

# ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO IBUPROFENO COM USO DE OZONIZAÇÃO E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM $\text{TiO}_2$ IMOBILIZADO EM SUPERFÍCIES DE PET

A. L. Barros<sup>1</sup>; A. C. A. Lima<sup>2</sup>; P. C. P. Rosa<sup>3</sup>; R. F. Nascimento<sup>1</sup>

1- Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal do Ceará  
Campus do Pici, Bl. 940 – CEP: 60451-970 – Fortaleza – CE – Brasil

Telefone/Fax: (85) 3366-9958 – Email: ronaldo@ufc.br

2- Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará  
Campus do Pici, Bl. 713 – CEP: 60451-970 – Fortaleza – CE – Brasil

3- Departamento de Farmacologia – Universidade Estadual de Campinas

R: Tessália Vieira de Camargo, 126 – Cep 13083-887 - Campinas- SP - Brasil

Telefone: (19) 3521-9585 – Fax: (19) 32892968 – Email: paulocpr@fcm.unicamp.br

**RESUMO:** Estudos de degradação do fármaco ibuprofeno em meio aquoso foram realizados utilizando-se diversos Processos Oxidativos Avançados (POAs) (fotólise direta, fotocatalise heterogênea, ozonização) de forma individual e combinados. Os valores das constantes cinéticas de primeira ordem indicam ocorrência de efeito sinérgico no uso combinado dos processos. Planejamento fatorial foi realizado considerando-se os fatores potência de *radiação UV*, *pH* inicial da solução e *área* de filme de  $\text{TiO}_2$ . O efeito do *pH* na adsorção das moléculas do fármaco pelo  $\text{TiO}_2$  pode explicar algumas tendências observadas nos resultados do experimento fatorial. Os fatores *radiação* e *área* foram apontados como significativos para a degradação do ibuprofeno no sistema  $\text{UV/TiO}_2/\text{O}_3$  utilizado, contribuindo para a otimização das condições de tratamento.

**PALAVRAS-CHAVE:** processos oxidativos avançados; planejamento fatorial; adsorção.

**ABSTRACT:** Studies on the degradation of ibuprofen in aqueous medium were performed with different AOPs (direct photolysis, heterogeneous photocatalysis, ozonation) both individually and combined. The values of first-order kinetic constants indicate the occurrence of a synergistic effect when the processes are used simultaneously. Factorial experiment was performed with the factors UV radiation power, initial pH and  $\text{TiO}_2$  area. The effect of pH on the adsorption of ibuprofen molecules onto  $\text{TiO}_2$  surface may explain some tendencies observed in the results. UV power and  $\text{TiO}_2$  area were found to be significant factors in the degradation of ibuprofen in the  $\text{UV/TiO}_2/\text{O}_3$  system used, thus contributing for the optimization of the treatment conditions.

**KEYWORDS:** advanced oxidation processes; factorial plan; adsorption.

## 1. INTRODUÇÃO

A frequência e a diversidade dos ambientes nos quais inúmeros fármacos têm sido detectados levam à crescente preocupação observada no meio científico quanto a seus efeitos sobre a saúde humana e animal, motivando estudos em diversas áreas da química e da engenharia ambiental que visam o estudo e a aplicação de abordagens

alternativas para o tratamento e remediação de águas residuárias e de abastecimento (Kolpin et al., 2002).

O fármaco ibuprofeno, ácido 2-[3-(2-metilpropil)fenil] propanóico, é um medicamento anti-inflamatório não esteroide, amplamente utilizado como analgésico e antipirético. Milhares de toneladas de ibuprofeno são produzidas em todo o mundo, como resultado da variedade de



aplicações e conseqüente demanda (Buser et al., 1999).

Dentre as estratégias mais recentemente estudadas, destaque é dado aos chamados processos oxidativos avançados (POAs), um conjunto de técnicas que se caracterizam pela utilização de reações radiculares, especialmente pela geração de radicais OH em solução (Petrovic et al., 2008). Tais reações são inespecíficas e idealmente podem resultar na mineralização, ou seja, oxidação completa de moléculas orgânicas a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Os POAs mais utilizados e estudados incluem a utilização de radiação UV,  $\text{O}_3$  e a fotocatalise heterogênea UV/ $\text{TiO}_2$ . Na fotocatalise heterogênea, a radiação UV incidente sobre a superfície do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$ , ao fornecer energia suficiente, promove a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, na qual o mesmo encontra-se deslocalizado e propício a reagir, reduzindo outras espécies. Em contrapartida, uma lacuna positiva passa a existir na estrutura do  $\text{TiO}_2$ , e esta lacuna pode prontamente oxidar espécies próximas à superfície do óxido. Desta forma, a fotocatalise heterogênea envolve principalmente fenômenos de superfície, relacionados às etapas de adsorção dos reagentes, reações de oxido-redução e, finalmente, dessorção dos produtos formados (Friedmann et al., 2010).

Neste trabalho, o estudo da degradação de ibuprofeno foi realizado com a utilização de processos UV,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{O}_3$ , individualmente e em sua forma combinada, de modo a serem verificados possíveis efeitos sinérgicos no caso de sua utilização simultânea, expressos por meio do incremento das constantes cinéticas de degradação observadas. Planejamento fatorial foi utilizado para a identificação de fatores significativos na degradação do fármaco em reator de escala piloto.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Reagentes e Soluções

Ibuprofeno foi utilizado a partir de sua forma sólida, grau farmacêutico (>99%).

$\text{TiO}_2$  foi usado na composição 75% anatase e 25% rutilo (P-25, EVONIK).

Acetonitrila e metanol grau cromatográfico (VETEC) foram utilizados como constituintes da fase móvel nas análises por HPLC.

Soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH (MERCK) e de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (VETEC) grau analítico foram

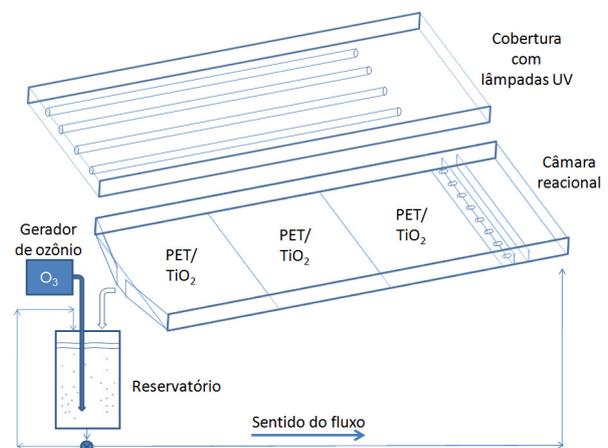
utilizadas para o ajuste do pH inicial nos ensaios de degradação.

As soluções de ibuprofeno foram preparadas em água destilada. Todas as demais soluções e fases móveis foram preparadas com água purificada em sistema Mili-Q®.

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  imobilizado em superfícies de PET foram obtidos conforme descrito por Barros et al. (2014).

### 2.2. Instrumentação

O reator utilizado nos ensaios de degradação é representado na Figura 1.



**Figura 1.** Diagrama do reator utilizado nos ensaios de degradação.

Disposta horizontalmente, com pequeno ângulo de inclinação ( $1$  a  $2^\circ$ ), a câmara reacional ( $5 \text{ cm} \times 100 \text{ cm} \times 22 \text{ cm}$ ) é constituída de aço inox e recebe em sua extremidade superior a solução sob tratamento, recirculada no sistema por uma bomba elétrica. Quatro lâmpadas UV com  $30 \text{ W}$  de potência e pico de emissão em  $254 \text{ nm}$  (PHILIPS), acionadas individualmente, possibilitam a irradiação sobre a lâmina de líquido a uma distância de aproximadamente  $6,0 \text{ cm}$  da superfície desta.

Na parte inferior da câmara reacional são acomodadas três placas retangulares de vidro ( $22 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ ), cuja função é fixar pelas bordas as superfícies de PET, de modo que o fluxo da solução sobre o conjunto resulte em uma lâmina de líquido de aproximadamente  $5 \text{ mm}$ .

Após percorrer a câmara fotocatalítica e atingir sua extremidade inferior, a solução retorna ao reservatório, a partir do qual é reiniciada a recirculação.



O sistema de ozonização da solução é formado por um gerador de ozônio que opera pelo efeito Corona (SUPERZON) e por uma bomba submersa que aspira por efeito Venturi através de um tubo flexível (1,0 m; d.i. 3 mm) a mistura de ar e ozônio do interior do gerador, transferindo os gases para a solução em tratamento através de bolhas de pequeno diâmetro lançadas no meio sob intensa homogeneização.

### 2.3. Ensaios de degradação

Na Tabela 1 são apresentados os fatores considerados no planejamento dos ensaios de degradação do ibuprofeno.

**Tabela 1.** Planejamento fatorial de degradação do ibuprofeno.

Fatores		(-)	(+)
1	Radiação	30 W	90 W
2	pH inicial	4	9
3	Área TiO <sub>2</sub>	660 cm <sup>2</sup>	1760 cm <sup>2</sup>

Nos experimentos realizados no reator em escala piloto, antes do início de cada ensaio de degradação o sistema era abastecido com 8 L de água destilada. A bomba de recirculação era então ligada para ajuste do fluxo e da altura da lâmina de água (5 mm) sobre as superfícies de PET/TiO<sub>2</sub>. Após pesagem e dissolução do fármaco para obter-se concentração inicial de 6 mg L<sup>-1</sup>, seguida de homogeneização da solução por 5 minutos, foi feito o ajuste do pH inicial do ensaio pela adição das soluções de NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A temperatura da solução permaneceu em 27 °C ±1 durante os ensaios.

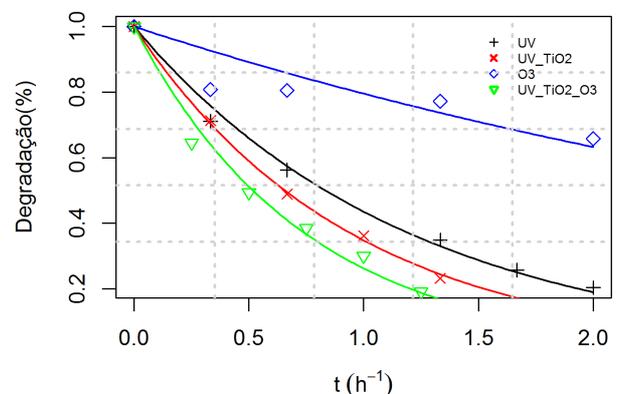
### 2.4. Análise Instrumental

O acompanhamento da concentração dos fármacos durante os ensaios de degradação foi feito por cromatografia líquida de alta eficiência (SHIMADZU) com coluna cromatográfica de dimensões 25 cm (comprimento) x 4,6 mm (diâmetro interno), fase estacionária octadecil silano e detector do tipo arranjo de diodos. Foi mantido o volume de injeção de 20 µL, com uso de injetor manual.

Fase móvel acetona:água 50:50; fluxo da fase móvel 1,0 mL min<sup>-1</sup>; temperatura do forno 35 °C; detecção em 264 nm.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 são apresentados gráficos obtidos a partir de ensaios de degradação de ibuprofeno por diferentes processos oxidativos, com uso do reator em escala piloto. Para cada conjunto de dados foi aplicado o modelo de primeira ordem, resultando nos gráficos representados pelas linhas contínuas.



**Figura 2.** Gráficos de degradação do ibuprofeno por diferentes processos oxidativos avançados.

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos parâmetros do modelo de primeira ordem calculados.

**Tabela 2.** Parâmetros do modelo de primeira ordem calculados para diferentes processos oxidativos.

Tratamento	K <sub>L</sub>	Erro
Ozonização (O <sub>3</sub> )	0,22886	0,03955
Fotólise direta (UV)	0,83233	0,02848
Fotocatálise heterogênea (UV/TiO <sub>2</sub> )	1,05723	0,01524
Fotocatálise + ozonização (UV/TiO <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	1,34029	0,05316

Os resultados mostram que a ozonização foi o processo que resultou em menor taxa de degradação. Esta informação é coerente com dados levantados em trabalhos anteriores, que apontam a ozonização direta do ibuprofeno como pouco eficiente (Melo et al., 2009).

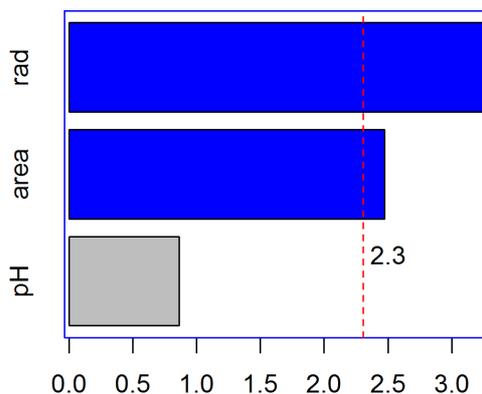


Os resultados obtidos para os processos de fotólise direta e fotocatalise heterogênea são coerentes com o esperado, uma vez que ao efeito da fotólise a fotocatalise heterogênea vem somar-se, favorecendo mais rápida degradação diante da maior produção de radicais no meio reacional (Michael et. al., 2014).

O uso combinado de ozônio,  $TiO_2$  e radiação ultravioleta resultou no maior valor da constante cinética de pseudo-primeira ordem. Considerando-se os valores das constantes, nota-se que o valor obtido é maior do que a soma das constantes cinéticas individuais dos processos UV/ $TiO_2$  e  $O_3$ , o que evidencia um efeito sinérgico entre os processos oxidativos combinados.

### 3.2. Experimento fatorial

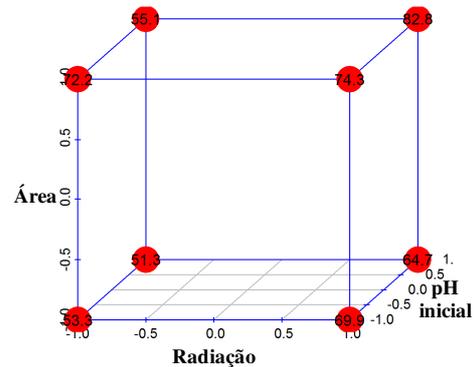
O gráfico de Pareto dos efeitos normalizados obtidos nos ensaios de degradação do ibuprofeno são apresentados na Figura 3.



**Figura 3.** Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados, obtidos no experimento fatorial de degradação do ibuprofeno. Fatores Radiação (rad), área de filme PET/ $TiO_2$  (area) e pH inicial (pH).

É evidenciada no gráfico a significância dos efeitos *Radiação* e *Área*, o que é esperado diante do perfil de degradação do ibuprofeno mediante estes tratamentos (Michael et al., 2014).

Os resultados apresentados na Figura 3 mostram que não foi verificado efeito significativo do pH sobre a extensão de conversão do ibuprofeno no sistema UV/ $TiO_2/O_3$ . Os resultados do experimento fatorial podem ser visualizados no gráfico de cubo apresentado na Figura 4.



**Figura 4.** Diagrama de cubo obtido nos ensaios de degradação do ibuprofeno em sistema UV/ $TiO_2/O_3$ .

Podemos explicar a tendência do valor de pH inicial sobre os resultados apresentados no diagrama de cubo ao considerarmos que o pKa do ibuprofeno (4,85) indica que este composto encontra-se predominantemente na forma aniônica em pH superior a 4,85, prevalecendo sua forma molecular em pH abaixo deste valor. Dado que o PCZ do  $TiO_2$  é 6,5, pode-se presumir que acima de pH 6,5 a adsorção da molécula de ibuprofeno pela superfície de  $TiO_2$  torna-se desfavorecida, uma vez que nestas condições ambas apresentam carga líquida negativa, podendo resultar em repulsão eletrostática, limitando a oxidação direta.

Contudo, mesmo sendo possível observar nos resultados esta tendência, o efeito não foi significativo.

### 5. CONCLUSÕES

Os experimentos possibilitaram a identificação de fatores com efeito significativo sobre a cinética de degradação do ibuprofeno em sistema UV/ $TiO_2/O_3$ . Os resultados foram relacionados às características de reatividade do fármaco.

O sistema UV/ $TiO_2/O_3$  mostrou-se adequado à degradação do ibuprofeno, de modo que degradação superior a 90% do composto original pôde ser alcançada sem dificuldades.

Efeito sinérgico da combinação dos processos de ozonização e fotocatalise heterogênea foi observado demonstrando a potencialidade de uso do sistema combinado.

### 6. REFERÊNCIAS



BARROS, A. L.; DOMINGOS, A. A. Q.; FECHINE, P. B. A.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. PET as a support material for TiO<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 131, p. 40175, 2014.

BUSER, H.; POIGER, T.; MÜLLER, M. Occurrence and Environmental Behavior of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater. *Environ. Sci.* v. 33, p. 2529–2535, 1999.

FRIEDMANN, D.; MENDIVE, C.; BAHNEMANN, D. TiO<sub>2</sub> for Water Treatment: Parameters Affecting the Kinetics and Mechanisms of Photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* V. 99, p. 398–406, 2010.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* v. 36, p. 1202–1211, 2002.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de Fármacos Residuais Por Processos

Oxidativos Avançados. *Quim. Nova.* v. 32, p. 188–197, 2009.

MICHAEL, I.; ACHILLEOS, A.; LAMBROPOULOU, D.; TORRENS, V. O.; PÉREZ, S.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D.; FATTA-KASSINOS, D. Proposed Transformation Pathway and Evolution Profile of Diclofenac and Ibuprofen Transformation Products during (sono)photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* v. 147, p. 1015–1027, 2014.

PETROVIC, M.; RADJENOVIC, J.; POSTIGO, C.; KUSTER, M.; FARRE, M.; ALDA, M. L. DE; BARCELÓ, D. Emerging Contaminants in Waste Waters: Sources and Occurrence. In *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste - Occurrence, Analysis and Effects*; Barceló, D.; Petrovic, M., Eds.; Springer, vol. 5, p. 1–35, 2008.

## 7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.