

Aplicação de partículas tipo core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ como fotocatalisadores na degradação do micropoluinte cloranfenicol em meio aquoso

Application of core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ particles as photocatalysts in the degradation of the chloramphenicol micropollutant in aqueous medium

RESUMO

Antibióticos residuais são contaminantes emergentes que podem causar o fenômeno da resistência antimicrobiana, caracterizada pela capacidade das bactérias presentes no meio serem tolerantes a essas substâncias. Os tratamentos sanitários usuais de água e esgoto não são suficientes para eliminar microcontaminantes. Com isso, a aplicação de métodos de degradação baseados em processos oxidativos avançados são atrativos. O objetivo dessa pesquisa é sintetizar partículas Core-Shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ visando avaliar a degradação do Cloranfenicol pelo processo de fotocatalise heterogênea. As variáveis pH e massa de partículas foram previamente otimizadas empregando delineamento composto central rotacional 2^2 . Para obtenção das taxas de reação e o tempo de meia-vida, os dados experimentais foram ajustados a modelos cinéticos. As condições ótimas indicadas pelo sistema foram 10 mg L^{-1} de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ e em pH 3 e 27 mg L^{-1} de $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ em pH 3,6 nos quais a degradação foi de 56 e 66% respectivamente no tempo de 120min. O estudo da cinética de degradação apresentou melhor ajuste ao modelo de segunda ordem, com constantes K igual a 0,0004 e 0,0007 min^{-1} . Considera-se os resultados promissores, para a degradação do CAP.

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

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

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



ABSTRACT

Residual antibiotics are emerging contaminants that can cause the phenomenon of antimicrobial resistance, characterized by the ability of bacteria present in the environment to be tolerant of these substances. The usual sanitary water and sewage treatments are not enough to eliminate microcontaminants. Thus, the application of degradation methods based on advanced oxidative processes is attractive. The objective of this research is to synthesize Core-Shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ and $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ particles to evaluate the degradation of Chloramphenicol by the heterogeneous photocatalysis process. The pH and particle mass variables were previously optimized using a 2^2 rotational central composite design. To obtain the reaction rates and the half-life, the experimental data were adjusted to kinetic models. The optimal conditions indicated by the system were 10 mg L^{-1} of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ and at pH 3 and 27 mg L^{-1} of $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ at pH 3.6 in which the degradation was 56 and 66% respectively in the time of 120min. The study of degradation kinetics showed a better fit to the second order model, with K constants equal to 0.0004 and 0.0007 min^{-1} . The results are considered promising for the degradation of CAP.

KEYWORDS: Heterogeneous photocatalysis. Emerging Pollutants. Synthesis.



INTRODUÇÃO

A ocorrência de poluentes exógenos no meio ambiente está diretamente relacionada com o aumento de compostos químicos, presentes nos produtos e processos de produção, alinhada a uma defasagem no monitoramento, caracterização e regulamentação. Kümmerer (2009) define esses compostos como sendo qualquer substância química que apresentam risco em potencial a saúde humana ou meio ambiente, como medicamentos, produtos de uso veterinário, embalagens de alimentos, produtos de higiene, agrotóxicos. Silva e Collins (2011) nomina esses produtos como Microcontaminantes ou Poluentes Orgânicos Emergentes (POEs). Segundo Melo (2009), os tratamentos usais de água e esgoto não são eficientes para a degradação de POEs. Para Sahoo (2010) o fato de que os fármacos não são removidos completamente acarretam uma exposição das bactérias a doses muito baixas deixando assim gradualmente tolerantes.

Neste contexto, Wongtavatchai (2004) enfatiza que, compostos antibióticos popularmente usados como o Cloranfenicol (CAP), os quais são amplamente utilizados no tratamento de infecções possuem uma taxa de excreção na urina média de 80% e com isso ocorrem nos compartimentos ambientais via esgoto doméstico.

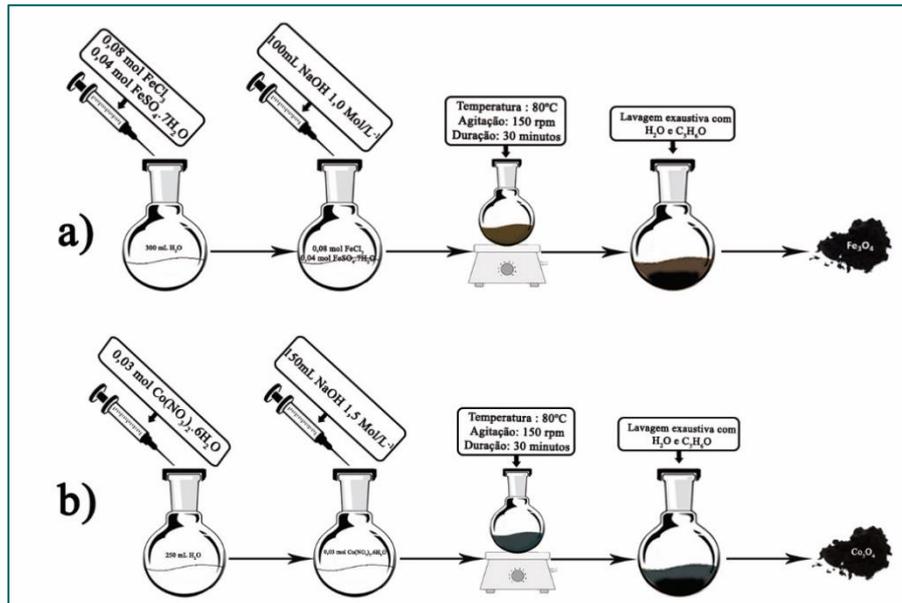
Silva (2007) destaca a efetividade dos Processos Oxidativos Avançado (POAs) como a fotocatalise heterogênea, baseada na geração de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) como forma de tratamento para moléculas persistentes. Para Nogueira (1997) o TiO_2 é um dos principais fotocatalisadores pelo seu preço e custo benefício. Com o intuito de contornar o fato do TiO_2 ter pouca separação e remoção em solução devido a seu tamanho minúsculo Wu (2018) propôs um sistema core@shell para envolver a partícula de TiO_2 em uma casca de óxido de ferro (III), adicionando-se a característica do material ser removido e recuperado durante as etapas por meio de um ímã. Como alternativa, de acordo com Mishra (2018), as partículas de TiO_2 submetidas ao processo core@shell com óxido de cobalto, denotam maior eficiência fotocatalítica.

Com isso, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar a degradação do microcontaminante Cloranfenicol (CAP) por meio da aplicação de partículas do tipo *Core@Shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ como fotocatalisador em processo oxidativo avançado.

METODOLOGIA

O Cloranfenicol (CAP) foi adquirido 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} . As partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ foram sintetizadas a partir dos processos descritos nas Figuras 1 e 2.

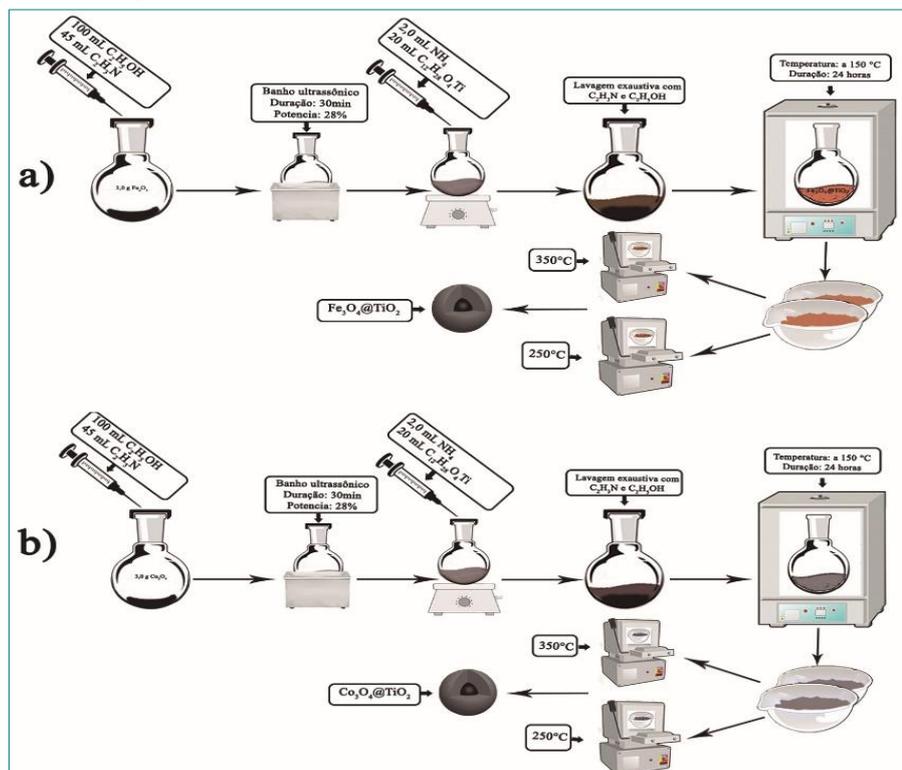
Figura 1. Síntese das partículas de a) Fe_3O_4 e b) Co_3O_4



Fonte: Autor, 2020.

Para fins de comparação e visando apenas a síntese de TiO_2 o procedimento da Figura 2, foi sem a presença de partículas metálicas. Todos os sólidos foram desagregados em almofariz e dividido em três partes, sendo uma reservada e as outras duas porções submetidas a tratamento térmico à 250 e 350°C em forno mufla por 3h, para melhor adesão do TiO_2 .

Figura 2. Síntese das partículas a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{TiO}_2$ e b) $\text{Co}_3\text{O}_4@/\text{TiO}_2$.



Fonte: Autor, 2020.

As determinações de concentração do CAP 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 valor 277 nm em soluções com concentrações conhecidas (5,0 a 25,0 mg L⁻¹), em pHs 4, 7 e 10.

Para a o processo de fotocatalise, 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 cm x 47 cm x 47 cm, equipada com quatro lâmpadas de mercúrio (PURITEC HNS 15 W) e recipientes de vidro com capacidade de 150 mL

Um planejamento fatorial completo 2² com 3 repetições no ponto central foi utilizado como delineamento inicial. Para otimização fez-se a expansão para um DCCR 2², totalizando 12 ensaios (Tabela 1). A variável resposta utilizada na análise estatística foi a porcentagem de remoção de CAP.

Tabela 1. Níveis codificados e reais das variáveis independentes do DCCR 2².

Fatores Experimentais	Variáveis codificadas				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
pH	2,2	3	5	7	7,8
Massa (g)	6	10	20	30	34

Fonte: Autor, 2020.

Os dados experimentais obtidos a partir das condições otimizadas anteriormente para a fotocatalise heterogênea foram ajustados aos modelos ordem zero, primeira ordem e segunda ordem para avaliar o seu decaimento da concentração ao longo do tempo de experimento, assim como, para determinação do tempo de meia-vida do CAP. A concentração de CAP utilizada foi de 10 mg L⁻¹ e o tempo de experimento foi de 150 min com recolha de alíquotas em intervalos regulares ao longo desse tempo. Foram comparados os processos de fotólise, fotocatalise (TiO₂), fotocatalise (Fe₃O₄@TiO₂) e fotocatalise (Co₃O₄@TiO₂).

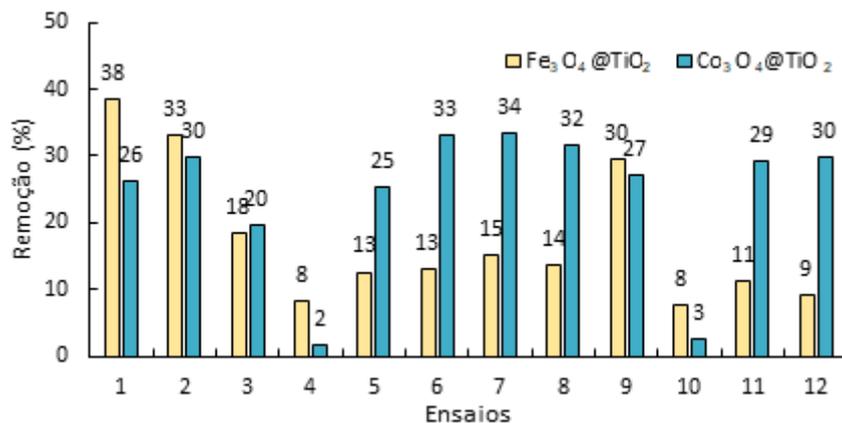
Os dados experimentais obtidos nos ensaios de degradação foram ajustados aos modelos de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem, buscando avaliar seu decaimento ao longo do tempo de experimento, bem como para a determinação do tempo de meia-vida (PETRUCCI, 2007; CARLSON et al., 2015).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O rendimento das nanopartículas de Fe₃O₄@TiO₂, Co₃O₄@TiO₂ e TiO₂ foi 11,6, 9,8 e 8,3 g respectivamente, correlaciona estes resultados com as quantidades de compostos utilizados em cada síntese. Todas as amostras apresentaram perda de massa entre 13,11 a 27,82%. Segundo Khashan et al (2017) a perda pode ser dividida em 2 etapas, a primeira de 50-150 °C devido a evaporação de resíduos de álcool e água adsorvidos no sistema, posteriormente entre 150-350 °C decorrente da decomposição de substâncias orgânicas.

A interpretação do Planejamento fatorial 2² 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 3.

Figura 3. Percentual de remoção do CAP nos ensaios realizados para otimização empregando DCCR 2²

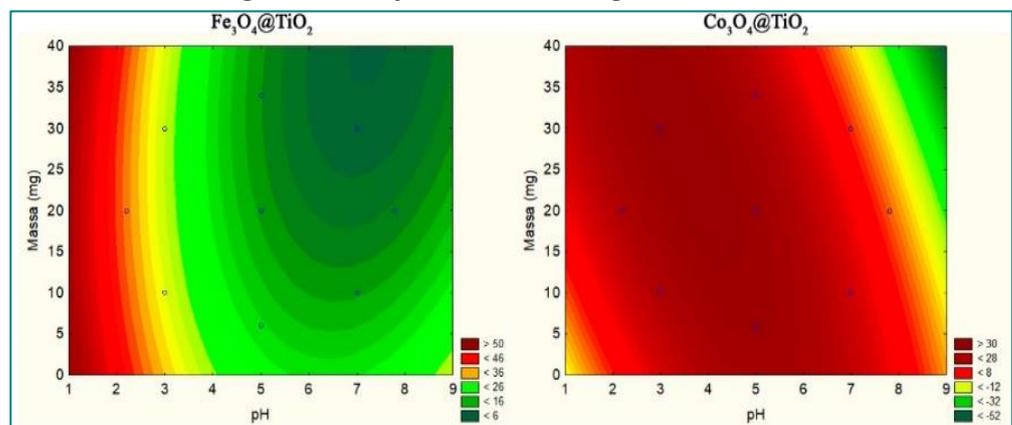


Fonte: Autor, 2020.

Destaca-se que no Tempo de 30 min os ensaios que apresentaram maior remoção do CAP foram os 1, 2 e 9 para partículas de Fe₃O₄@TiO₂ e 7, 6 e 8 para partículas de Co₃O₄@TiO₂.

Pode ser observado na Figura 4, as interações das variáveis durante a fotocatalise do fármaco cloranfenicol, no qual os percentuais de degradação são representados pela intensidade das cores geradas na metodologia da superfície de resposta com base no DCCR 2².

Figura 4. Remoção do CAP em % segundo o DCCR.

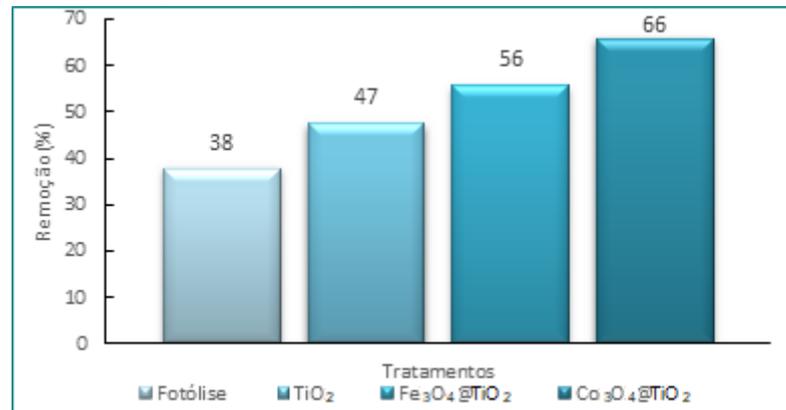


Fonte: Autor, 2020.

Verificou-se na Figura 4 maior influência do pH em níveis ácidos na fotocatalise, principalmente em ensaios com partículas de Fe₃O₄@TiO₂. Destaca-se que as condições ótimas de degradação indicadas pelo sistema foram 10 mg L⁻¹ de Fe₃O₄@TiO₂ em pH 3 e 27 mg L⁻¹ de Co₃O₄@TiO₂ em pH 3,6.

Salienta-se que valores similares são encontrados na literatura, como o estudo de fotocatalise de Dixit (2010) no qual o pH ideal é 4 e a quantidade de massa 50 mg L⁻¹, para a degradação do cloranfenicol. As condições otimizadas obtidas foram aplicadas nos processos de fotólise e fotocatalise heterogênea [(foto/TiO₂), (foto/Co₃O₄@TiO₂) e (foto/Fe₃O₄@TiO₂)] dispostos na Figura 5 para fins de comparação.

Figura 5 – Porcentagem de remoção do CAP em 120 min.



Fonte: Autor, 2020.

Por meio da Figura 5 observou-se que a remoção do antibiótico cloranfenicol ocorreu em todos os processos testados, contudo os ensaios compostos pelas partículas Fe₃O₄@TiO₂ e Co₃O₄@TiO₂ apresentaram superioridade de 47% e 74% se comparados a degradação da fotólise. Para obter um melhor entendimento do processo de fotodegradação do CAP nas condições experimentais estudadas, os dados da fotocatalise heterogênea a partir de partículas 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 02).

Tabela 2 – Dados cinéticos do CAP aos modelos de Zero, Primeira e Segunda Ordem.

Partícula	Modelos Cinéticos								
	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 (L. mg ⁻¹ min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂	0,06	167	82	0,005	139	90	0,0004	128	95
Co ₃ O ₄ @TiO ₂	0,08	125	80	0,008	87	91	0,0007	71	98

Fonte: Autor, 2020.

A partir dos coeficientes R² da tabela 2 é possível determinar que para ambas as partículas o modelo que apresentou melhor ajuste de dados experimentais foi de segunda-ordem com R² de 95 e 98%. O tempo de meia vida observado foi de 128 e 71 min para o Fe₃O₄@TiO₂ e Co₃O₄@TiO₂, o que concorda com outro estudo aplicando partículas Fe₃O₄/TiO₂/C-dot na degradação do CAP, gerou um modelo cinético de segunda ordem com um K de 0,0015 min⁻¹ (DAS, 2016).

CONCLUSÕES

O planejamento experimental empregado permitiu obter uma condição otimizada de aplicação das partículas sintetizadas, nas diferentes condições experimentais quanto a pH e massa para o processo de fotocatalise heterogênea. A síntese das partículas foi condizente com o esperado, assim como a cinética de degradação. Pode-se afirmar que, para o processo de fotocatalise heterogênea a partir das partículas sintetizadas, o resultado se mostrou promissor no tratamento

do microcontaminantes CAP, 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.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) Campus Medianeira pelo espaço e equipamentos cedidos. À UTFPR Campus Toledo pela promoção do evento Sicite XXV.

REFERÊNCIAS

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.

CHATZITAKIS, A.; BARBEARIDOU, C.; PASPALTSIS, I.; KYRIAKOU, G.; SKLAVIADIS, T.; POULIOS, I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol. **Water Research**, v.42, p.386-394, 2008.

DAS, R. K.; KAR J. P. Enhanced photodegradation of organic pollutants by carbon quantum dot (CQD) Deposited $Fe_3O_4@mTiO_2$ Nano-Pom-Pom Balls **Industrial & Engineering Chemistry Research** 55 (20):5902-10. 2015.

DIXIT, A.; MUNGRAY, A. K; CHAKRABORTY, M. Photochemical oxidation of phenol and chlorophenol by UV/H₂O₂/TiO₂ process. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, p.247-250, 2010.

KESSELMAN, J. M.; LEWIS, N. S.; HOFFMANN, M. R. Photoelectrochemical degradation of 4-Chlorocatechol at TiO₂ Electrodes: Comparison between sorption and photoreactivity. **Environmental Science & Technology** v. 31, p. 2298-2302. 1997

KHASHAN, S.; DAGHER, S.; TIT, N.; ALAZZAM, A.; OBIDAT, I. Novel method for synthesis of $Fe_3O_4@TiO_2$ core/shell nanoparticles. **Surface and Coatings Technology**, 322, 92–98. 2017.

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.

LIN, A.; YU, T.; LIN, C. Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: risk to aqueous environments in Taiwan. **Chemosphere**. 74(1), 131-141. 2011

LOFRANO, G. Photocatalytic degradation of the antibiotic chloramphenicol and effluent toxicity effects. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2015.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**, p. 188-197, 2009.

MISHRA, S.; YOGI, P.; SAGDEO, P. R.; KUMAR, R. TiO₂-Co₃O₄ Core@Shell nanorods: Bifunctional role in better energy storage and Electrochromic. **Energy Materials**, 2018.

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.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.

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.

SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S.; CHEN, W; YU, G. Seasonal variation in occurrence and removal of pharmaceutical and personal care products in different biological wastewater treatment processes, **Environmental Science & Technology** 45(8) 3341-3348. 2011.

WONGTAVATCHAI, T.; MCLEAN, L.; RAMOS, F.; ANORLD, D. who food additives series 53: chloramphenicol. **JECFA (who: joint FAO/who expert committee on food additives)**. IPCS (Int, Program. Cherm. Saf) INCHEM 53, 7-85. 2004.

WU, Wei; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. **Nanoscale Res Lett**, vol. 3, p. 397–415. 2008.

XU, H.; ZHANG, Y.; LI, J.; HAO, Q.; LI, X.; LIU, F. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a biocharsupported Co_3O_4 composite for efficient degradation of chloramphenicols. **Environmental Pollution**. 0269-7491. 2019.

ZHANG, J.; FU, D.; XU, Y.; LIU, C. Optimization of parameters on photocatalytic degradation of chloramphenicol using TiO_2 as photocatalyst by response surface methodology. **Journal of Environmental Science**, 22(8) 1281–1289. 2009.