

Estudo da degradação do propranolol via processo de oxidação avançada catalisado por óxido de grafeno magnético Fe₃O₄@OG

Maryne P. da Silva¹, Even F. dos Santos¹, Marcos G. Ghislandi², Jorge V. F. L. Cavalcanti¹, Tiago J. M. Fraga¹, Maurício A. da Motta Sobrinho¹

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Rua Prof. Arthur de Sá, s/n, Cidade Universitária, CEP: 50.740-521 - Recife/PE, Brasil

² Campus das Engenharias (UACSA), Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), Av. Cento e sessenta e Três, 300, Cabo de Santo Agostinho/PE, Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO - O avanço da indústria farmacêutica reflete em preocupações ambientais, especialmente devido à contaminação de corpos d'água por compostos farmacêuticos ativos. Este trabalho analisou a degradação do propranolol usando nanocatalisador de óxido de grafeno (OG) funcionalizado com magnetita (Fe₃O₄). O OG foi sintetizado usando o método de Hummers modificado, e sua funcionalização foi realizada por coprecipitação de nanopartículas de Fe₃O₄ na presença de OG. As cinéticas de adsorção e fotodegradação foram avaliadas, onde foi visto que o esquema proposto foi capaz de degradar completamente o contaminante em 120 min. Os dados experimentais se ajustaram melhor aos modelos de pseudo-segunda ordem e Chan & Chu para as cinéticas de adsorção e fotodegradação, respectivamente.

Palavras-chave: foto-Fenton-like, funcionalização, magnetita, óxido de grafeno, propranolol

ABSTRACT - The advancement of the pharmaceutical industry reflects in environmental concerns, especially due to the contamination of water bodies by active pharmaceutical compounds. This work analyzed the degradation of propranolol using graphene oxide (GO) nanocatalyst functionalized with magnetite (Fe₃O₄). GO was synthesized using the modified Hummers method, and its functionalization was carried out by co-precipitation of Fe₃O₄ nanoparticles in the presence of GO. Adsorption and photodegradation kinetics were evaluated, where it was seen that the proposed scheme was able to completely degrade the contaminant in 120 min. The experimental data best fit the pseudo-second-order and Chan & Chu models for the adsorption and photodegradation kinetics, respectively.

Keywords: photo-Fenton-like, functionalization, magnetite, graphene oxide, propranolol

Introdução

A indústria farmacêutica, essencial à saúde global, enfrenta o desafio da contaminação hídrica por compostos farmacêuticos ativos (CFAs), que não são eficientemente removidos pelos tratamentos convencionais. Isso reforça a necessidade de novas tecnologias para o tratamento de efluentes. Os processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado por promoverem a degradação in situ de poluentes por meio de radicais livres como •OH, Cl• e SO₄•⁻ (1,2). Um dos POAs mais utilizados é a reação de Fenton, que envolve ferro e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para geração de •OH. Contudo, o processo homogêneo apresenta limitações, como formação de lodo e necessidade de pH ácido. O sistema foto-Fenton heterogêneo surge como alternativa, utilizando óxido de grafeno (OG) como suporte catalítico para os íons férricos, favorecendo a reação na superfície sólida e reduzindo as desvantagens do processo homogêneo. A associação do OG com magnetita (Fe₃O₄) tem mostrado resultados promissores na degradação de CFAs (3), graças à capacidade magnética da Fe₃O₄, que

facilita a recuperação do catalisador, e à alta área superficial do OG, que potencializa a adsorção e fotocatalise. A funcionalização do OG com Fe₃O₄ resulta em nanocompósito com elevada atividade catalítica, boa adsorção e fácil separação. Este trabalho visa sintetizar esse nanomaterial e avaliar sua eficiência na degradação do propranolol via reação foto-Fenton-like.

Experimental

1. Síntese e funcionalização do OG.

Na síntese do OG, 1,0 g de pó de grafite (99% P.A.) foi misturado com 25,0 mL de H₂SO₄ (97% P.A.) em um balão sob banho de gelo com temperatura abaixo de 15 °C por 10 minutos. Em seguida, 3,0 g de KMnO₄ (99% grau ACS) foram adicionados lentamente ao sistema. O banho de gelo foi removido e o sistema foi mantido sob agitação de 200 rpm por 6h. A oxidação foi encerrada usando 35,0 mL de H₂O₂ (35% p/p) e 200,0 mL de água destilada. O óxido de grafite foi lavado com HCl 5% e água destilada. Em seguida, o óxido de grafeno foi submetido à ultrassom em banho de

ultrassom (40 kHz) por 4h para obtenção do óxido de grafeno (2).

O óxido de grafeno foi funcionalizado por coprecipitação de nanopartículas de Fe_3O_4 na presença de OG. Para isso, uma solução previamente aquosa de 100,0 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% P.A.) e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99% P.A.) foi preparada na proporção molar de 3:1 (1). A solução de ferro e o OG foram misturados na proporção em peso de 3:1, sob agitação constante (250 rpm) e temperatura ambiente (25 °C). Em seguida, a temperatura foi elevada para 60,0–70,0 °C e o pH foi ajustado para 11,0 utilizando NH_4OH (26% P.A.) durante 6h. Diversas lavagens foram realizadas com etanol e água destilada até a estabilização do pH.

2. Caracterização do Fotocatalisador

A caracterização do fotocatalisador OG- Fe_3O_4 foi realizada por diversas técnicas. A morfologia e composição elemental foram avaliadas por MEV e EDS. Grupos funcionais foram identificados por FTIR-ATR, e as propriedades ópticas, por DRS-UV-Vis. A estrutura cristalina foi analisada por DRX, e o estado químico superficial, por XPS. As propriedades magnéticas foram determinadas por VSM.

3. Estudos de cinética de Adsorção e foto-Fenton-like.

Estudos de cinéticas foram realizados utilizando os tempos 1, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40 e 60 min. Após a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção, o fotocatalisador foi colocado em contato com 100,0 mL de uma solução de propranolol ($10,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) sem radiação pelo tempo correspondente ao tempo de equilíbrio do teste de adsorção. Posteriormente, H_2O_2 foi adicionado ao sistema na concentração de $35,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, e o reator UV-C foi ligado. A concentração final foi medida utilizando um espectrofotômetro. Os dados foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO), propostos por Habibi e Jahanbakhshi (4), pseudo-segunda ordem (PSO) e ao modelo de Chan & Chu. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Resultados e Discussão

1. Cinética de fotodegradação

A partir dos resultados apresentados no gráfico da Figura 1(a), é possível notar uma rápida adsorção do propranolol pelo GO@ Fe_3O_4 . Observa-se que, nos primeiros 5 minutos de contato entre o fármaco e o material adsorvente, a capacidade adsorptiva já começa a apresentar estabilidade em seus valores, atingindo seu valor máximo experimental aos 15 minutos, correspondendo a 47,83% de remoção do fármaco da solução analisada. A partir da Figura 1(a) e da análise da Tabela 1, pode-se notar que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o PSO, apresentando uma capacidade adsorptiva no q_e de equilíbrio de $30,62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e uma constante cinética de pseudo-segunda ordem de $0,18 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

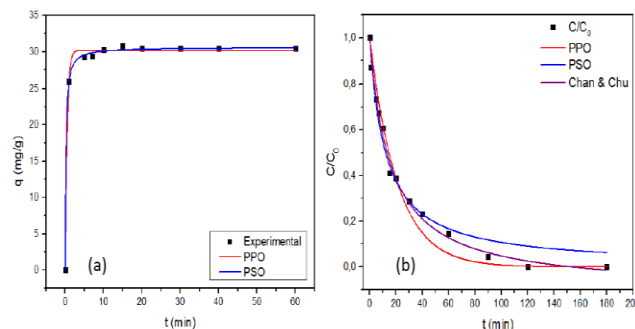


Figura 1. (a) Concentração final de propranolol e capacidade adsorptiva em função do tempo no processo de adsorção; (b) Avaliação da fotodegradação do propranolol em função do tempo.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos e estatísticos para o processo de adsorção de propranolol por Fe_3O_4 @OG

Modelos	Parâmetros cinéticos		Parâmetros estatísticos	
PFO	$q_e \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_{FO} \text{ (min}^{-1})$	R^2	χ^2
	30.18 ± 0.18	1.98 ± 0.13	0.997	0.26
PSO	$q_e \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_{SO} \text{ (L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2	χ^2
	30.62 ± 0.12	0.18 ± 0.01	0.999	0.08

Conclusões

Os resultados da cinética de fotodegradação demonstraram máxima eficiência de degradação do propranolol utilizando o Fe_3O_4 @OG, indicando que o nanocatalisador sintetizado possui potencial para o tratamento de CFAs em ambientes aquáticos. Esses resultados ressaltam a relevância do material como alternativa aos métodos convencionais de tratamento de efluentes, abrindo espaço para novos estudos que busquem atestar sua viabilidade e aplicabilidade em larga escala.

Agradecimentos

Agradecemos à Fundação de Amparo à Ciência & Tecnologia de Pernambuco (FACEPE) pelo apoio financeiro ao trabalho.

Referências

1. M.P. da Silva; A.C.A. Souza, Á.R.D. Ferreira; P.L.A. do Nascimento, T.J.M. Fraga; J.V.F.L. Cavalcanti; M.G. Ghislandi; M.A. da Motta Sobrinho, *Sci. Rep.*, **2024**, 14, 18916
2. M.P. da Silva; Z.S.B. de Souza; J.V.F.L. Cavalcanti; T.J.M. Fraga; M.A. da Motta Sobrinho; M.G. Ghislandi, *Environ. Sci. Pol. Res.*, **2021**, 28, 23684–23698
3. L. Mu; M. Wang; F. Jiang; Q. Gao; M. Zhang; Z. Xiong; Y. Li; R. Shen; J. Hu; G. Wu, *Appl Catal B.*, **2021**, 298, 120574
4. HABIBI, A.; JAHANBAKHSI, M. Kinetic modeling of the degradation of phenol by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 18, n. 4, p. 1006–1011, **2011**