

Aplicação de partícula tipo *core-shell* $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}@\text{TiO}_2$ como fotocatalisador na degradação do micropoluentes ciprofloxacina em meio aquoso

Application of *core-shell* $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}@\text{TiO}_2$ particle as photocatalysts in the degradation of ciprofloxacin micropollutant in aqueous medium

RESUMO

Antibióticos residuais podem causar o fenômeno da resistência antimicrobiana, caracterizada pela capacidade das bactérias presentes no meio serem tolerantes aos efeitos dos antibióticos. Com isso, a aplicação de métodos de degradação baseados em processos oxidativos avançados são atrativos. O objetivo dessa pesquisa sintetizar partículas *Core-Shell* $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}@\text{TiO}_2$ e avaliar a degradação da ciprofloxacina (CIP) no processo de fotocatalise heterogênea. 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 2^3 , sendo as determinações analíticas realizadas em espectrofotômetro. Para a obtenção das taxas de reação e o tempo de meia-vida, os dados experimentais foram ajustados a modelos cinéticos. A otimização ocorreu em pH 9,5 com uma concentração de H_2O_2 de 31 mg L^{-1} e massa de partícula $0,22 \text{ g L}^{-1}$ a qual para a CIP a degradação foi 83%, sendo 30% superior ao processo de fotólise no tempo de 120min, o estudo da cinética de degradação apresentando melhor ajuste ao modelo de primeira ordem com uma constante K igual a $0,005 \text{ min}^{-1}$ e um tempo de meia vida de 16,9 min. Tais resultados sugerem que a partícula se mostra promissora, para a degradação da CIP.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise heterogênea. Poluentes emergentes. Síntese.

ABSTRACT

Residual antibiotics can cause the phenomenon of antimicrobial resistance, characterized by the ability of bacteria present in the environment to be tolerant to the effects of antibiotics. Thus, the application of degradation methods based on advanced oxidative processes are attractive. The objective of this research was to evaluate the degradation of ciprofloxacin (CIP) in the heterogeneous photocatalysis process from *Core-Shell* $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}@\text{TiO}_2$ particles bypassing the poor separation of TiO_2 . The variables were previously optimized using DCCR 2^3 , and the analytical determinations were performed by spectrophotometer and X-ray diffraction. To obtain the reaction rates and the half-life, the experimental data were adjusted to kinetic models. The optimization occurred at pH 9.5 with a H_2O_2 concentration of 31 mg L^{-1} and particle mass 0.22 g L^{-1} which for CIP degradation was 83%, being 30% higher than the photolysis process in the 120min, the study of degradation kinetics showing the best fit to the first order model with a K side of 0.005 min^{-1} and a half-life of 16.9 min. These results suggest that the particle is promising for CIP degradation.

KEYWORDS: Heterogeneous photocatalysis. Emerging Pollutants. Synthesis.

Kevin Augusto Ferreira
kevin.af.sh@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

Cesar Augusto Kappes
cesarkappes00@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

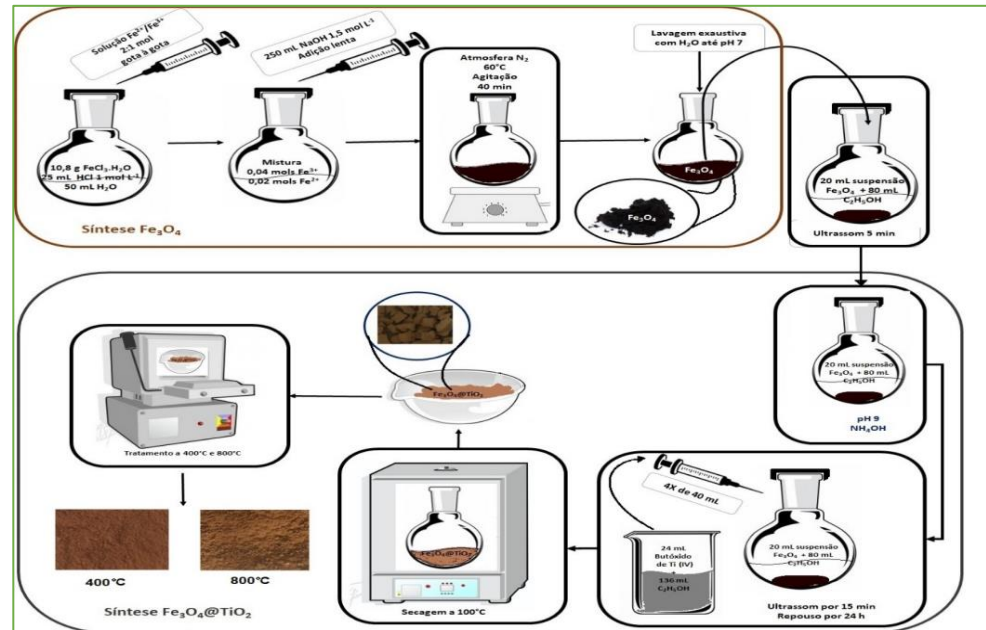
A ocorrência de poluentes exógenos no meio ambiente tem gerado grande preocupação para a comunidade científica pelo fato dos mesmos não conterem monitoramento ou regulação. Para Kümmerer (2009) esses compostos são qualquer produto químico encontrado em matrizes ambientais como medicamentos, produtos de higiene, agrotóxicos, dentre outros são definidos por Silva e Collins (2011) poluentes orgânicos emergentes (POEs). De acordo com Jall (2015), dentre os POEs, fármacos e antibióticos tem requerido maior atenção devido a ocorrência de estirpes bacterianas resistentes aos antimicrobianos convencionais que, para Melo (2009), os tratamentos usais de água e esgoto não são eficientes para eliminar POEs. Segundo Sahoo (2010) o fato de que os fármacos não são completamente removidos acarretam em uma exposição das bactérias a doses muito baixas deixando assim gradualmente tolerantes. Neste contexto, o ciprofloxacino (CIP), um antibiótico enquadrado no grupo das quinolonas, é amplamente utilizada para tratamento de bactérias gram positivas e negativas, pode apresentar três especiações relacionadas ao pH do meio, o qual cerca de 81% é excreta na urina após o uso Carabineiro (2012).

Neste cenário, novos processos de descontaminação ambiental estão sendo desenvolvidos. Silva (2007) destaca os Processos Oxidativos Avançado (POAs) como a fotocatalise heterogênea baseada na geração de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Nogueira (1997) destaca o TiO_2 como um dos principais fotocatalisadores pelo seu preço e custo benefício. Entretanto, apresenta pouca separação e remoção em solução devido a seu tamanho minúsculo. Para contornar tal fato, Wu (2018) propôs um sistema para envolver a partícula de TiO_2 em uma casca de Fe_3O_4 , baseando-se na metodologia Core-Shell, adicionando-se assim a propriedade magnética, que facilita a remoção e recuperação. Neste estudo foi avaliada a degradação do CIP pelo processo de fotocatalise heterogênea a partir da síntese de partículas *Core-Shell* $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}@\text{TiO}_2$ como fotocatalisadores

METODOLOGIA

A ciprofloxacina (CIP) foi adquirida na forma de padrão analítico para cromatografia (Sigma-Aldrich®) com pureza de 99,98%. 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 , Alphatec®). 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 $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}@\text{TiO}_2$ foi realizada adaptando-se o método descrito por Wang *et al*, (2010), 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 Difratômetro 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.

Figura 1 - Esquema de síntese das partículas $Fe_{3-x}O_{4-y}@TiO_2$



Fonte: Autor, 2019

As determinações de concentração do CIP ocorreram em espectrofotômetro de absorção UV/VIS de varredura de feixe simples, na qual a quantificação ocorreu por meio de curva de calibração gerada através da leitura da absorbância de soluções com concentrações conhecidas ($2,0$ a $22,0 \text{ mg L}^{-1}$), em pHs 3, 5, 8, e 10. Foi utilizado um reator em escala laboratorial, operando em sistema batelada, no interior quatro agitadores magnéticos (Fisatom®). O reator é constituído por uma caixa de metal com dimensões, $57 \text{ cm} \times 47 \text{ cm} \times 47 \text{ cm}$, equipada com quatro lâmpadas de mercúrio (PURITEC HNS 15 W). Um planejamento fatorial completo 2^3 com 3 repetições no ponto central foi utilizado como delineamento inicial. Para otimização fez-se a expansão para um DCCR 2^3 , totalizando 17 ensaios (Tabela 01). A variável resposta utilizada na análise estatística foi a porcentagem de remoção de CIP e seu ajuste ao modelo quadrático mediante a ANOVA de regressão.

Tabela 1. Níveis codificados e reais das variáveis independentes do DCCR 2^3 .

Variáveis Independentes	Níveis codificados e reais das variáveis independentes				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
pH	4,64	6	8	10	11,36
$[H_2O_2] \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	18,1	25	35	45	51,8
$[\text{Massa}] \text{ (g L}^{-1}\text{)}$	0,03	0,1	0,2	0,3	0,37

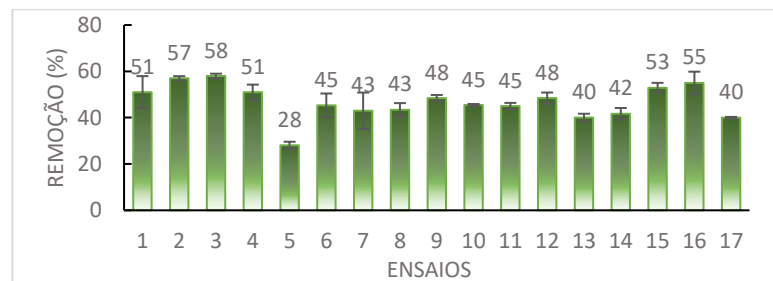
Fonte: Autor, 2019.

Após Os dados experimentais obtidos nos ensaios de degradação foram ajustados aos modelos de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem, buscando avaliar seu decaimento ao longo do tempo de experimento, bem como para a determinação do tempo de meia-vida (PETRUCCI, 2007; CARLSON et al., 2015)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fármaco CIP possui banda máxima de absorção na região de 278 nm, faixas que são abrangidas no ultravioleta médio. Na caracterização das partículas observou-se que as amostras submetidas a temperaturas de 100 °C e 400 °C mantiveram as propriedades magnéticas, enquanto a amostra à 800 °C perdeu esta propriedade. Na difratometria de raios X foram observados picos característicos de TiO₂ na forma rutilo, com uma menor parcela de anatase quando à temperatura de 800 °C. Nas partículas tratadas à 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 (NOVAL; CARRIAZO (2019). 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.

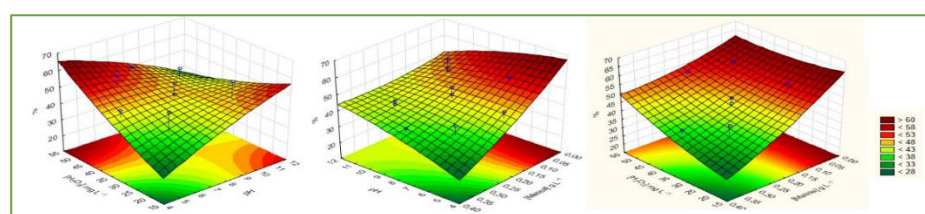
Figura 2 - Percentual de remoção do CIP nos ensaios realizado para otimização empregando DCCR 2³



Fonte: Autor, 2019.

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 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. Observou-se que os ensaios com maior média de remoção, foram preparados com as menores quantidades de partícula, sendo de 0,1 g L⁻¹ nos testes 2 e-3 e 0,032 g L⁻¹ no ensaio 16. Maiores massas causam excesso de catalisador, que bloqueia a radiação UV dificultando a remoção. As superfícies de resposta obtidas pelo modelo quadrático considerando a remoção do CIP são apresentadas na Figura 3. As superfícies de respoça (Figura 4) apresentam regiões de maior remoção de CIP quando tendem à menores massas da partículas (<0,25 g L⁻¹), pH >7 e [H₂O₂] > a 30 mg L⁻¹. A inspeção indicou valores ótimos para o processo sendo pH 9,5 com uma concentração de H₂O₂ de 31 mg L⁻¹ e massa de partícula 0,22 g L⁻¹. As condições otimizadas obtidas foram aplicadas nos processos de fotólise, fotocatalise homogênea (Foto/H₂O₂), fotocatalise heterogênea (Foto/Partícula e Foto/H₂O₂/Partículas), para fins de comparação.

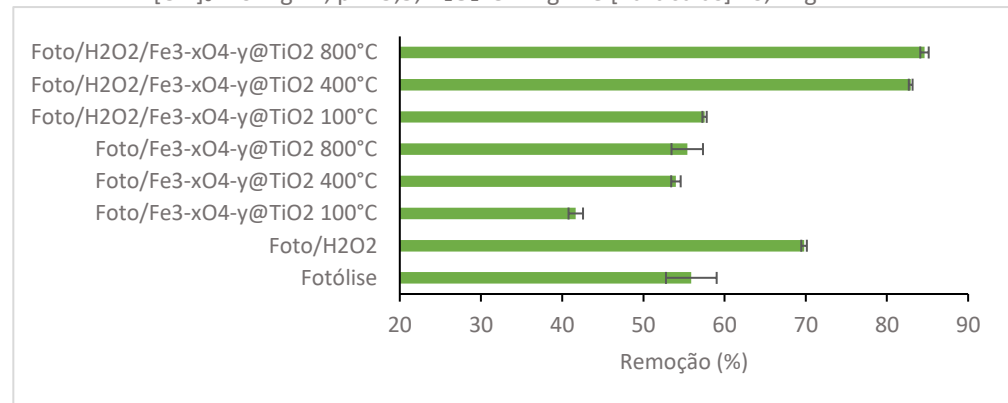
Figura 3 - Superfícies de resposta da eficiência de remoção CIP (%) segundo o DCCR



Fonte: Autor, 2019.

Considerando o intervalo de 120 min destacaram-se os sistemas de fotocatalise heterogênea (Foto/H₂O₂/Partículas) a partir dos amateriais tratamentos térmicamente a 400 e 800°C (Figura 4). Estes apresentaram um percentual de degradação superior a 80%. Se comparados com o processo de fotólise, foram 30% superiores, o mesmo obteve uma remoção de cerca de 55%.

Figura 4 - Remoção da CIP durante os processos de degradação testados t=120 min, [CIP]₀=10 mg L⁻¹, pH=9,5, H₂O₂=31 mg L⁻¹e [Partículas]= 0,22 g L⁻¹



Fonte: Autor, 2019.

Para obter um melhor entendimento do processo de fotodegradação do CIP nas condições experimentais estudadas, os dados da fotocatalise heterogênea a partir de partículas com tratamento termico de 800°C. foram ajustados aos modelos cinéticos por meio de regressão não linear. Além do ajuste dos dados experimentais ao modelo (R²), o tempo de meia-vida e a constante cinética foram calculados (Tabela 03).

Tabela 3 - Dados cinéticos. t=120 min, [CIP]₀=12 mg L⁻¹, pH=9,5, H₂O₂=31 mg L⁻¹e [Partículas]= 0,22 g L⁻¹

Ordem-Zero			Primeira-Ordem			Segunda-Ordem		
K ₀ (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²	K ₂ (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
0,12	44,5	80,5	0,005	16,9	99,7	0,03	23,1	98

Fonte: Autor, 2019.

A partir dos coeficientes R² da tabela 9 foi possível determinar que o modelo que apresentou melhor ajuste de dados experimentais foi de primeira ordem com R² de 99,7%. Outro estudo aplicando partículas na degradação da ciprofloxacina utilizou partículas Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ obteve uma constante de velocidade (K) sendo de 0,037 min⁻¹(TEIXEIRA, 2017). Embora a remoção tenha sido maior para a CIP 95% pode se afirmar que ao comparar com outros artigos utilizando-se partículas core@shell para remoção da CIP o presente trabalho tem resultados favoráveis e promissores

CONCLUSÕES

O planejamento experimental empregado permitiu avaliar as partículas sintetizadas, nas diferentes condições experimentais quanto a pH, [H₂O₂] e massa de partícula para otimizar o processo de fotocatalise heterogênea quanto a valores ótimos. A síntese das partículas foi condizente com o esperado, assim como a

cinética de degradação foi relacionada como de primeira ordem concordando com outros trabalhos e estudos já realizados. Pode-se afirmar que, para o processo de fotocatalise heterogênea a partir das partículas sintetizadas, o resultado se mostrou promissor no tratamento do microcontaminante CIP, embora que para escala real outros fatores devem ser avaliados, como análise e remoção dos subprodutos formados, uma vez que o subproduto pode ser mais tóxico do que o original.

REFERÊNCIAS

- CARABINEIRO, S. A. C.; THAVORN-AMORNSRI, T.; PEREIRA, M. F. R.; SERP, P.; FIGUEIREDO, J. L. Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin. **Catalysis Today**, 186(1), 29–34. 2012.
- 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.
- JALL, M. E. R.; BASCHINI, M.; SAPAG, K. Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 69-76, 2015.
- KUMMERER, K.; ALAHMAD, A.; MERSCHSUNDERMANN, V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in sample test. **Chemosphere**, v. 40, n. 7, p. 701-710, 2000.
- NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. **Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science**, v.49, n.1-2, p. 14-24, Jan./Apr. 1997.
- PETRUCCI, R. H. **General Chemistry: Principles and Modern Applications**. New Jersey: Pearson Education Inc., 9 ed, 2007.
- SAHOO, K. C.; TAMHANKAR, A. J.; JOHANSSON, E.; LUNDBORG, C. S. Antibiotic use, resistance development and environmental factors: a qualitative study among healthcare professionals in Orissa, India. **BMC Public Health**, v. 10, n. 1, 2010.
- SILVA, L. P. **Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea**. Tese (Mestrado em química analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- WANG, C.-J., LI, Z., JIANG, W.-T. Adsorption of ciprofloxacin on 2:1 dioctahedral clay minerals. **Applied Clay Science**, 53(4), 723–728. 2011.
- WU, Wei; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. **Nanoscale Res Lett**, vol. 3, p. 397–415. 2008.