



Avaliação da influência das variáveis de síntese de TiO₂ dopado com ferro na degradação de cloridrato de propranolol em água

Evaluation of the influence of the synthesis variables of iron-doped TiO₂ on the degradation of propranolol hydrochloride in water

Vitória Beatriz da Cruz Oliveira¹, Rodrigo Brackmann²

RESUMO

Um planejamento experimental foi empregado para avaliar o efeito das variáveis de síntese de TiO₂ (temperatura de calcinação e teor molar de ferro dopado) pelo método dos precursores poliméricos sobre a atividade dos materiais sintetizados na degradação fotocatalítica do cloridrato de propranolol em água sob radiação visível. As fases cristalinas do TiO₂ foram quantificadas pela técnica de difratometria de raios X. Observou-se que o aumento do teor de dopante e a diminuição da temperatura de calcinação favoreceram a estabilização do polimorfo anatase do TiO₂, considerado mais ativo do ponto de vista fotocatalítico em relação ao alótropo rutilo. A degradação do fármaco também foi favorecida por baixas temperaturas de calcinação, no entanto o aumento do teor de Fe reduziu esse valor, o que sugere que a presença do dopante na rede cristalina do TiO₂, por mais que estabilize a fase anatase, configura um centro de recombinação de cargas fotogeradas (pares elétron-lacuna), reduzindo a atividade fotocatalítica.

PALAVRAS-CHAVE: dopagem; fármaco; fotocatalise

ABSTRACT

An experimental design of experiments was employed to evaluate the effect of the TiO₂ synthesis variables (calcination temperature and molar content of doped iron) using the polymeric precursor method on the activity of the synthesized materials in the photocatalytic degradation of propranolol hydrochloride in water under visible radiation. The crystalline phases of TiO₂ were quantified using the X-ray diffractometry technique. It was observed that the increase in the dopant content and the decrease in the calcination temperature favored the stabilization of the TiO₂ anatase polymorph, considered more active from a photocatalytic point of view in relation to the rutile allotrope. The degradation of the drug was also favored by low calcination temperatures, however the increase in the Fe content reduced this value, which suggests that the presence of the dopant in the TiO₂ crystal lattice, even though it stabilizes the anatase phase, it configures a center of recombination of photogenerated charges (electron-hole pairs), reducing the photocatalytic activity.

KEYWORDS: doping; drug; photocatalysis

INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos causada pelos fármacos vem sendo estudada nos últimos anos, pois estes apresentam estruturas moleculares complexas, que se bioacumulam, tornando-se um passivo ambiental, poluindo, dessa forma, as águas. Os tratamentos convencionais de efluentes não eliminam eficientemente esses compostos, sendo necessária a busca por novos métodos. Nesse sentido, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) vêm se tornando uma alternativa para se aumentar a eficácia na degradação destes compostos (MURACO, 2018). Dentre os POA's, a fotocatalise

¹ Aluna de Iniciação Científica voluntária: Vitória Beatriz da Cruz Oliveira. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: vitoriaoliveira.2001@alunos.utfpr.edu.br ID Lattes: 0662417195857175.

² Docente do Departamento de Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: rodrigobrackmann@utfpr.edu.br. ID Lattes: 4017429345069523.



heterogênea vem se sobressaindo, pois trata-se de um processo que faz uso de um semicondutor sólido e radiação capaz de promover elétrons da banda de valência (BV) do semicondutor para a banda de condução (BC). Dessa forma, elétrons se acumulam na BC e lacunas positivamente carregadas, na BV, configurando os chamados pares elétron/lacuna (e^-/h^+), que são capazes de promover reações de oxirredução, produzindo assim os radicais que podem degradar as moléculas do contaminante (NOGUEIRA, 1997).

O TiO_2 é o fotocatalisador mais investigado, possuindo uma energia necessária para promover elétrons de sua BV para a BC (chamada de energia de *band gap*), em torno de 3,2 eV, facilmente atingível com uma fonte de radiação ultravioleta (UV) (FIOREZE et al., 2014), no entanto esse óxido apresenta algumas restrições como a ineficiência de sua fotoativação com radiação visível. Nesse contexto, a dopagem do TiO_2 com metais de transição possibilita a geração de novos níveis de energia capazes de aprisionar elétrons ou lacunas catiônicas, o que resulta em uma maior dificuldade de recombinação dos pares e^-/h^+ , aumentando assim a eficiência do processo fotocatalítico, além de proporcionar uma melhoria na capacidade do TiO_2 de absorver radiação visível (COELHO et al., 2015). Dentre os possíveis dopantes, o Fe^{3+} tem se destacado por contribuir com a ampliação do espectro de absorção e diminuir a probabilidade de recombinação de cargas (GUERRA, 2015). Assim o objetivo desse trabalho é avaliar a influência das variáveis de síntese (teor do dopante Fe e temperatura de calcinação) do TiO_2 dopado com ferro no que tange às suas propriedades estruturais e sobre o seu desempenho na degradação fotocatalítica do fármaco cloridrato de propranolol em meio aquoso.

MÉTODO

Os fotocatalisadores foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos seguindo um planejamento experimental, apresentado na Tabela 1, cujas variáveis de síntese investigadas foram a temperatura de calcinação e o teor molar de ferro incorporado ao TiO_2 . À temperatura ambiente, quantidades apropriadas de isopropóxido de titânio, ácido cítrico e nitrato de ferro nonahidratado foram misturadas e solubilizadas em água para se obter a relação estequiométrica Ti/Fe desejada. Essa mistura foi mantida em aquecimento sob agitação magnética a 90 °C até total solubilização. Na sequência, adicionou-se etilenoglicol (EG) de modo que a proporção em massa AC:EG fosse igual a 3:2. O aquecimento e a agitação magnética foram mantidos até que a solução se transformasse em um sol, que era seco *overnight* a 110 °C em estufa e então pré-calcinado em dois estágios: 150 °C por 10 min e taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} e 400 °C por 2,5 h com rampa de 1 °C min^{-1} . Posteriormente as amostras eram calcinadas de acordo com as temperaturas definidas pelo planejamento experimental. Difrátogramas de raios X dos óxidos foram registrados utilizando-se um equipamento Rigaku Miniflex 600 (40 kV e 15 mA) com radiação de cobre $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) na faixa de 2θ de 3 a 90° em modo *step scan* com passo de 0,02° e tempo de 1 s por passo. Os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld em *software* GSAS com interface gráfica EXPGUI.



Tabela 1- Planejamento experimental empregado na síntese dos fotocatalisadores

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis reais		Amostra
	Temperatura	Fe%	Temperatura (°C)	Fe%	
1	-1	-1	529	0,73	TF529_0,73
2	-1	1	529	4,27	TF529_4,27
3	1	-1	671	0,73	TF671_0,73
4	1	1	671	4,27	TF671_4,27
5	-1,41	0	500	2,5	TF500_2,5
6	1,41	0	700	2,5	TF700_2,5
7	0	-1,41	600	0	TF600_0
8	0	1,41	600	5	TF600_5
9	0	0	600	2,5	TF600_2,5
10	0	0	600	2,5	TF600_2,5
11	0	0	600	2,5	TF600_2,5

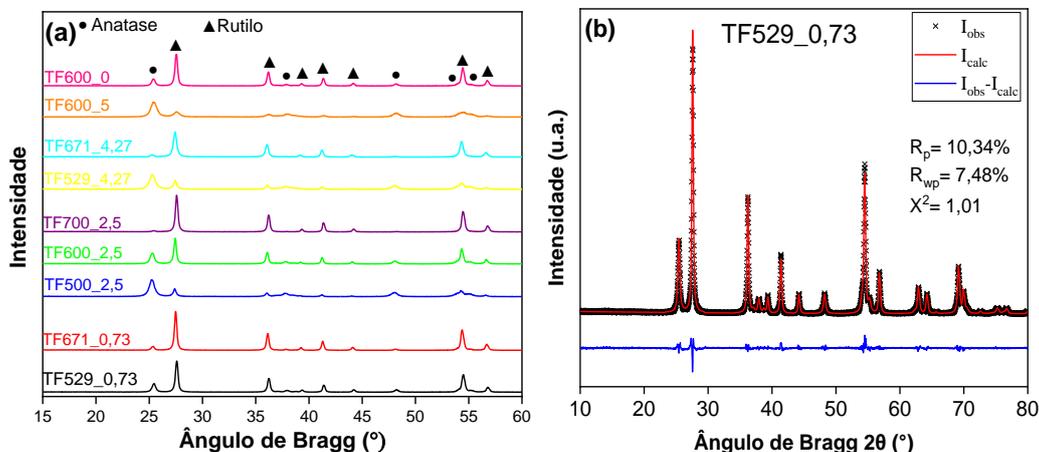
Fonte: Autoria própria (2023).

Os óxidos sintetizados foram aplicados na degradação fotocatalítica do cloridrato de propranolol em reator em batelada de borossilicato, dotado de sistema de resfriamento com água acoplado a um agitador magnético. Os testes fotocatalíticos foram conduzidos com volume reacional de 1,5 L, concentração de fotocatalisador de 1,0 g L⁻¹, concentração do fármaco igual a 25 mg L⁻¹ e pH em torno de 6,6. A fonte de irradiação utilizada foi uma lâmpada halógena modelo Osram – HQI–T 250 W/D PRO, com emissão de luz na faixa de 300 a 800 nm submersa. Anteriormente aos ensaios fotocatalíticos, os materiais permaneceram em contato com a solução do fármaco por 1 h para avaliação da sua remoção por adsorção. Alíquotas foram retiradas nos tempos de 0, 15, 30, 45 e 60 min de adsorção. Na sequência, a lâmpada foi ligada e alíquotas foram coletadas do meio reacional nos tempos de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330 e 360 min de fotocatalise. As alíquotas foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis em equipamento Shimadzu UV-1800 em 289 nm. Um teste fotolítico foi realizado com a mesma metodologia empregada para os testes fotocatalíticos, mas na ausência de fotocatalisador.

RESULTADOS

A Figura 1(a) apresenta os difratogramas de raios X dos óxidos sintetizados. É possível observar que todas as amostras apresentaram duas fases cristalinas indexadas como anatase (JCPDS73-1764) e rutilo (JCPDS76-0317), dois polimorfos do TiO₂. À medida que o teor de ferro é aumentado, verifica-se que a intensidade relativa da fase anatase em relação à fase rutilo aumenta, porém, com o aumento da temperatura de calcinação, a fase rutilo prevalece, o que permite inferir que o aumento do teor de ferro e baixas temperaturas de calcinação estabilizam a fase anatase. A Figura 1(b) mostra o difratograma de raios X da amostra TF529_0,73 refinado pelo método de Rietveld. O modelo de Rietveld utilizado para o refinamento dos dados experimentais consistiu de uma função polinomial de terceiro grau para o background e uma função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCHZ) modificada para o ajuste dos picos de difração. O modelo empregado para o refinamento se adequou bem aos dados experimentais, o que pode ser comprovado pelos parâmetros de qualidade como R_p (fator de perfil) e R_{wp} (fator de perfil ponderado) próximos de 10% e o valor de χ^2 próximo a 1. O refinamento dos difratogramas permitiu a quantificação das fases presentes nas diferentes amostras.

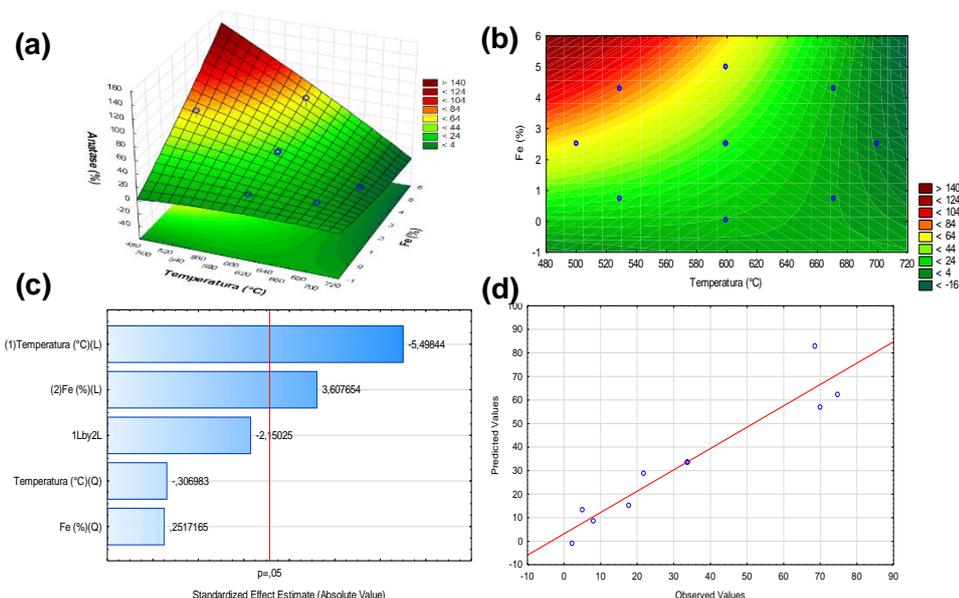
Figura 1- (a) Difratogramas de raios X dos óxidos Fe-TiO₂, (b) Refinamento de um dos difratogramas pelo método de Rietveld



Fonte: Autoria própria (2023).

A Figura 2 apresenta os resultados das análises estatísticas realizadas levando-se em consideração a porcentagem da fase anatase presente em cada amostra. De acordo com as Figuras 2(a) e 2(b), pode-se concluir que, para aumentar a porcentagem de anatase presente nos fotocatalisadores, o mais indicado é empregar uma temperatura de calcinação relativamente baixa e um percentual de Fe relativamente elevado. A Figura 2(c) mostra o gráfico de Pareto, que demonstra que as variáveis estatisticamente significativas que afetam a obtenção da fase anatase são a temperatura de calcinação e o teor de ferro. O aumento do teor do dopante e a diminuição da temperatura de calcinação resultam em maiores teores do polimorfo anatase em relação ao rutilo. A Figura 2(d), por sua vez, revela que o modelo matemático obtido se ajustou adequadamente aos dados experimentais.

Figura 2 – (a) Superfície de resposta da porcentagem de anatase em função das variáveis de entrada, (b) Curvas de contorno, (c) Gráfico de pareto de efeitos padronizados e (d) Gráfico dos valores observados x valores preditos

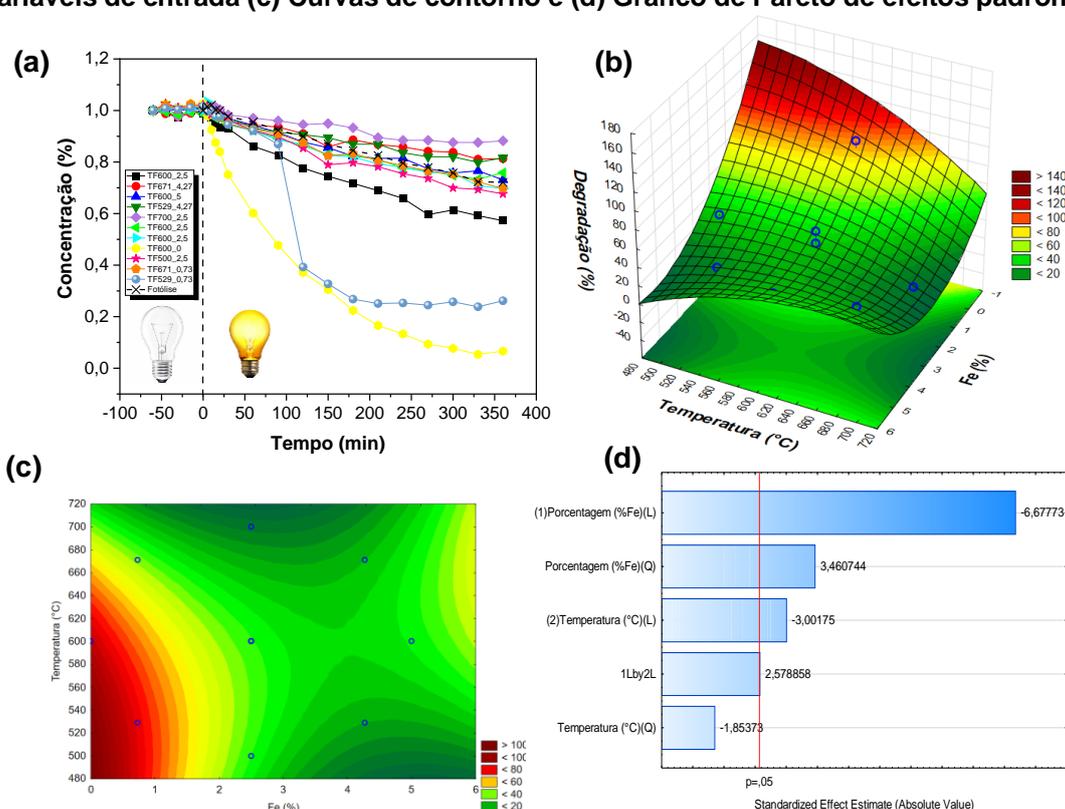


Fonte: Autoria própria (2023).



A Figura 3 apresenta os resultados dos testes de degradação do fármaco cloridrato de propranolol empregando, como fotocatalisadores, os óxidos Fe-TiO₂. A Figura 3(a) compara o desempenho dos óxidos na remoção do fármaco em função do tempo. É possível verificar que os óxidos não apresentaram eficiência no processo de adsorção do fármaco. Durante os 30 min iniciais de fotocatalise, a amostra que se destacou foi a TF600_0, com uma remoção de 63,8% do fármaco, ao passo que, nesse período de tempo, a remoção do fármaco por fotólise alcançou 55%. Essa melhor atuação da amostra TF600_0 pode indicar que a combinação da ausência de dopante somado com uma menor temperatura de calcinação melhora o desempenho fotocatalítico. Valores muito elevados de dopante, por outro lado, podem gerar centros de recombinação das cargas (e⁻/h⁺), e o aumento da temperatura favorece a formação da fase rutilo, diminuindo assim, a atividade fotocatalítica. Os maiores valores de degradação do fármaco após 360 min de tratamento foram registrados para as amostras TF600_0 (96,8%) e TF529_0,73 (89%). Nas Figuras 3(b) e 3(c), observa-se que, para atingir a melhor efetividade, o ideal são baixos teores de ferro e baixas temperaturas de calcinação. A Figura 3(d) apresenta o gráfico de Pareto, que mostra que as variáveis significativas para a degradação fotocatalítica são o teor de ferro (contribuição linear e quadrática), a temperatura de calcinação (componente linear) e o produto da concentração de ferro pela temperatura de calcinação.

Figura 3 – (a) Degradação do fármaco por meio dos processos fotolíticos e adsorptivos-fotocatalíticos empregando os óxidos Fe-TiO₂ (b) Superfície de resposta da porcentagem de degradação em função das variáveis de entrada (c) Curvas de contorno e (d) Gráfico de Pareto de efeitos padronizados



Fonte: Autoria própria (2023).



CONCLUSÃO

Os diferentes teores de ferro e temperaturas de calcinação modificaram as propriedades estruturais e conseqüentemente a atividade fotocatalítica do TiO_2 . Por meio do planejamento de experimentos empregado, verificou-se que a fase anatase é favorecida por temperaturas de calcinação relativamente baixas e teores de ferro relativamente altos. A atividade fotocatalítica, por sua vez, foi favorecida por temperaturas de calcinação relativamente baixas, enquanto a dopagem a desfavoreceu. Baixas temperaturas de calcinação resultam em uma maior concentração de anatase em relação ao rutilo, o que favorece a atividade fotocatalítica uma vez que essa é a fase fotocataliticamente mais ativa. Provavelmente mesmo o menor teor de ferro dopado (0,73%) já tenha sido suficiente para gerar centros de recombinação dos pares e^-/h^+ , justificando a menor atividade fotocatalítica do TiO_2 dopado com ferro.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco pela realização das análises de caracterização dos materiais.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

- [1] A.L.S. COELHO, A. F. ALMEIDA NETO, L.M.M. JORGE, O. A. A. SANTOS. **Sintetização e caracterização de partículas a base de titânia e zinco dopadas com ferro**. ENEMP. Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, out. 2015.
- [2] GUERRA, Wilson Nunes de Almeida. **Desempenho de dióxido de titânio dopado com ferro na fotodegradação de pesticidas ou corantes em meio aquoso**. 2017. Tese (Doutor em engenharia química).
- [3] M. Fioreze, E. P. dos Santos, e N. Schmachtenberg. **Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos e aplicação ambiental**. Rev. Eletrônica em Gestão, Educ. e Tecnol. Ambient., vol. 18, no 1, p. 79–91, abr. 2014.
- [4] MURACO, Pâmela Cristine Ladwig; SILVA, William Leonardo e MORTARI, Sérgio Roberto. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de nanocatalisadores Fe_2O_3 : efeito da dopagem com nanopartículas de TiO_2** . Anais do 10º SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO – SIEPE, nov. 2018.
- [5] NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação Ambiental**. QUÍMICA NOVA., [s. l.], 4 jul. 1997. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/100477/1/2-s2.0-0002646271.pdf>.