

Otimização da síntese de compósitos ZnO@ZIF-8 por solvente evaporado para a degradação de fármacos em meio aquoso

Lara Ketlyn Aragão de Oliveira¹, Thaiane Siqueira dos Santos¹, Danilo S. Marques¹, Fernanda T. Cruz^{1,2}, Rildo A. Fiuza-Junior^{1,2}, Artur J. S. mascarenhas^{1,2}, Mauricio Brandão dos Santos^{1,2*}.

¹Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT), Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, BA, Brasil.

²Programa de Pós-Graduação em Energia e Meio Ambiente, Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente (INCT-E&A), Universidade Federal da Bahia, R. Barão do Jeremoabo, s/n, Ondina, 40170-280, Salvador, Bahia, Brasil.
E-mail: mauriciobrandao@ufba.br*

Resumo/Abstract

RESUMO - A contaminação ambiental por poluentes emergentes tem causado preocupação à comunidade científica. Desse modo, reduzir ou eliminar tais contaminantes, incluindo os fármacos, constitui-se um dos principais desafios ambientais da atualidade, visto que representam riscos à saúde humana e contribuem para a poluição dos recursos hídricos, essenciais à manutenção da vida. A adsorção e a fotocatalise mostram-se abordagens promissoras na redução desses poluentes, por aliarem baixo custo e elevada eficiência na mineralização de contaminantes. Estruturas como ZnO@ZIF-8 são exemplos de materiais aplicados nessas abordagens que se destacam por alta área superficial, porosidade e presença de sítios ativos fundamentais aos processos fotocatalíticos. Dessa forma, o trabalho propõe a otimização da síntese de compósitos ZnO@ZIF-8 para a degradação de fármacos em meio aquoso.

Palavras-chave: Poluentes Emergentes, Fotocatálise, Fármacos, ZnO@ZIF-8.

ABSTRACT - Environmental contamination by emerging pollutants has raised concern in the scientific community. Thus, reducing or eliminating these contaminants, including pharmaceuticals, is one of today's major environmental challenges, as they pose risks to human health and contribute to the pollution of water resources essential for life. Adsorption and photocatalysis are promising approaches for reducing these pollutants due to their low cost and high efficiency in contaminant mineralization. ZnO@ZIF-8 materials exemplify these approaches, distinguishing themselves by their high surface area, porosity, and presence of active sites crucial to photocatalytic processes. Therefore, this work aims to optimize the synthesis of ZnO@ZIF-8 composites for the degradation of pharmaceuticals in aqueous media.

Keywords: Emerging Pollutants, Photocatalysis, Pharmaceuticals, ZnO@ZIF-8.

Introdução

A água é um recurso natural essencial à vida. Entretanto, a presença de poluentes emergentes — resíduos tóxicos que não são completamente eliminados pelos métodos convencionais de tratamento — tem gerado preocupação à comunidade científica devido ao seu alto potencial de contaminação e à capacidade de persistir e migrar por diversas matrizes, como águas subterrâneas, superficiais, residuais, potáveis, esgotos, solos e sedimentos (1,2). Provenientes de múltiplas fontes, os fármacos são uma importante classe desses poluentes (3). A ineficiência dos sistemas tradicionais de tratamento favorece sua permanência no ambiente, mesmo em concentrações traço ($\mu\text{g/L}$ ou ng/L), causando efeitos adversos à saúde humana e às matrizes aquáticas (4).

A adsorção e a fotocatalise destacam-se como abordagens promissoras na degradação destes poluentes, por aliarem baixo custo e elevada eficiência (5). Na fotocatalise, semicondutores como óxido de zinco (ZnO) são ativados

por fonte de radiação com energia superior ao seu bandgap, gerando pares elétron-lacuna (e^-/h^+) que promovem reações redox e formação de radicais que auxiliam na degradação de poluentes (6). A combinação com redes metalorgânicas (ZnO@ZIF-8) pode aumentar a atividade fotocatalítica, em função do aumento de área superficial e formulação de heterojunções (7).

A formação de ZIF-8 através do método de difusão a vapor do solvente é uma rota alternativa e sustentável ao uso de solventes tóxicos. Com isso, o objetivo da síntese de compósitos ZnO@ZIF-8 propõe o crescimento controlado do ZIF-8 sobre nanobastões de ZnO para a aplicação na degradação de fármacos em meio aquoso.

Experimental

Síntese de nanobastões de ZnO

A síntese do ZnO seguiu o método hidrotérmico descrito por Zhang *et al.* (2024) (8).

Síntese do ZnO@ZIF-8 pelo método de difusão a vapor do solvente

A síntese foi realizada em um sistema com dois copos de teflon, onde o copo menor, contendo ZnO e 2-metilimidazol (Sigma-Aldrich®), foi posicionado sobre uma base de zeólito 4A umedecida com água. O conjunto foi colocado em autoclave e mantido a 100 °C por 24 h. Ao término da síntese, as amostras foram lavadas com água destilada, filtradas a vácuo e secas em estufa (9). A otimização da síntese envolveu a variação da razão molar Zn^{2+} :2-mIm nos valores de 1:1/4, 1:1/2, 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4, assim como o tempo de crescimento do ZIF-8, ajustado para 4h, 8h e 24h (1:3). As amostras foram nomeadas conforme a proporção metal:ligante.

Caracterização dos materiais

As amostras foram caracterizadas por DRX, MEV, FTIR e DRS UV-Vis, e os dados foram tratados utilizando os softwares *Origin Pro* e *Highscore Plus*.

Resultados e Discussão

Caracterização e otimização dos compósitos

Os perfis de difração de raios X das amostras estão apresentados nas Figuras 1.a e 1.c.

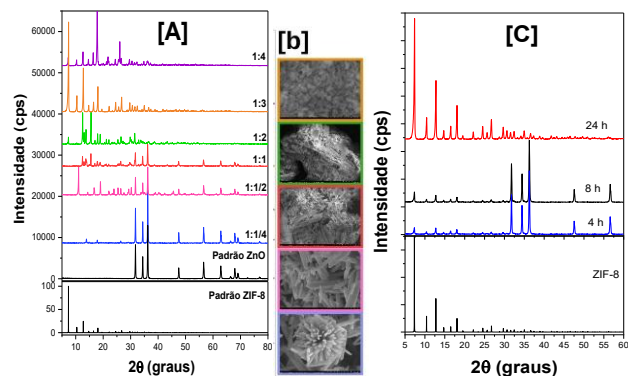


Figura 1. DRX e MEV das amostras com diferentes razões Zn^{2+} :2-mIm (a-b) e (c) DRX das amostras sintetizadas em 4h, 8h e 24h (Zn^{2+} :2-mIm=1:3).

Na razão 1:1/4, a maioria dos picos indica predominância de ZnO não coordenado, que se atribui à baixa proporção de ligante utilizada. Em contrapartida, com o aumento da proporção de ligante, observou-se a coordenação do 2-mIm e a formação de fases do tipo ZIF, embora a baixa intensidade dos picos tenha dificultado a identificação. Na razão 1:1/2, foi identificado um padrão de difração correspondente à fase ZIF- CO_3 -1(10). É possível que, o zeólito utilizado continha CO_2 adsorvido, acidificando o meio aquoso e resultando em contaminação com CO_3^{2-} , favorecendo a formação da fase observada.

A razão 1:1 revelou fases do compósito ZnO@ZIF-dia, um ZIF com topologia diamantóide, poros menores, baixa área superficial e maior densidade estrutural comparado ao ZIF-8 (11). Essa fase também é obtida na razão 1:2 com picos mais intensos além dos picos em 7,4°, 10,3°, 12,6° e 14,5° característicos do ZIF-8 (8). Nas proporções 1:3 e 1:4,

superiores à razão estequiométrica 1:2, formam-se fases puras de ZIF-8, demonstrando conversão majoritária do ZnO. Supõe-se que o tempo prolongado de síntese (24h) favoreceu o consumo do ZnO. Partindo dessa hipótese, o tempo de síntese foi avaliado na proporção 1:3 (Figura 1c), na qual foi obtido ZIF-8. Como esperado, tempos mais curtos de síntese (4 e 8h) resultaram em padrões de difração com fases cristalinas tanto de ZIF-8 quanto de ZnO. As imagens de MEV (Figuras b), mostram que, com o aumento da proporção de ligante, os nanobastões de ZnO (roxo) estão sendo recobertos com cristaltos dos ZIFs na superfície. Na maior razão (1:4) apenas os cristais do ZIF-8 são observados. Os resultados de FTIR também corroboram com o observado. O ZnO apresenta $E_{\text{gap}} = 3,2$ e os valores de E_{gap} para os diferentes compósitos estão em fase de análise.

Conclusões

Compósitos ZnO@ZIF-8 foram preparados com sucesso a partir do método por difusão do solvente evaporado. Dentro das razões Zn^{2+} :2-mIm avaliadas, proporções maiores que 1:2 performam melhor na obtenção de ZIF-8. Abaixo disso, observa-se fases mais densas e menos porosas de ZIFs. Por fim, períodos mais curtos de síntese favoreceram à formação do compósito.

Agradecimentos

Agradeço a Deus e à família, ao orientador Maurício Brandão pelo apoio, ao PIBIC/UF, à FAPESB pela bolsa e ao LABCAT.

Referências

1. EMBRAPA. Poluentes emergentes: preocupação recente na qualidade da água. *Embrapa Instrumentação*, São Carlos, 2018.
2. Reis Filho, R. W.; Luvizotto-Santos, R.; Vieira, E. M. *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.* **2007**, 2 (3), 283-288.
3. L.H. Pinto, *et al. Revista Ambiente & Água* **2016**, 12, 617-630.
4. R.M.F. Lima; L.H. Oliveira; A.C.F. Bezerra, *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 7732-7740.
5. R.F.P. Nogueira; W.F. Jardim, *Quím. Nova* **1998**, 21, 69-72.
6. T.R. Giralardi; J.A. Almeida; A.B. Santos, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 6002-6009.
7. K.S. Park, *et al. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, 103, 10186-10191.
8. Y. Zhang, *et al. Sensors & Actuators: B. Chemical* **2024**, 398, 134689.
9. Y. Chen, *et al. Chem. Eng. J.* **2017**, 313, 179-186.
10. Z. Huang, *et al. Faraday Discuss.* **2021**, 225, 118-132.
11. Y. Lo, *et al. RSC Adv.* **2016**, 6, 114, 10501-10509.