

## PREPARAÇÃO E USO DE ELETRODOS NANOESTRUTURADOS DE $\text{TiO}_2$ NA DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DO FÁRMACO PROPRANOLOL

COSTA, Diego<sup>1</sup>; MORAES, Peterson Bueno<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Mestrando, Faculdade de Tecnologia, FT –UNICAMP, Limeira, São Paulo, diego.costa54@gmail.com.

<sup>2</sup> Professor, Faculdade de Tecnologia, FT- UNICAMP, Limeira, São Paulo, peterson@ft.unicamp.br

**RESUMO** – O processo fotoeletrocatalítico se apresenta como um potencial candidato para tratamento de águas superficiais contendo compostos farmacêuticos, frente à ineficiência dos tratamentos convencionais em degradar estes compostos. O projeto é dividido em três etapas: (i) determinação do fármaco Propranolol (PRO) através de uma técnica eletroanalítica; (ii) síntese e caracterização de eletrodos nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$  e correlação entre as propriedades fotocatalíticas e estruturais do material; (iii) aplicação do processo fotoeletrocatalítico utilizando os eletrodos nanoestruturados na degradação de soluções de Propranolol, sendo que neste trabalho é abordada a primeira etapa. Os experimentos consistiram do uso da Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) utilizando eletrodos à base grafite para a determinação de diferentes concentrações de PRO em matriz água, como alternativa à utilização de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) normalmente empregada para a determinação de compostos farmacêuticos. Foi obtida curva analítica [PRO] *versus* Corrente com alto grau de correlação, em 1,09 V.

**Palavras-chave:** Voltametria de Pulso Diferencial; Propranolol, Fotocatálise Heterogênea.

### INTRODUÇÃO

Um grande número de produtos farmacêuticos têm sido detectados em águas superficiais, entre eles, o Propranolol (PRO), evidenciando a ineficiência dos métodos convencionais de tratamento atuais. Nos últimos anos, maior preocupação tem sido levantada sobre os potenciais efeitos no ambiente aquático destes compostos. Um dos processos que apresentam eficiência para a remoção desses fármacos é a fotocatalise heterogênea associada à eletrólise (chamado processo fotoeletrocatalítico) que baseia-se na intermediação do radical hidroxila e outros radicais capazes de oxidar compostos recalcitrantes, tóxicos e baixa biodegradabilidade (HOMEM e SANTOS, 2011). O propranolol e seus derivados são determinados comumente utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), uma técnica sensível aos subprodutos gerados durante modificações da molécula, mas que apresenta alto custo analítico e pode demandar excessivo tempo para desenvolvimento e validação do método. Em contrapartida, a literatura mostra outras possibilidades para tais determinações, como o uso de técnicas eletroanalíticas, que apresentam rapidez, custo moderado, simplicidade instrumental e confiabilidade dos resultados (ABDEL, ABDEL e HADAD, 2015).

Neste trabalho, foi demonstrada a possibilidade de aplicação da Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) como alternativa à CLAE para determinação do PRO em baixas concentrações.

## **METODOLOGIA**

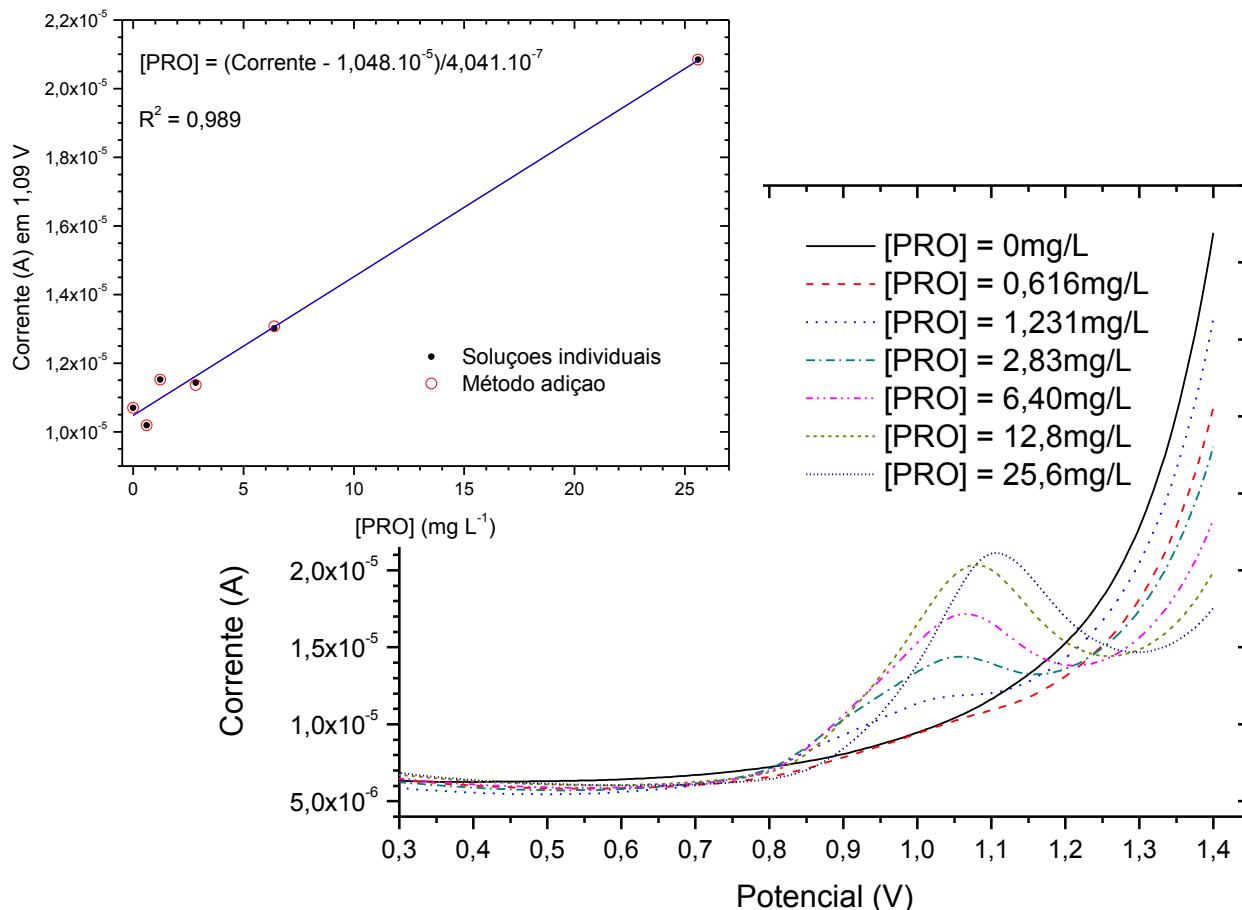
Para a determinação do fármaco e obtenção da curva analítica utilizando a técnica eletroanalítica de VPD, foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30, tendo como eletrodo de referência prata cloreto de prata (Ag/AgCl) construído, eletrodo auxiliar de platina em forma espiral e solução eletrolítica de sulfato de sódio (Synth, P.A.) 0,1mol/L. Os eletrodos de trabalho utilizados foram de carbono vítreo em forma de disco de 2 mm, grafite de pilha tipo A e AA marca Panasonic e grafite de lápis tipo HB e 2H da Faber Castel. Os eletrodos provenientes da pilha foram submetidos à tratamento de 12 horas em ácido nítrico 1:1 v/v (água deionizada:ácido) marca Synth (P.A) para a limpeza de resíduos metálicos. Antes de realizar as medidas, os eletrodos foram submetidos a polimento utilizando lixa de granulometria 1200, para a obtenção de uma superfície de contato com menor rugosidade possível.

Inicialmente, foram realizadas Voltametrias Cíclicas para verificação das condições da reação, tais como reversibilidade e comportamento eletroquímico do eletrodo, da solução eletrolítica e do PRO. Em etapa seguinte, Voltametrias de Pulso Diferencial foram obtidas entre 0 V e 1,4 V, velocidade de varredura 0,025 V/s, amplitude de pulso 50 mV, largura de pulso 50 ms. O uso desta técnica e valores dos parâmetros foi baseado no trabalho de Baranowska e Koper (2011).

## **RESULTADOS**

Inicialmente, as voltametrias obtidas com o eletrodo de carbono vítreo não apresentaram os resultados esperados, ou seja, uma correspondência linear entre a corrente e a concentração de PRO e sem surgimento de picos adicionais além daqueles esperados de oxidação. Nos experimentos iniciais, ocorreram significativos deslocamentos dos valores máximos de potencial indicando possível adsorção de espécies no eletrodo, o que modificou sua área e conseqüentemente fez variar os valores de corrente entre cada medida. Com o uso dos eletrodos provenientes das pilhas, o problema da variação da corrente foi solucionado, mas ainda apresentando deslocamento no potencial. Foram então variadas as áreas de contato dos eletrodos com a solução; mesmo assim, não foram obtidos resultados consoantes com trabalhos na área. Conseqüentemente foram utilizados os eletrodos de grafite de lápis: primeiramente o grafite 2H, o qual apresentou comportamento resistivo provavelmente devido aos altos valores de argila em sua composição; em seguida, o eletrodo de grafite HB, que apresentou menores deslocamentos nos valores de potencial, devido ao menor teor de argila (Figura 1). Em todos os testes foram realizadas medidas a partir de soluções individuais contendo as concentrações desejadas, assim como realizadas medidas em soluções com concentrações crescentes (método da adição), sendo obtidos resultados correspondentes.

**Figura 1:** Curva analítica da voltametria de pulso diferencial (superior esquerda) e Gráfico da Voltametria de pulso diferencial em função do Potencial com eletrodo de grafite (à direita, inferior)



## CONCLUSÕES PARCIAIS

Mediante os devidos cuidados experimentais, a técnica eletroanalítica utilizada (Voltametria de Pulso Diferencial) apresentou-se adequada à determinação do fármaco Propranolol em baixas concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$  a  $\text{mg L}^{-1}$ ). Foi possível obter uma curva analítica [PRO] versus Corrente com alto grau de correlação, em potencial de 1,09 V.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL HAMEED, E.A.; ABDEL SALAM, R.A.; HADAD, G.M. Chemometric-assisted spectrophotometric methods and high performance liquid chromatography for simultaneous determination of seven  $\beta$ -blockers in their pharmaceutical products: A comparative study. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* v.141, pp.278–286, 2015.
- BARANOWSKA, I.; KOPER, M. Electrochemical behavior of propranolol and its major metabolites, 4'-hydroxypropranolol and 4'-hydroxypropranolol sulfate, on glassy carbon electrode. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.22, pp.1601–1609, 2011.
- HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. *J. Environ. Manage.*, v.92, pp.2304–2347, 2011.