

## II - 024 - APLICAÇÃO DIRETA DE RESÍDUO DE PILHAS ALCALINAS COMO FOTOCATALISADOR EM PROCESSO SOLAR NO TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA COM DIAZEPAM

Guenther Carlos Couto Viana<sup>(1)\*</sup>, Elisângela Maria Rodrigues<sup>(1)</sup>, Iris Rebeca Dantas Leite<sup>(1)</sup>, Arthur Marinho Cahino<sup>(1)</sup>, Elisandra Scapin<sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil.

<sup>(2)</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, TO, Brasil.

\***Endereço:** Rua Boaventura, 669 - Indaiá - Belo Horizonte - MG - CEP: 31270020 - Brasil - Tel: (63) 98462-7443 - e-mail: [guenther\\_c@hotmail.com](mailto:guenther_c@hotmail.com)

### RESUMO

Os complexos impactos negativos gerados pelos contaminantes de preocupação emergente ao ambiente tem se tornado um desafio ao tratamento de água e efluentes, e com isso novas estratégias eficientes precisam ser estudadas, como a fotocatalise heterogênea. Na busca por tornar este processo econômico e ambientalmente viável, a utilização da radiação solar e a inserção de resíduos, como as pilhas alcalinas pós consumo, em substituição aos insumos utilizados na produção de catalisadores têm sido estudados. O presente trabalho teve por objetivo investigar o uso da pasta eletrolítica de pilhas pós consumo diretamente como catalisadores em processos fotocatalíticos solares. Foi estudada a pasta eletrolítica da pilha Panassonic Alkaline, que foi calcinada a 500°C. Os testes foram conduzidos em uma concentração de 1,5g/L de catalisador e no pH natural da amostra (6,8) e em pH alcalino (11,2) na degradação do fármaco, Diazepam. Após 2 horas, observou-se uma eficiência de remoção de 70,7% e 79,7% para o pH alcalino e o pH natural, respectivamente. Ante o exposto, conclui-se que a aplicação direta das pastas eletrolíticas da pilha estudada em processos de fotocatalise heterogênea solar, foi eficiente no tratamento de água contaminada com o fármaco diazepam.

**PALAVRAS-CHAVE:** Processos oxidativos avançados, Fotocatalise heterogênea, Contaminantes de preocupação emergente, Fármacos, Resíduos eletroeletrônicos.

### INTRODUÇÃO

O constante aumento na demanda de água pela população mundial, associado ao aumento na geração de contaminações ambientais complexas tem se tornado um grande desafio para o tratamento de água e efluentes (SHI et al., 2020). Neste cenário, um grupo de compostos vêm ganhando destaque, sendo denominados como contaminantes de preocupação emergente (CPE), que inclui fármacos, produtos de cuidados pessoais, agroquímicos, desreguladores endócrinos, entre outros (BRACK et al., 2015). Os CPE chegam aos compartimentos ambientais por diferentes vias, sendo as Estações de Tratamento de Efluentes – que não são projetadas para remoção deste – uma das principais fontes dessa contaminação (STARLING et al., 2019).

Além disso, em detrimento ao aumento excessivo do consumo de fármacos, novas contaminações por estes vêm sendo detectadas até mesmo em ambientes naturais (MASEMOLA et al., 2020). Os ansiolíticos da família dos benzodiazepínicos – que têm como grande representante o diazepam - são amplamente prescritos; pertencentes ao grupo dos contaminantes emergentes, tendo elevada persistência em matrizes aquosas e apresentando alto consumo pela sociedade, têm seu espectro ampliado de contaminação (TRAWIŃSKI e SKIBIŃSKI, 2017).

Em busca de reduzir o potencial poluidor dos fármacos e outros contaminantes a fotocatalise heterogênea é uma alternativa. É caracterizada pela presença de um catalisador sólido, semiconductor, capaz de absorver fótons e gerar sítios reativos que promovem a degradação dos contaminantes presentes no meio (SHI et al., 2020).

Muitos estudos têm buscado a viabilidade econômica e ambiental da fotocatalise heterogênea por diferentes rotas, sendo uma delas a inserção de resíduos em substituição aos insumos utilizados, que, alcançando bons resultados, torna-se uma multifacetária e promissora alternativa à destinação de resíduos e ao tratamento de matrizes ambientais (GALLEGOS et al, 2018).

Neste contexto, a aplicação direta de resíduos eletroeletrônicos, como as pilhas alcalinas pós consumo, resultaria em significativos ganhos em sustentabilidade ao processo, através da redução de custos com reagentes comerciais, além de dar uma destinação adequada aos resíduos que, eventualmente, são dispostos no ambiente de forma inadequada e tratados como rejeitos (ZHAO et al, 2020; ALCARAZ et al, 2020).

Assim, o presente trabalho tem como objetivo investigar a aplicação direta de um catalisador produzido a partir de pilhas pós consumo na fotocatalise heterogênea solar visando a degradação do contaminante de preocupação emergente diazepam.

## MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foram utilizadas as pilhas Panasonic Alkaline pós-consumo, coletadas na Universidade Federal do Tocantins (UFT). Para aplicação direta da pasta eletrolítica destas como catalisador, realizou-se a remoção mecânica da mesma do interior das pilhas, esta foi então macerada, lavada com água destilada e calcinada em forno mufla a 500°C por 4h (Zhao, et al. 2020). A caracterização deste material pode ser consultada em Viana (2022).

Devido à baixa solubilidade do diazepam, foi feita uma solução em metanol adicionando-se em uma concentração de 1 g/L, sendo submetida à agitação em agitador magnético por 2h, esta solução foi denominada solução estoque (CUNHA et al., 2019; RATH et al., 2016).

A quantificação dos resultados foi feita pelo Laboratório de Pesquisa em Química Ambiental e Biocombustíveis (LAPEQ) da UFT por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), em cromatógrafo Agilent 1260 Infinity II desenvolvida pelo método de eluição isocrática, utilizando-se uma coluna Zorbax Elipse Plus-C18 4-Pack (4,6 x 12,5 mm) e pré coluna preenchida com material semelhante a coluna principal. A fase móvel utilizada será Metanol (grau CLAE) e água deionizada (proporção 90:10 v/v). O comprimento de onda de 228 nm, temperatura da coluna de 30°C e volume de injeção de 20 µL.

A partir da solução estoque foram realizadas diferentes diluições em água Milli-Q para obtenção da curva de calibração, utilizada para a determinação das concentrações do fármaco após o tratamento. O cromatograma representativo do padrão analítico da amostra de diazepam pode ser observado na Figura 1, bem como a curva de calibração na Figura 2.

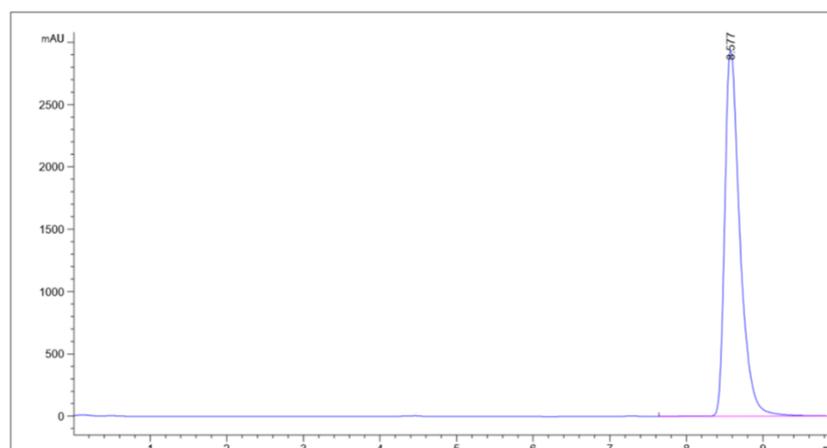


Figura 1. Cromatograma representativo do padrão analítico do Diazepam para quantificação por CLAE.

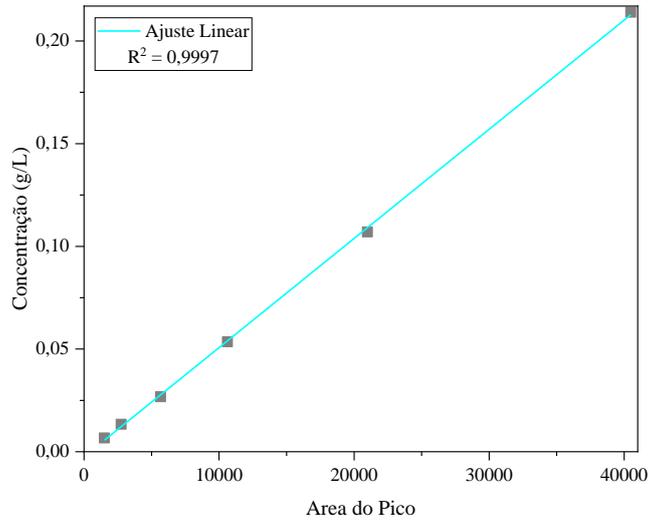


Figura 2. Curva de calibração para quantificação do Diazepam.

Os testes fotocatalíticos solares foram conduzidos com 100 ml da solução de Diazepam a uma concentração de 0,08 g/L, sendo utilizada a concentração do catalisador de 1,5g/L, e testados dois valores de pH, o natural da amostra - a saber 6,8 - e o pH 11,2. A concentração de catalisador utilizada, bem como o pH básico foram determinados em estudos de otimização deste material por Viana (2022). As amostras foram expostas ao sol com agitação em mesa agitadora orbital. Em ambas as condições de pH testadas foram retiradas amostras em tempos pré-definidos (5, 15, 30, 60 e 120 min) para verificação da degradação ao longo do tempo, sendo também registrados e analisados os valores de pH ao longo do tempo.

## RESULTADOS

Analisando o cromatograma final da degradação do diazepam após duas horas (Figura 3) observa-se o surgimento de um novo pico referente a um produto de degradação do fármaco ( $t = 9,16$  min). Segundo West e Rowland (2012) o principal produto de degradação do diazepam 5-cloro-2-metil-amino-benzofenona, esse trabalho também constatou o aparecimento do pico referente a este composto nos cromatogramas com tempos maiores que do diazepam, próximo a 9 min. Diante disso, pode-se afirmar que o tratamento aplicado não levou a degradação completa, ou mineralização do composto alvo, mas provocou uma conversão do diazepam.

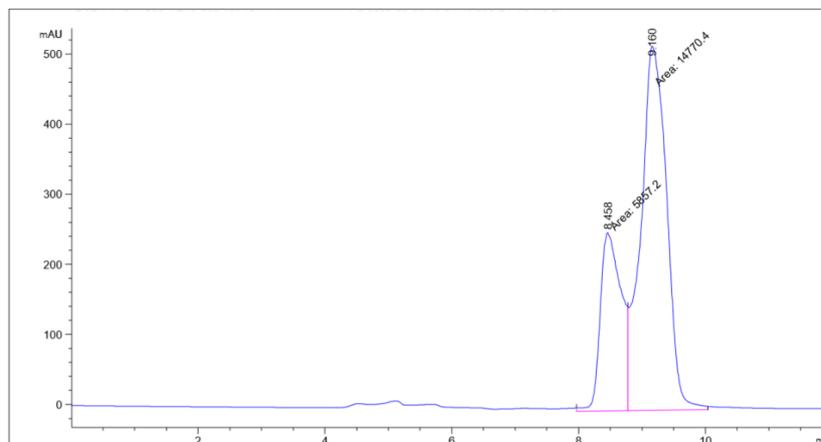
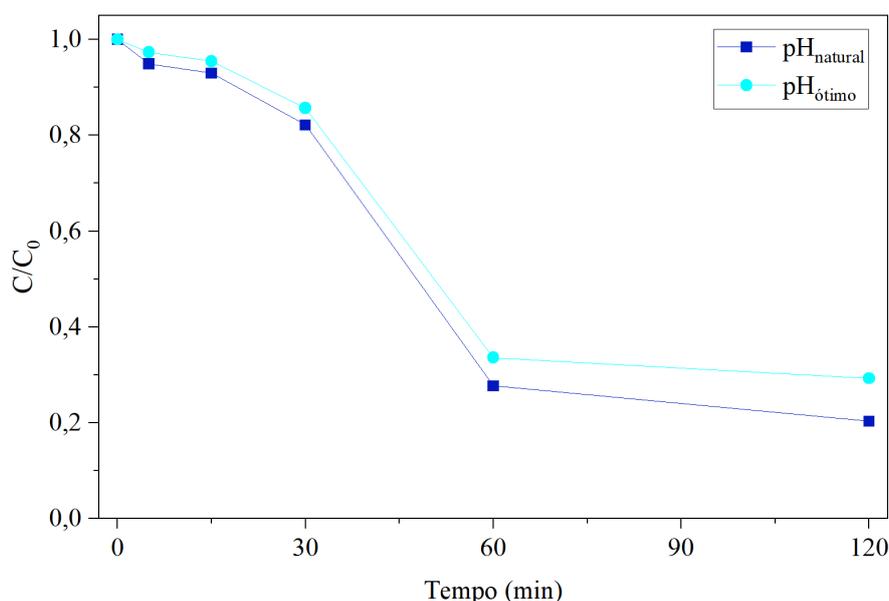


Figura 3. Cromatograma final da amostra de diazepam tratada por fotocatalise heterogênea com pH natural.

A degradação do diazepam foi verificada ao longo do tempo sob duas condições de pH como já descrito, estes dados estão expressos na Tabela 1, utilizados para construir o gráfico da Figura 4.

**Tabela 1. Eficiências de conversão do diazepam na fotocatalise solar ao longo do tempo através das diferentes condições de pH inicial.**

Amostra	Tempo (min)					
	0	5	15	30	60	120
pH natural (6,8)	0	5,1	7,1	17,9	72,3	79,7
pH básico (11,2)	0	2,7	4,6	14,3	66,4	70,7



**Figura 4. Eficiências de conversão do diazepam na fotocatalise solar ao longo do tempo através das diferentes condições de pH inicial.**

Frente a literatura, pode-se considerar bastante significativos os valores de conversão obtidos após 120 minutos de reação, chegando a 79,7% na amostra com pH natural e 70,7% com o pH básico. Cunha et al. (2019) sintetizou um catalisador misto de TiO<sub>2</sub> e carvão ativado e obteve 97,5% de eficiência na conversão do diazepam em uma câmara de simulação solar após 60 min de reação, esse resultado diferencia-se do presente trabalho por ter uma radiação controlada, sem todos os interferentes da exposição ao sol, além de não trabalhar com um resíduo pós-consumo como catalisador.

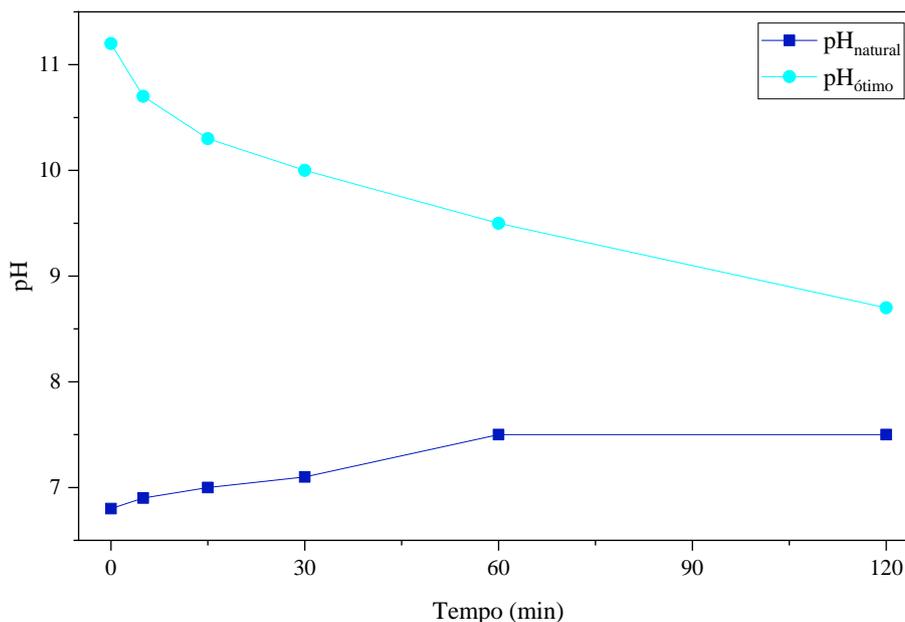
Yang et al. (2020) compararam os processos CI/UV e CI/Simulação solar durante 90 min e obteve uma eficiência de 90,1 e 72,4% de conversão do diazepam respectivamente. Observa-se mais uma vez, que mesmo em condições simuladas, a radiação solar apresenta um resultado inferior quando comparado com o UV artificial.

Tratando-se de degradação completa do diazepam, Mitsika et al. (2021) alcançaram eficiências acima de 90% através do foto-fenton conduzido por 3 h, período superior ao presente trabalho, mesmo com um processo homogêneo, naturalmente mais eficiente, e irradiado artificialmente.

O comportamento do pH ao longo do tempo é de extrema importância para compreensão dos mecanismos de degradação, assim essa variável foi aferida durante o processo e foram registradas na Tabela 2, e podem ser observadas graficamente na Figura 5.

**Tabela 2. pH ao longo do tempo na conversão do diazepam por fotocatalise solar em diferentes condições de pH inicial.**

Amostra	Tempo (min)					
	0	5	15	30	60	120
pH natural	6,8	6,9	7,0	7,1	7,5	7,5
pH básico	11,2	10,7	10,3	10	9,5	8,7



**Figura 5. pH ao longo do tempo na conversão do diazepam por fotocatalise solar em diferentes condições de pH inicial.**

Tal comportamento do pH apresentado na conversão do diazepam, frente à leve superioridade da amostra submetida ao tratamento no pH natural (6,8), em que esta, ao final do processo, chegou a um pH de 7,5, ou seja, durante todo o processo apresentou valores inferiores ao  $pH_{pcz}$  do catalisador (7,8) (Viana, 2022). Nessas condições de pH, a superfície do catalisador encontra-se carregada positivamente, tendo assim uma melhor afinidade com espécies aniônicas. Em meio aquoso o diazepam é dissociado em cátions e ânions, por isso observa-se valores tão próximos de eficiência mesmo em pHs tão diferentes.

## CONCLUSÕES

Constatou-se o potencial do catalisador para utilização em processos fotocatalíticos, obtendo-se um resultado significativo na degradação/conversão do diazepam, não sendo verificada uma influência do pH, característica favorável para aplicação do método em valores de pH próximos da neutralidade. Neste ponto recomenda-se a futuros trabalhos testar a toxicidade das amostras tratadas, através de diferentes organismos, bem como, avaliar a biodegradabilidade dos compostos formados, verificando-se, assim, o impacto do tratamento na toxicidade e recalcitrância da amostra.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alcaraz, L. et al. Photocatalytic Activity of  $Zn_xMn_{3-x}O_4$  Oxides and ZnO Prepared From Spent Alkaline Batteries. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, 2020.
2. Bacchi, S. et al. Fit for Purpose Experimental Designs and Analyses in Chemical Development. **Organic Process Research & Development**, v. 14, n. 2, p. 332-338, 2010.
3. Cunha, D. L. et al. Optimization of Benzodiazepine Drugs Removal from Water by Heterogeneous Photocatalysis Using  $TiO_2$ /Activated Carbon Composite. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 7, p. 1-17, 2019.
4. Masemola, D. P. et al. The occurrence and exposure risk assessment of psychoactive drug residues and metabolites in aquatic environment. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 178, p. 112944, 2020.
5. Mitsika, E. E. et al. Optimized Photo-Fenton degradation of psychoactive pharmaceuticals alprazolam and diazepam using a chemometric approach—Structure and toxicity of transformation products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123819, 2021.
6. Rath, S. et al. Fate of ivermectin in the terrestrial and aquatic environment: mobility, degradation, and toxicity towards *Daphnia similis*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 6, p. 5654-5666, 2016.
7. Shi, J. et al. Modified  $TiO_2$  particles for heterogeneous photocatalysis under solar irradiation. **Materials Letters**, v. 279, p. 128472, 2020.
8. Starling, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of hazardous materials**, v. 372, p. 17-36, 2019.
9. Trawiński, J., Skibiński, R. Studies on photodegradation process of psychotropic drugs: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1152-1199, 2017.
10. VIANA, G. C. C. **Produção, caracterização e aplicação de fotocatalisadores heterogêneos a partir de pilhas alcalinas pós consumo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2022.
11. West, C. E.; Rowland, S. J. Aqueous phototransformation of diazepam and related human metabolites under simulated sunlight. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 9, p. 4749-4756, 2012.
12. Yang, B. et al. Transformation of diazepam in water during UV/chlorine and simulated sunlight/chlorine advanced oxidation processes. **Science of The Total Environment**, v. 746, p. 141332, 2020.
13. Zhao, Z., Shen, B., Hu, Z., Zhang, J., He, C., Yao, Y., Dong, F. Recycling of spent alkaline Zn-Mn batteries directly: Combination with  $TiO_2$  to construct a novel Z-scheme photocatalytic system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123236, 2020.