

Degradação do microcontaminante tetraciclina empregando partícula tipo *core-shell* de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}@\text{TiO}_2$ como fotocatalisador no tratamento de água residuária sintética

Tetracycline microcontaminant degradation using $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}@\text{TiO}_2$ core-shell particle as photocatalyst in the treatment of synthetic wastewater

RESUMO

O objetivo dessa pesquisa foi sintetizar partículas do tipo $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}@\text{TiO}_2$, caracterizá-las e avaliar o potencial destas para a degradação fotocatalítica do fármaco tetraciclina (TCT) em água residuária sintética. Os sólidos obtidos foram caracterizados por meio de medidas de difração de raios X (XRD) e análises termogravimétricas (TGA). As variáveis pH, concentração de H_2O_2 e massa de partícula foram previamente otimizadas empregando DCCR 2³, sendo as determinações analíticas realizadas em espectrofotômetro. A fim de obter as taxas de reação e o tempo de meia-vida, os dados experimentais foram ajustados a modelos cinéticos nas condições estudadas. A caracterização indicou predominância de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e TiO_2 rutilo. A otimização forneceu como condição ideal 38 mg L^{-1} H_2O_2 , 0,12 g L^{-1} de partícula e pH 6. Observou-se uma maior degradação da TCT no processo Foto/ H_2O_2 / $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}@\text{TiO}_2$ para a partícula tratada a 800°C, com remoção de 99 % da TCT no tempo de duas horas. A cinética de degradação apresentou melhor ajuste ao modelo de primeira ordem com uma constante k igual 0,06 min^{-1} e um tempo de meia vida de 11,4 min. Tais resultados sugerem que a aplicação do processo para a degradação da TCT em soluções aquosas contaminadas é um método promissor.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatalisadores. Micropoluentes. Degradação

ABSTRACT

The objective of this research was to synthesize $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}@\text{TiO}_2$ particles, characterize them and evaluate their potential for photocatalytic degradation of tetracycline drug (TCT) in synthetic wastewater. The obtained solids were characterized by X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA) measurements. The variables pH, H_2O_2 concentration and particle mass were previously optimized using DCCR 2³, and the analytical determinations were performed in a spectrophotometer. In order to obtain reaction rates and half-life, the experimental data were adjusted to kinetic models under the studied conditions. The characterization indicated a predominance of rutile $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and TiO_2 . Optimization provided as optimal condition 38 mg L^{-1} H_2O_2 , 0.12 g L^{-1} particle and pH 6. Higher TCT degradation was observed in the Foto / H_2O_2 / $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}@\text{TiO}_2$ process for the particle treated at 800 °C, with 99% removal of TCT within two hours. The degradation kinetics presented the best fit to the first order model with a constant k equal 0.06 min^{-1} and a half-life of 11.4 min. These results suggest that the application of the process for TCT degradation in contaminated aqueous solutions is a promising method.

KEYWORDS: Photocatalysts. Micropollutants. Degradation.

Cesar Augusto Kappes
cesarkappes00@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Ismael Laurindo Costa Junior
isma_lr@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Renata Mello Giona
renatam@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Kevin Augusto Ferreira
kevin.af.sh@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

O monitoramento de fármacos residuais no meio ambiente tem gerando um grande interesse, tendo em vista que muitos desses compostos são encontrados em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e águas naturais (STUMPF et al, 1999). Os antibióticos – que constituem 15% das classes farmacêuticas encontradas no meio ambiente (SANTOS et al, 2010) – são aplicados em grande escala no Brasil, e vem recebendo uma maior atenção devido sua baixa biodegradabilidade e capacidade de produzir bactérias resistentes (FRANK, 2005). As tetraciclina constituem um vasto grupo de antibióticos sintetizados tanto naturalmente através de fungos quanto por processos semissintéticos, que tem seu uso aplicado no combate de úlceras bacterianas e acne. São substâncias anfóteras que apresentam baixa solubilidade, portanto quando em forma de cloridratos apresentam certa estabilidade (BUTH, 2009). No que diz respeito ao tratamento de efluentes, algumas técnicas são comumente empregadas. Os tratamentos físico-químicos e biológico mostram-se bastante eficientes na destruição de compostos tóxicos – oxidando e reduzindo os contaminantes (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Nesse sentido, o objetivo dessa pesquisa foi sintetizar partículas do tipo $Fe_{3-x}O_{4-y}@TiO_2$, caracterizá-las e avaliar o potencial destas para a degradação fotocatalítica do fármaco tetraciclina em água residuária sintética.

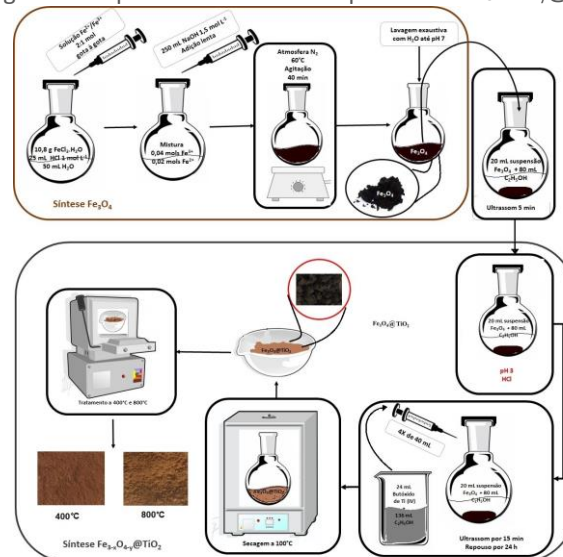
METODOLOGIA

O fármaco tetraciclina (TCT) foi adquirido na forma de padrão analítico da marca (Sigma-Aldrich®) com pureza de $\geq 95,0\%$. Foram preparadas soluções estoque desse fármaco a 1000 mg L^{-1} . Nas reações de fotocatalise foi utilizado peróxido de hidrogênio P. A. (H_2O_2 , Alpathec®). Para a preparação das soluções tampões de fosfato, foram utilizados os seguintes reagentes, fosfato de potássio P.A (K_3PO_4 , Êxodo®), fosfato de potássio monobásico anidro P.A. (KH_2PO_4 , Êxodo®), fosfato de potássio dibásico P.A. (K_2HPO_4 , Alphatec®) e ácido fosfórico 85% P.A. (H_3PO_4 , Moderna®). síntese das partículas $Fe_{3-x}O_{4-y}@TiO_2$ foi realizada adaptando-se o método descrito por Wang *et al*, (2010) e Zhao *et al*, (2008). O processo é descrito na Figura 1. O sólido obtido foi tratado termicamente à 100, 400 e 800 °C e caracterizado por medidas de difração de raios X (XRD) usando um Difractômetro Empyrean de 2 a 50 graus e tempo de permanência de 2 min. As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no equipamento Perkin Elmer STA 6000, com aproximadamente 8 mg da amostra, que foram colocados em platino aberto e pré-aquecido a 100 °C durante 5 min. Foi usada atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de fluxo de 20 mL min^{-1} e uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , utilizando faixa de aquecimento de até 600 °C.

As medidas de concentração da TCT ocorreram em espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS de varredura de feixe simples, (PerkinElmer™ LAMBDA XLS), no intervalo de 200 a 400 nm com resolução de 2nm. Foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. A calibração foi realizada em curva analítica de 2, 6, 10, 14, 18 e 22 mg L^{-1} nos pH 3, 5, 6, 7, 8 e 10 do fármaco. Para os ensaios de degradação foi utilizado um reator em escala laboratorial, operando em sistema batelada, constituído por quatro recipientes de 250 mL colocados no interior do reator sobre quatro agitadores magnéticos (Fisatom®). O reator é constituído por uma caixa de metal com dimensões, 57 cm x 47 cm x 47

cm, selada a fim de aumentar a incidência de radiação UV sobre a solução. A caixa é equipada com quatro lâmpadas de mercúrio (PURITEC HNS 15 W) de baixa pressão (OSRAM™ Germicidal) utilizada como fonte de radiação UV, fixada na parte superior a cerca de 20 cm de distância da solução.

Figura 1. Esquema de síntese das partículas Fe_{3-x}O_{4-y}@TiO₂



Fonte: Autoria própria

Utilizaram-se delineamentos experimentais com o propósito de verificar a influência das variáveis pH, concentração de H₂O₂ e massa de partículas. Inicialmente, elaborou-se um planejamento fatorial 2³ com 3 repetições no ponto central (pH (5 (-1), 7 (0) e 9 (+1)), [H₂O₂] (10 (-1), 25 (0) e 45 (+1)mg L⁻¹) e [massa] (0,10 (-1), 0,175 (0) e 0,2 (+1) g L⁻¹) para fotocatalise heterogênea,. A concentração de TCT foi fixada em 10 mg L⁻¹ e o tempo de exposição em 30 min. Para otimizar as condições tomou-se por base o planejamento inicial que foi expandido para um DCCR (Tabela 1).

Tabela 1. Níveis codificados e reais das variáveis independentes do DCCR 2³.

Variáveis Independentes	Níveis codificados e reais das variáveis independentes				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
pH	1,64	3	5	7	8,36
[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	18,1	25	35	45	51,8
[Massa] (g L ⁻¹)	0,03	0,1	0,2	0,3	0,37

Fonte: Autoria própria

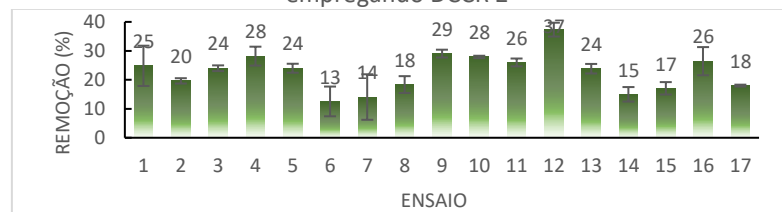
Após obtidas as condições otimizadas foram realizadas ensaios de degradação e os dados experimentais obtidos para a fotocatalise heterogênea foram ajustados aos modelos ordem zero, primeira ordem e segunda ordem, assim como, para determinação do tempo de meia-vida da TCT (CARLSON et al, 2015) (PETRUCCI, 2007).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fármaco TCT possui duas bandas máximas de absorção nas regiões de 268 e 360 nm, faixas que são abrangidas no ultravioleta médio, sendo a primeira banda, escolhida para monitoramento. Na caracterização das partículas observou-se que as amostras tratadas a 100 e 400 °C mantiveram as propriedades

magnéticas, enquanto a amostra de 800 °C perdeu esta propriedade. Na análise DRX foram observados picos característicos de TiO₂ na forma rutilo, com uma menor parcela de anatase na amostra de 800 °C. No tratamento de 400 °C, observou-se apenas o TiO₂ anatase, e a 100 °C não se observou picos característicos do TiO₂, o que deve-se a estrutura de baixa cristalinidade e predominantemente amorfa obtida (SANTOS, 2017). Também foram observados picos característicos de α-Fe₂O₃ e FeO e praticamente a extinção do Fe₃O₄ justificando a perda da propriedade magnética à 800°C. A análise TGA não indicou perdas de massas significativas nas partículas tratadas as 400°C e 800°C. Para 100°C forma observadas perdas atribuídas a resíduos de álcool e água absorvida e a decomposição de compostos orgânicos (KHASHAN et al, 2017). A interpretação dos Planejamento fatorial 2³ inicial indicou necessidade de deslocamento dos valores de pH e massa de partícula visando obter melhores respostas. Com isso o DCCR foi realizado (Tabela 1) e os resultados apresentados na Figura 2.

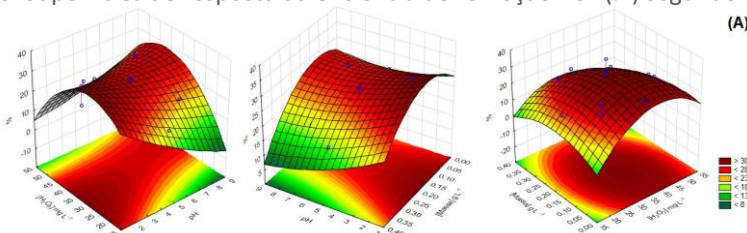
Figura 2. Percentual de remoção do TCT nos ensaios realizado para otimização empregando DCCR 2³



Fonte: Autoria própria

Dos ensaios 8 a 17, o que apresenta melhor resultado é o 12, cujo pH é mais ácido dentre os demais. Verificou-se que uma grande quantidade de partícula e baixas concentrações de H₂O₂ desfavorecem a degradação. A Figura 3 representa o comportamento do processo de fotocatalise empregando as partículas quanto a eficiência de remoção de TCT pela superfície de resposta obtida no DCCR.

Figura 3. Superfícies de resposta da eficiência de remoção TCT (%) segundo o DCCR



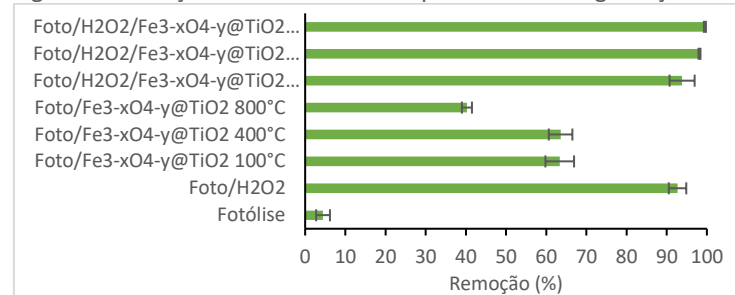
Fonte: Autoria própria

Considerando as variáveis pH e H₂O₂, observou-se que uma concentração de peróxido de hidrogênio de aproximadamente 35 mg L⁻¹ e um pH mais ácido favorecem a eficiência de remoção do fármaco. Os valores ótimos, considerando as condições experimentais testadas e indicados pela superfície de resposta foram: pH 6, [H₂O₂] 38 mg L⁻¹ massa 0,12 g L⁻¹. Em linhas gerais, entre as três variáveis estudadas, verificou-se que a concentração de H₂O₂ foi a que apresentou maior influência no processo de degradação da TC. A Figura 4 representa os dados experimentais para a avaliação cinética do comportamento de degradação pelos processos empregados e suas variações para fins de comparação.

A TCT apresentou maior redução de sua concentração quando tratada no processo Foto/H₂O₂/Fe_{3-x}O_{4-y}@TiO₂ 800°C, em que obteve-se praticamente 99 % de degradação. Um estudo utilizando partículas do tipo Fe₃O₄@TiO₂, Du et al (2017)

obtiveram uma degradação de cerca 95% da tetraciclina em no processo com H_2O_2 e radiação UV. Yu et al (2019) obtiveram, para o processo $UV/Fe_3O_4@TiO_2/H_2O_2$, degradação de 98 %. Melo et al (2009), através do processo TiO_2/UV , obtiveram degradação de 87 % da TCT. Com base no resultado de outros estudos, tanto de processos semelhantes quanto distintos, observamos resultados semelhantes para a degradação da TCT.

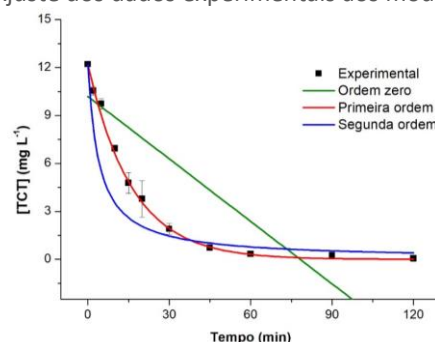
Figura 4. Remoção da TCT durante os processos de degradação testados.



Fonte: Autoria própria

A fim de obter um melhor entendimento do processo de fotodegradação do antibiótico de interesse em meio aquoso, os dados experimentais do processo que apresentou maior eficiência ($Foto/H_2O_2/Fe_{3-x}O_{4-y}@TiO_2$) foram ajustados aos modelos cinéticos de ordem zero, primeira e segunda ordem por meio de regressão não linear.(Figura 5).

Figura 5. Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos.



Fonte: Autoria própria

Obteve-se melhor ajuste do modelo de primeira ordem (R^2 99,9), com uma constante k de $0,06 \text{ min}^{-1}$ e um tempo de meia vida de 11,4 min, sendo, portanto, superiores aos do modelo de ordem zero e segunda ordem, indicando que o comportamento cinético da TCT empregando $Foto/H_2O_2/Fe_{3-x}O_{4-y}@TiO_2$ segue este modelo. Numa reação de primeira ordem, a velocidade de reação depende somente da concentração de um dos reagentes (ATKINS, 2010) Existem na literatura, estudos preliminares que empregam a degradação da TCT em meio aquoso, que também obtiveram uma cinética de primeira ordem e constantes (k) de $0,0069$ e $0,24 \text{ min}^{-1}$ respectivamente (BUTH, 2009; DU et al, 2017), valores desconcordantes com este estudo, no qual observou-se melhor taxa de reação.

CONCLUSÕES

Verificou-se que ocorreu maior degradação no processo $Foto/H_2O_2/Fe_{3-x}O_{4-y}@TiO_2$. O planejamento experimental empregado permitiu avaliar as diferentes condições experimentais, em termos de massa de partícula, concentração de H_2O_2

e pH do meio. A cinética de degradação observada foi condizente com o modelo de primeira ordem para o tratamento de Foto/H₂O₂/Fe_{3-x}O_{4-y}@TiO₂, e a determinação da constante cinética do fármaco apresentou diferença com alguns estudos pioneiros já realizados, entretanto, ressalta-se a dificuldade de comparação devido a variabilidade das condições experimentais. Em linhas gerais os resultados são promissores.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Medianeira pelo espaço e equipamentos cedidos. À UTFPR campus Pato Branco pela promoção do evento Sicate XXIV.

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P.; PAULA, J. de **Físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010.
- BUTH, D. F. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado** (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil. 2009.
- CARLSON, J. C.; STEFAN, M. I.; PARNIS, J. M.; METCALFE, C. D. Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution. **Water Research**, v. 84, p. 350-361, 2015.
- DU, D., SHI, W., WANG, L., ZHANG, J. Yolk-shell structured Fe₃O₄@void@TiO₂ as a photo-Fenton-like catalyst for the extremely efficient elimination of tetracycline. **Applied Catalysis B: Environmental**, 200, 484-492. 2017.
- FRANK, C. S. **Concepção, construção e avaliação de fotorreatores catalisados na degradação de carga poluente e amoxicilina em efluente hospitalar**. Tese (Doutorado em ciências) – Centro de ciências naturais e exatas, Universidade Federal de Santa Maria. Santa maria, 2005.
- KHASHAN, S., DAGHER, S., TIT, N., ALAZZAM, A., OBAIDAT, I., Novel method for synthesis of Fe₃O₄@TiO₂ core/shell nanoparticles. **Surf. Coat. Technol.** **322**, 92-98. 2017.
- MELO, S. A. S., TROVÓ, A. G., BAUTITZ, I. R., NOGUEIRA, R. F. Degradation of residual pharmaceuticals by advanced oxidation process. **Química Nova**, 32(1), 188-197. (2009).
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, Campinas, Vol. 21, No. 1, p. 69-72, 1998.
- PETRUCCI, R. H., **General Chemistry: Principles and Modern Applications**. New Jersey: Pearson Education Inc., 9 ed, 2007.
- SANTOS, L. M. dos. Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea. Tese (Doutorado em Química), Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2017.
- SANTOS, L. H., A. N. ARAUJO, A. FACHINI, A. PENA, C. DELERUE-MATOS e M. C. MONTENEGRO. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **J Hazard Mater**, v.175, n.1-3, p.45-95. 15 Mar. 2010.
- STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W.; Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of the Total Environment**. Amsterdam, Vol. 225, No. 1-2, p. 135-141, 12 jan. 1999.
- WANG, J.; ZHENG, S.; SHAO, Y.; LIU, J.; XU, Z.; ZHU, D. J. Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, 349(1), 293-299. 2010.
- YU, X., LIN, X., FENG, W., LI, W. Effective Removal of Tetracycline by Using Bio-Templated Synthesis of TiO₂/Fe₃O₄ Heterojunctions as a UV-Fenton Catalyst. **Catalysis Letters**, Vol. 149, No. 2, P. 552-560, 2019.
- ZHAO, X.; SHI, Y.; WANG, T.; CAI, Y.; JIANG, G. Preparation of silicamagnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1188, n. 2, p. 140-147, 2008.