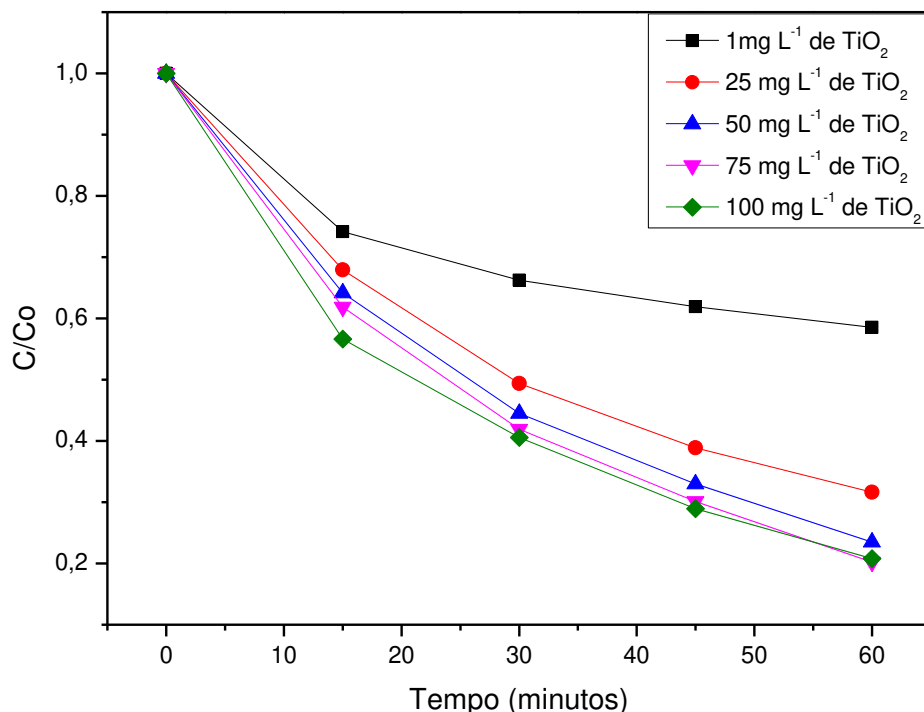
Entretanto, no processo de fotólise direta empregando somente UV artificial ($18,95 \text{ J cm}^{-2}$), observou-se uma degradação de cerca de 40% e no caso de UV solar ($14,3 \text{ J cm}^{-2}$), 24% do composto foi removido.

A fotólise direta empregando tanto UV artificial, quanto UV solar pode ser decorrente de que a maioria dos princípios ativos de fármacos, como a dipirona sódica, apresentam máximos de absorção de radiação na região do ultravioleta do espectro eletromagnético. Sendo muito energética esta radiação, ela pode propiciar uma clivagem das ligações químicas e conseqüentemente acarretar na degradação do fármaco (Rocha, *et al.*; 2011).

3.5 Otimização usando semicondutor TiO_2 e radiação UV artificial

Os resultados obtidos por meio do processo de fotocatalise heterogênea na remoção da dipirona sódica, empregando diferentes concentrações do semicondutor TiO_2 (1, 25, 50, 75 e 100 mg L^{-1}), estão expressos na Figura 4.

Figura 4 - Comparação da remoção da dipirona sódica 20 mg L^{-1} empregando várias concentrações de TiO_2 em pH 8,5 e radiação UV artificial



Com base nos resultados obtidos, observa-se que o sistema $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$ artificial empregado, apresentou eficiência na remoção da dipirona sódica nas condições de estudo. Sendo que as concentrações de 75 mg L^{-1} e de 100 mg L^{-1} do semicondutor TiO_2 foram as

mais eficientes, apresentando uma remoção de aproximadamente 80% do fármaco após o período de 60 minutos de irradiação. Já para as outras concentrações do semicondutor, 1 mg L⁻¹, 25 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹ foi observado uma remoção de aproximadamente 40%, 68% e 76% respectivamente. A remoção de 40% observada empregando-se 1 mg L⁻¹ de TiO₂ pode ter sido acarretada por maior influência da irradiação por UV artificial do que pelo sistema TiO₂/O₂/UV propriamente dito, pois como observado no item 3.4 a dipirona sódica sofre fotólise direta e a mesma porcentagem de degradação do fármaco foi obtida em ambos os casos.

A maior remoção da dipirona sódica através do emprego de massas maiores de TiO₂ é referente a uma maior geração de radicais hidroxilas, que por sua vez, reagem com as moléculas da dipirona promovendo a sua oxidação e conseqüentemente a sua remoção. Isso ocorre devido à presença de uma maior área superficial, o que conseqüentemente aumenta os sítios ativos do semicondutor (Kaneco *et al.*; 2014). Entretanto, a taxa de oxidação varia de acordo com a concentração do contaminante orgânico, inicialmente ela aumenta com o aumento da concentração do substrato (TiO₂), mas quando um valor crítico é alcançado essa taxa de oxidação passa a não ser mais alterado (Teixeira e Jardim, 2004). Neste presente trabalho nota-se que a concentração ótima de catalisador a ser utilizada foi de 75 mg L⁻¹ de TiO₂.

Giri e Golder (2014) realizaram estudos de fotocatalise heterogênea em dipirona sódica, partindo-se de uma solução de 50 mg L⁻¹ da dipirona e de uma concentração de 1 g L⁻¹ do semicondutor TiO₂ (99% rutilo), com incidência de radiação UV artificial. Como resultado, obtiveram uma degradação de 71%, após um período de 45 minutos. Nota-se que o catalisador foi utilizado em uma concentração mais alta (1g L⁻¹) e o atual trabalho indica que é possível fazer uma degradação eficiente da dipirona sódica usando concentrações menores do catalisador TiO₂ (75 mg L⁻¹), o que se trata de uma inovação nas pesquisas referentes a esse fármaco e também reduzindo o custo do processo.

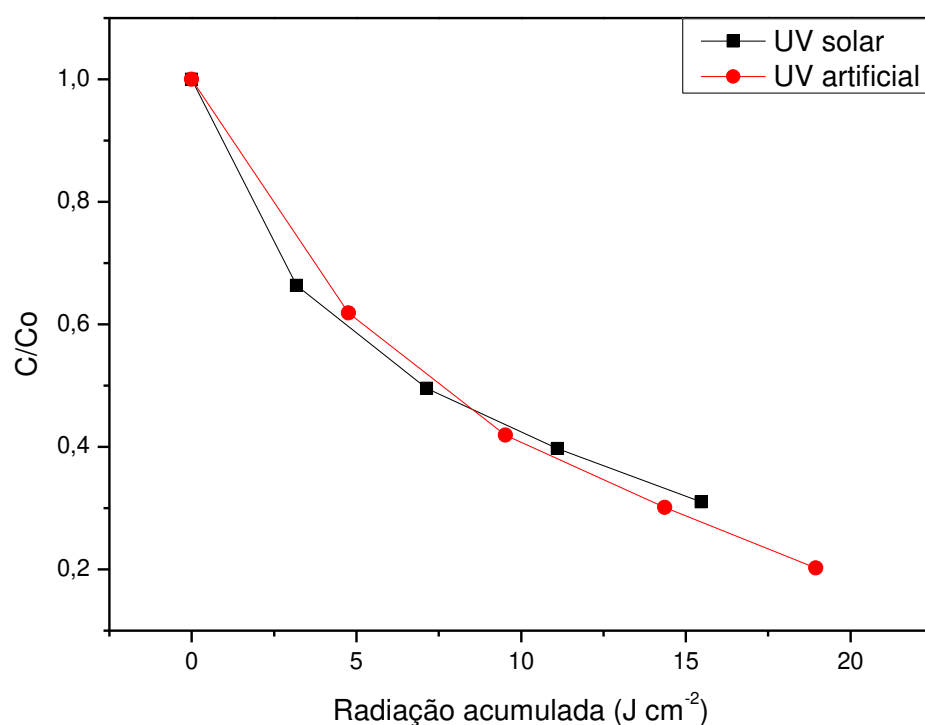
3.6 Comparação da eficiência de degradação da dipirona sódica empregando radiação UV artificial e solar

O processo empregando radiação UV artificial apresentou remoção de cerca de 80% após o período de 60 minutos. Já para o processo empregando radiação UV solar, a eficiência de remoção foi de aproximadamente 70% no mesmo período (Figura 5). Essa diferença na porcentagem de degradação do dipirona sódica em ambos os casos é devido, principalmente, aos valores de radiação acumulada no período de 60 minutos de irradiação solar (radiação

acumulada: $15,47 \text{ J cm}^{-2}$) e artificial (radiação acumulada: $18,95 \text{ J cm}^{-2}$) proveniente de uma lâmpada de vapor de mercúrio.

No entanto, comparando-se a remoção de dipirona em função da radiação UV acumulada (artificial e solar), não se verificou uma diferença significativa nos resultados, indicando que a radiação solar pode ser utilizada como fonte de radiação UV na remoção deste composto. Em outras palavras, quanto maior o acúmulo de radiação no decorrer do processo, melhor será a eficiência de degradação. O emprego de radiação UV solar também se mostrou funcional e economicamente viável em outros estudos verificados na literatura (Ribeiro *et al.*; 2015; Kondo e Santos, 2006; Kondo e Jardim, 1991).

Figura 5 - Eficiência de remoção da dipirona sódica 20 mg L^{-1} em pH 8,5 pelo processo de fotocatalise heterogênea empregando 75 mg L^{-1} de TiO_2 e radiação UV artificial e/ou solar em função da radiação acumulada



A remoção de contaminantes de águas por meio do processo fotocatalítico usando a radiação solar é vista como uma tecnologia promissora, principalmente em locais onde o sol está sempre presente, como no Brasil. A radiação solar atua em uma extensa faixa de absorção, em geral na região do visível, e isso faz com que seu uso se torne de grande valia para o tratamento de efluentes. Além disso, existe a vantagem da utilização do semicondutor

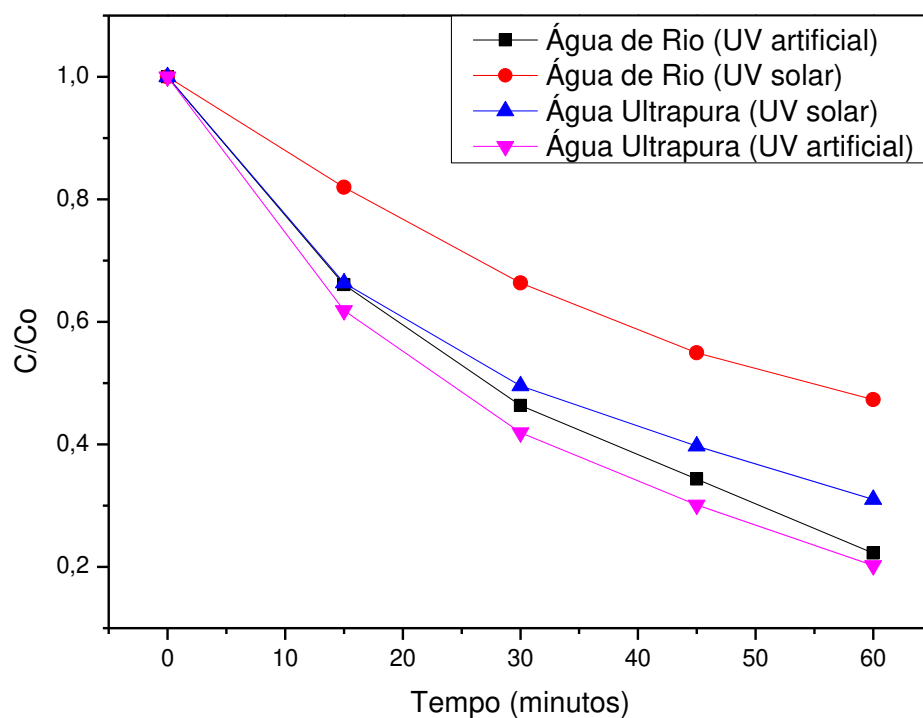
TiO₂ em conjunto com a radiação solar, justamente por poder ser ativado por meio da radiação solar visível (França, 2011; Sattler *et al.*; 2004).

A eficiência do uso da radiação solar é descrita por Pérez-Estrada *et al.* (2007), no qual empregaram tal radiação no processo fotocatalise heterogênea na remoção da dipirona sódica. Os autores utilizaram uma solução de 50 mg L⁻¹ da dipirona sódica e uma concentração de 200 mg L⁻¹ do semiconductor TiO₂ (P25, Degussa) e obtiveram a remoção total do fármaco num período de 60 minutos de irradiação solar. A maior eficiência evidenciada em contrapartida com este trabalho, pode estar associada à maior concentração de TiO₂ utilizada, dessa forma, ocorre uma maior geração de radicais hidroxilas proporcionando uma maior oxidação química do fármaco.

3.7 Comparação da remoção da dipirona sódica usando radiação UV solar e/ou artificial em matrizes aquosas diferentes (água de rio e água ultrapura)

A Figura 6 mostra os resultados da degradação da dipirona sódica em água de rio e a comparação com os valores obtidos utilizando água ultrapura, tanto com UV artificial e/ou UV solar.

Figura 6 - Degradação da dipirona sódica 20 mg L⁻¹ em pH 8,5 em água de rio e água ultrapura, empregando massa otimizada de TiO₂, UV artificial e/ou solar



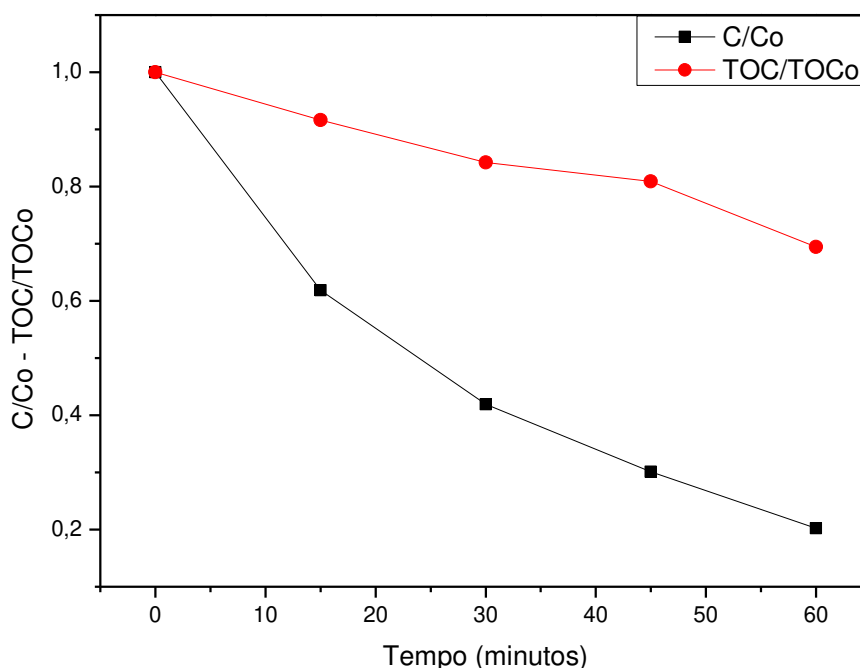
É possível verificar que no processo de fotocatalise heterogênea utilizando água de rio e radiação UV artificial houve uma degradação de cerca de 80%, assim como verificado anteriormente utilizando-se de água ultrapura. Isso é um indício de que a mudança de matriz não interferiu nos resultados, pois em ambos os casos a porcentagem de degradação obtida foi à mesma. Entretanto, no experimento realizado utilizando água de rio e radiação UV solar, obteve-se 54% de degradação do fármaco após 60 minutos de irradiação, em contrapartida com o procedimento em que se utilizou água ultrapura como matriz, obtendo-se 70% de degradação. Em termos de radiação acumulada, verifica-se que a mudança de matriz não interferiu na remoção da dipirona.

Segundo Fagundes (2018) em estudos de degradação de albendazol em água de nascente, utilizando radiação UV artificial, constatou uma diminuição de 100% para 80% na eficiência de remoção do contaminante após 60 minutos de irradiação, comparando com a remoção em água ultrapura. Teixeira e Jardim (2004) explicam que essa baixa eficiência na remoção de alguns contaminantes emergentes em outras matrizes aquosas, como água de rio e água de nascente, se deve pela presença de matéria orgânica e também pela quantidade de íons como Cl^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} , que estão ausentes em água ultrapura. Esses íons presentes podem ser adsorvidos nos sítios oxidativos do semicondutor diminuindo a taxa de fotomineralização de 20% a 70%. Além disso, tais íons competem no processo de degradação pelo fato de reagirem com os radicais hidroxilas que vão sendo formados no decorrer do processo, impedindo a degradação do composto orgânico (Legrini; Oliveros; Braun, 1993). Entretanto, nota-se que isso não ocorre com a dipirona sódica.

3.8 Análise de carbono orgânico total (TOC)

A Figura 7 apresenta os resultados referentes à análise de carbono orgânico total, comparando-a com a degradação da dipirona sódica em condições otimizadas, empregando radiação UV artificial.

Figura 7 - Carbono orgânico total (TOC) e degradação da dipirona sódica 20 mg L⁻¹ em pH 8,5 em função do tempo de irradiação, usando massa otimizada de TiO₂ (75 mg L⁻¹), usando água ultrapura e radiação UV artificial



Nota-se através da Figura 7 que de fato houve uma degradação de cerca de 80% do fármaco, entretanto é possível verificar pelos dados de TOC, que somente 30% do composto foi mineralizado após 60 minutos de irradiação, ou seja, houve a transformação em CO₂ e H₂O. Esta diferença pode ser explicada pela possível formação de subprodutos de degradação, que não foram totalmente mineralizados durante os 60 minutos de irradiação.

Giri e Golder (2014) em estudos de degradação de dipirona sódica através do processo de fotocatalise heterogênea obtiveram uma taxa de mineralização de 24,6% do composto em um tempo de 45 minutos, o que é um resultado próximo obtido neste trabalho (19%) no mesmo intervalo de tempo, o que trata-se de uma evidência de formação de subprodutos de degradação. Não se sabe se estes intermediários de degradação são mais tóxicos ou não que a molécula da dipirona sódica. Ibáñez *et al.* (2012) caracteriza por meio da técnica de LC-MS/MS como uma forma de investigação farmacêutica sobre os metabólitos formados em água. Entretanto os efeitos sobre toxicidade destes intermediários não são relatados.

4. Conclusões

A espectroscopia UV-Visível foi eficiente no monitoramento e quantificação de todos os processos de degradação da dipirona sódica.

O sistema TiO₂/O₂/UV artificial apresentou uma alta taxa de degradação do fármaco, 80%, mostrando-se bastante eficiente, assim como o mesmo ocorre para o sistema TiO₂/O₂/UV solar, 70%, o que o torna uma alternativa tratando-se da utilização de um recurso natural menos oneroso.

Devido ao baixo valor de mineralização verificado por meio da análise de carbono orgânico total (TOC), 30%, provavelmente houve formação de subprodutos de degradação por meio do processo de fotocatalise heterogênea.

A remoção da dipirona sódica em água de rio foi eficiente, mostrou-se um resultado compatível com os experimentos de TiO₂/O₂/UV artificial e TiO₂/O₂/UV solar realizados em água ultrapura.

Portanto, os resultados obtidos cumpriram com o objetivo proposto pelo trabalho, o uso da fotocatalise heterogênea com o uso do semicondutor TiO₂ foi eficiente na remoção da dipirona sódica, utilizando ambas fontes de radiação ultravioleta e também ambas matrizes aquosas.

Entretanto, devido ao baixo TOC obtido, sabe-se que a dipirona não foi completamente mineralizada, havendo formação de subprodutos de degradação por meio da fotocatalise. Portanto, como perspectivas futuras, é extremamente importante que haja um estudo sobre esses subprodutos formados, no que diz respeito a sua toxicidade ao meio ambiente.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Dr. Cassiana Montagner do IQM - UNICAMP por realizar as análises de TOC.

Referências

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). 49: *Farmacopeia brasileira*. 5 ed. p. 899, 2010.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). *Resolução - RE nº 899*, de 02 de junho de 2003.5 ed. p. 14, 2003.

Boix, C. et al. Analytical methodologies based on LC – MS / MS for monitoring selected emerging compounds in liquid and solid phases of the sewage sludge. *MethodsX*, v. 3, p. 333–342, 2016.

Brasil. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. *Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade*. Acesso 29 de Julho, em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html.

Braz, F. S. et al. Photocatalytic Degradation of Ibuprofen using TiO₂ and ecotoxicological assessment of degradation intermediates against *Daphnia similis*. *Journal Of Environmental Protection*, p.1-8, 2014.

Brito, N. M. et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 13, p. 129-146, 2003.

Candido, J. P. et al. Ibuprofen removal by heterogeneous photocatalysis and ecotoxicological evaluation of the treated solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, p. 19911 – 19920, 2016.

Deng, Y.; Zhao, R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater. *Water Pollution*, v.1, p. 167-176, 2015.

Dezotti, M.; Bila, D. M. Fármacos no meio Ambiente. *Química Nova*, v. 26, p. 523– 530, 2003.

Fagundes, P. M. L. L. *Avaliação do comportamento do albendazol e sulfóxido de albendazol em latossolo vermelho amarelo e remoção dos fármacos por fotocatalise heterogênea em solução aquosa*. Dissertação (Mestrado), p. 122, 2018.

Farré, M. First interlaboratory exercise on non-steroidal anti-inflammatory drugs analysis in environmental samples. *Talanta*, v. 76, p. 580-590, 2008.

Fioreze, M.; Santos, E. P.; Schmachtenberg, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - Reget*, v. 18, n. 1, p.79-91, 2014.

França, M. D.; *Degradação de Paracetamol empregando tecnologia oxidativa avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar*. Dissertação (Mestrado), p. 122, 2011.

Giri, A. S.; Golder, A. K. Fenton, Photo-Fenton, H₂O₂ Photolysis, and TiO₂ Photocatalysis for Dipyrone Oxidation: Drug Removal, Mineralization, Biodegradability, and Degradation Mechanism. *I&EC Research*, v. 53, n. 4, p.1351-1358, 2014.

Grosseli, G. *Contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto aeróbia e anaeróbia*. Tese (Doutorado), p. 139, 2016.

Ibáñez, M. et al. Importance of MS selectivity and chromatographic separation in LC-MS/MS-based methods when investigating pharmaceutical metabolites in water. Dipyrone as a case of study. *Journal Of Mass Spectrometry*, v. 47, n. 8, p.10401046, 2012.

Kaneco, S. et al. Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 163 p. 419-424, 2014.

Kondo, M. M. et al. Fenton and Photo-Fenton Processes Coupled to UASB to Treat Coffee Pulping Wastewater. *Separation Science And Technology*, p.1506-1511, 2010.

Kondo, M. M.; Jardim, W. F. Photodegradation of chloroform and using agloaded titanium dioxide as catalyst. *Water Research*, v. 25, n. 7, p. 823-827, 1991.

Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, M. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chemical Reviews*, v. 93, p. 671-698, 1993.

Melo, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p.188-197, 2008.

Montagner, C. C.; Vidal, C.; Acayaba, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, v.40, p.1094-1110, 2017.

Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p.69-72, 1997.

Pérez-Estrada, L. A. et al. Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs Identification of intermediate products and toxicity assessment. *Catalysis Today*, v. 129, n. 5, p.207-214, 2007.

Ribani M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v.27, n. 5, p. 771-780, 2004.

Ribeiro, A. R. et al. Na overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, v. 75, p. 33-51, 2015.

Rocha S. J. et al. *Comparação da estabilidade da dipirona sódica, solução oral em frasco de vidro e polietileno.* Acesso em 31 de julho, em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=26024221005>. Acesso em: 31/07/2019.

Rosado, F. G. L. *Aplicação da ozonização e de processos oxidativos avançados na degradação dos fármacos paracetamol e dipirona presentes em efluentes aquosos simulados.* Dissertação (Mestrado), p. 137, 2014.

Santos, V. C.; Kondo, M. M.. Imobilização de TIO₂ em concreto: Fotodegradação de clorofórmio e fenol. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p.251-255, 2006.

Sattler, C. et al. Solar photocatalytic water detoxification of paper mill effluents. *Energy*, v. 29, n. 5-6, p.835-843, 2004.

Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W. F. *Processos oxidativos avançados – Conceitos teóricos.* (Caderno temático Vol. III), p. 83, 2004.

Trata Brasil – *Saneamento é saúde. Situação Saneamento no Brasil*, 2015. Acesso em 29 de Julho, em: <http://www.tratabrasil.org.br/saneamento-no-brasil>. Acesso em: 29/07/2019.

United States Geological Survey (USGS). *Contaminants of emerging concern in the environment*. 2018.

Wolkmer, M. F. S; Pimmel, N. F. *Política nacional de recursos hídricos: Governança da água e cidadania ambiental*. Sequência (UFSC), v. 67, p. 165-198, 2013.

Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito

Sávia Del Vale Terra - 40%

Bianca Veloso Goulart - 20%

Patrícia Maralyne Lopes Lisboa Fagundes - 5%

Denis Henrique Silva Nadaleti - 5%

Márcia Matiko Kondo – 30%