



Síntese e caracterização de partículas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ e aplicação como catalisador na fotodegradação antibiótico Cloranfenicol em água residuária sintética

Synthesis and characterization of $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ particles and application as a catalyst in the antibiotic Chloramphenicol photodegradation in synthetic wastewater

Kevin Augusto Ferreira (Orientado)*, Ismael Laurindo Costa Junior (Orientador)†.

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, sendo a fotocatalise heterogênea empregando nanopartículas promissora. Assim, a aplicação de métodos de tratamento baseados em processos oxidativos avançados são atrativos. O objetivo dessa pesquisa foi sintetizar e caracterizar partículas *Core-Shell* $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ visando avaliar a degradação do Cloranfenicol pelo processo de fotocatalise heterogênea. Observou-se a influência dos diferentes *cores* na cristalização dos diferentes *shells*, tal como o retardo da transição de fase em função da temperatura aplicada para o tratamento térmico. A avaliação como fotocatalisador apresentou remoções de 38 a 66% a partir da água residuária sintética com concentração inicial de 20 mg L^{-1} após 60 min de tratamento. Diante disso, os dados são promissores para aplicação das partículas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ com catalisador em processos foto-oxidativos.

Palavras-chave: Fotocatalisadores, Micropoluentes, Processos Oxidativos.

ABSTRACT

Residual antibiotics are emerging contaminants that can cause the phenomenon of antimicrobial resistance, characterized by the ability of bacteria present in the medium to be tolerant to these substances. The usual sanitary treatments of water and sewage are not enough to eliminate micro-contaminants, and the heterogeneous photocatalysis employing nanoparticles shows to be promising. The application of degradation methods based on advanced oxidative processes are attractive. The objective of this research was to synthesize and characterize Core-Shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ particles to evaluate the degradation of Chloramphenicol by the heterogeneous photocatalysis process. The influence of different colors on the crystallization of different shells was observed, as well as the delay of the phase transition as a function of the temperature applied for the heat treatment. Evaluation as a photocatalyst showed removals of 38 to 66% from synthetic wastewater with an initial concentration of 20 mg L^{-1} after 60 min of treatment. Therefore, the data are promising for the application of $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ particles with catalyst in photo-oxidative processes.

Keywords: Photocatalysts, Micropollutants, Oxidative Processes.

1 INTRODUÇÃO

A ocorrência de substâncias exógenas no meio ambiente está relacionada com o aumento exacerbado de compostos químicos, presentes nos produtos comerciais, alinhados a uma defasagem no monitoramento, caracterização e dispositivos de regulamentação. Kümmerer, Alahmad e Merschundermann (2009) definem esses compostos como sendo qualquer substância química que apresentam risco potencial sobre a saúde

* Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil, kevin.af.sh@gmail.com

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil, ismael@utfpr.edu.br



humana ou meio ambiente, como medicamentos, produtos de uso veterinário, embalagens de alimentos, produtos de higiene, agrotóxicos. Silva e Collins (2011), associam esses produtos como Microcontaminantes ou Poluentes orgânicos emergentes (POEs), pelo fato de seu grande risco potencial. Especificamente o grupo dos fármacos trás grandes preocupações pela sua estabilidade e efeitos no meio ambiente. 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. Segundo Melo (2009), os tratamentos usuais de água e esgoto não são eficientes para a degradação de POEs e dos fármacos em geral.

Diante disso, novas alternativas estão sendo buscadas para tratamentos mais eficientes e capazes de atingir os fármacos. Silva (2007), destaca a efetividade dos Processos Oxidativos Avançado (POAs) como a fotocatalise heterogênea, baseada na geração de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) 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 e melhorar sua eficiência e separação. Com isso, o objetivo dessa pesquisa foi sintetizar e caracterizar partículas do tipo *Core@Shell* $\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ e avaliar a degradação do microcontaminante Cloranfenicol (CAP) por meio da aplicação dos sólidos obtidos como fotocatalisadores.

2 MÉTODOLOGIA

O cloranfenicol (CAP) 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} , avolumadas em água ultrapura, e conservadas a 4°C sob refrigeração, protegidas da luz. Nos ensaios preliminares e individuais, os espectros de absorvância foram obtidos com o auxílio do 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. Foram preparadas soluções de CAP com concentração 5, 10, 15, 20, 25, 30 mg L^{-1} nos pH 4, 7 e 10 do fármaco, sendo então obtida a curva de calibração para quantificar o CAP.

As nanopartículas de sílica foram sintetizadas através de uma adaptação ao método de Oliveira (2017). Foram preparados pela mistura de 5 mL de TEOS e 120 mL de etanol sob agitação contínua por 30 min. Em seguida, 6 mL de NH_4OH foram adicionados à mistura e agitados por 24 horas em temperatura ambiente. As partículas foram separadas por centrifugação (10.000 rpm, 20 minutos, Centrífuga Eppendorf Modelo 5804), lavadas com etanol e secas ao ar em temperatura ambiente por um dia. Essa amostra foi dividida em alíquotas que foram tratadas termicamente a 1000°C . Posteriormente partindo-se das dispersões de nanopartículas de SiO_2 previamente, lavadas, centrifugadas e tratadas termicamente, adicionou-se 0,6 mL de isopropóxido de titânio, 3 mL de etanol anidro e 1,5 mL hidróxido de amônio 33%, resfriando a solução a 5°C sob agitação vigorosa por 6 h. Observou-se que a solução se torna mais opaca e espessa com o passar do tempo. Após este período, a solução é lavada e centrifugada para a remoção de excesso de reagentes e posteriormente seca a 500°C . Análises por difratometria de Raios-X foram realizadas utilizando-se um equipamento Siemens D-500 com geometria Bragg-Brentano com um tubo de radiação $K\alpha \text{ Cu}$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), com varredura angular de 10° para 80° (2θ) utilizando uma fenda divergente de 1° e uma fenda de recepção de $0,15^\circ$. Análises de Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR) foram realizadas utilizando-se um equipamento Perkin Elmes. Os espectros de infravermelho foram coletados na faixa de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} .

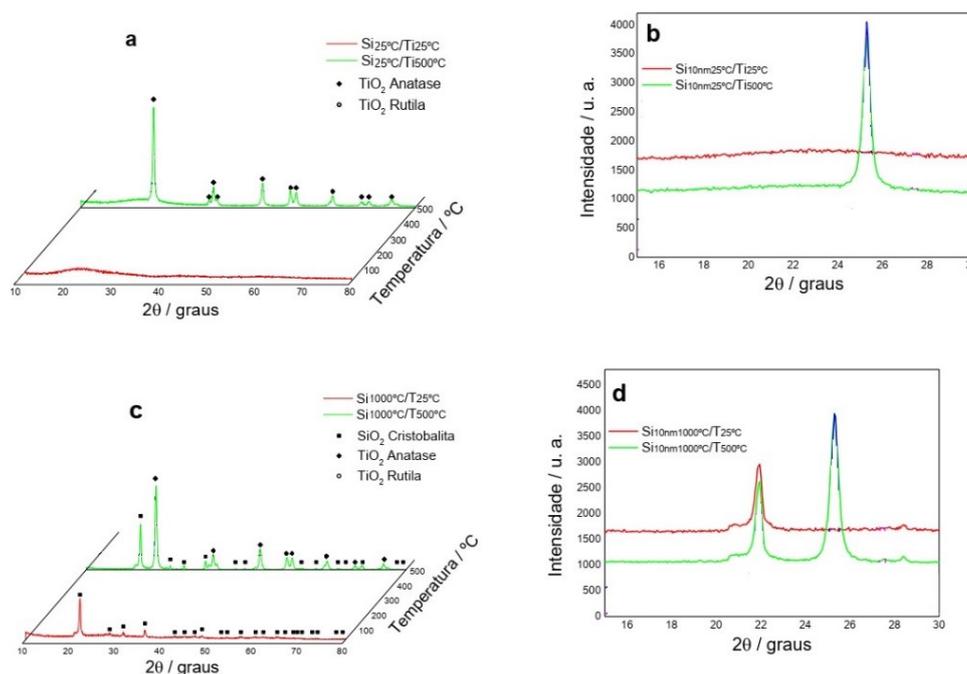
Para a avaliação dos sólidos obtidos como fotocatalisadores, foi utilizado um reator em escala laboratorial, operando em sistema batelada, no interior quatro agitadores magnéticos (Fisatom®). O reator é constituído por

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. Os recipientes do reator foram preenchidos com 50 mL da água residuária sintética em duplicata com concentração inicial de 20 mg L⁻¹ de CAP e pH ajustado a 7. Alíquotas de 5 mL dessa solução foram retiradas nos tempos 0 e 60 min. Foram comparados os processos de fotocatalises heterogêneas com SiO₂@TiO₂ preparados em diferentes tratamentos térmicos.

3 RESULTADOS

Foram preparados tratamentos térmicos a temperaturas altas o suficiente para promover e analisar a transições de fase polimórfica. No *core* foram utilizadas nanopartículas amorfas e tratadas termicamente a 500 e a 1000°C de SiO₂ ambas por 12 h. As diferentes fases polimórficas do SiO₂ são bem evidentes podendo-se observar um pico em 21,9° (JCPDS # 82-1403) característico do SiO₂ em sua forma cristobalita e o halo característico do SiO₂ amorfo. Os difratogramas apresentados nas Figuras 1 (a) e (b) obtidos das estruturas formadas por um *core* de SiO₂ amorfo e *shell* de TiO₂ tratado termicamente a diferentes temperaturas (25°C e 500°C), observa-se que na temperatura de tratamento térmico de 500°C somente a fase anatase está presente. Este resultado sugere que o *core* amorfo de SiO₂ não afeta a estrutura do *shell* de TiO₂. Observa-se também o halo amorfo correspondente ao SiO₂ amorfo na região dos 20°.

Figura 1. Difratogramas das estruturas *core/shell* (a) *core* de SiO₂ amorfo e (c) *core* de SiO₂ cristalino com *shell* de TiO₂ tratado termicamente. (b) e (d) Ampliações de (a) e (c) na região dos picos principais das fases polimórficas de TiO₂ e SiO₂.

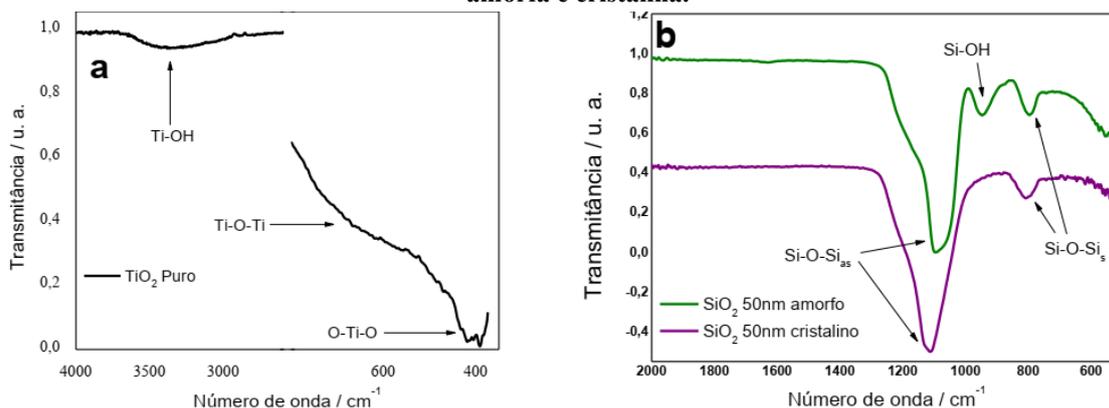


Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 1 (c) e (d) são mostrados os difratogramas correspondentes às estruturas que possuem *core* de SiO₂ cristalino e *shell* de TiO₂ tratado termicamente em diferentes temperaturas (25 e 500 °C). Nesta estrutura, pode ser observado o pico característico da fase cristobalita do SiO₂ em 21,9° bem como da fase rutilo (principal pico localizado em 27,5°) (MUSIC et al, 1997). Observa-se na Figura 2 (a) o espectro de FTIR obtido do TiO₂ puro tratado termicamente a 500 °C e 2 (b) para as amostras de SiO₂ amorfo e cristalino. Para o TiO₂ a banda observada na região entre 450 e 375 cm⁻¹ é atribuída à vibração O-Ti-O do TiO₂ cristalino na fase anatase e o ombro em 655 cm⁻¹ é atribuído ao modo de vibração da ligação Ti-O-Ti (MUSIC et al, 1997; TIAN

et al, 2009; MCDEVITT et al, 1964). Observa-se também em 3320 cm^{-1} a banda do estiramento O-H, devido à presença destas espécies na superfície do TiO_2 . Na Figura 2 (b), a intensa banda em 1082 cm^{-1} é atribuída a vibrações de estiramento assimétrico das ligações do siloxano (Si-O-Si). As bandas em 500 e 800 cm^{-1} são atribuídas à presença dos grupos siloxanos simétricos e a banda observada em 947 cm^{-1} , no espectro do SiO_2 amorfo, é correspondente ao estiramento das ligações Si-OH (BENSAHA e BENSOUYAD, 2012; HIROSE, 1993; PARIDA et al, 2006).

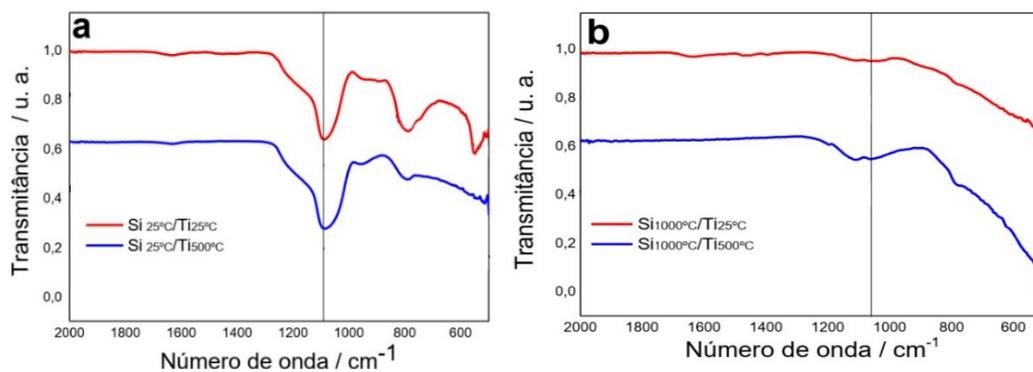
Figura 2. Espectro de Infravermelho de partículas de (a) TiO_2 puro e (b) partículas de SiO_2 em sua forma amorfa e cristalina.



Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 3 (a) são mostrados os espectros de FTIR das amostras que possuem *core* de SiO_2 amorfo e *shell* de TiO_2 tratado a diferentes temperaturas. É possível observar que modo de vibração característico de ligações Si-O-Si em 1091 cm^{-1} se desloca para 1120 cm^{-1} à medida que a estrutura é aquecida de 25 a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Este deslocamento sugere uma pequena reorganização na estrutura da amostra, que causa o deslocamento da banda, visto que este deslocamento para maiores números de onda é coerente com o aumento da temperatura de tratamento (ABADI et al, 2015). Na Figura 3 (b), que mostra os espectros das estruturas com *core* de SiO_2 cristalino e *shell* de TiO_2 tratado a diferentes temperaturas, observamos uma diminuição na intensidade relativa das bandas atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si.

Figura 3. Espectros de Infravermelho das estruturas *core/shell* (a) *core* de SiO_2 amorfo e (b) *core* de SiO_2 cristalino ambos com *shell* de TiO_2 tratado termicamente.

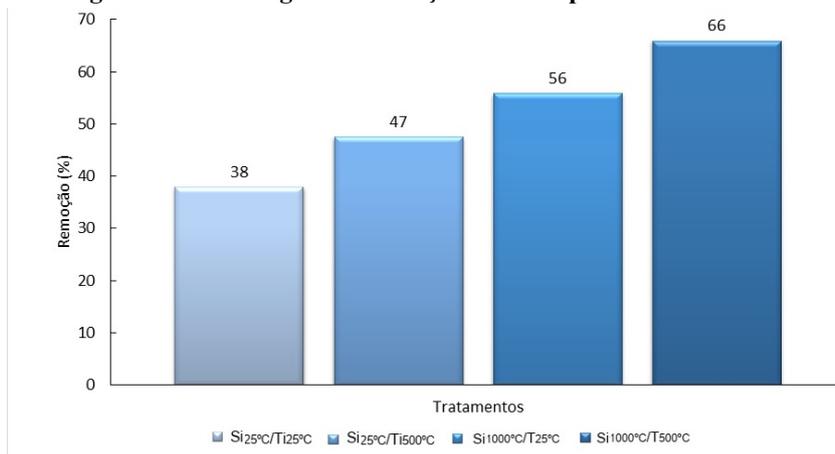


Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 3 (b) observa-se o alargamento e o aumento de intensidade da banda na região dos 1113 cm^{-1} de acordo com o tratamento térmico, sendo o maior alargamento na amostra tratada à 500°C . Destaca-se também um deslocamento da banda em direção aos menores números de onda na amostra tratada à 1000°C , este deslocamento é condizente com o rearranjo estrutural da sílica cristalina sob altas temperaturas encontradas

por Bensaha e Bensouyad (2012). Uma sobreposição dos modos de vibração, resultando em uma larga banda entre (400 a. 800 cm^{-1}), que conforme Parida et al (2006) pode ser atribuída a mistura de modos de vibração de Ti-O-Ti, Si-O-Si e Ti-O-Si. Nos espectros das amostras com *core* de TiO_2 tratado a diferentes temperaturas e *shell* de SiO_2 tratado à 1000°C , pode-se observar comportamento similar, destacando-se apenas os modos de vibração relativos ao SiO_2 que são mais intensos. Os processos de fotocatalise heterogênea usando as diferentes partículas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ obtidas nos tratamentos térmicos são apresentados na Figura 4.

Figura 4. Porcentagem de remoção do CAP pelos sólidos testados



Fonte: Autoria própria (2021).

Observou-se que a remoção do antibiótico cloranfenicol ocorreu em todos os processos testados, contudo os ensaios compostos pelas partículas com tratamento térmico apresentaram superioridade de 23%, 47% e 73% quando comparadas a degradação da partícula sem tratamento térmico, indicando que existe uma relação da remoção do fármaco com as fases formadas em temperaturas superiores. Um estudo realizado por Dixit, Mungray e Chakraborty (2010) utilizou nanopartículas de TiO_2 com H_2O_2 em pH 4 durante 90 minutos sob um reator de 130W para a fotocatalise heterogênea, o que gerou cerca de 75% de degradação do micropolvente cloranfenicol. Em outro estudo de fotocatalise realizado por Shorki et al (2013) partículas $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ degradaram 66 a 88 % do CAP após 120 minutos sob irradiação UV de 30W e pH ajustado em 4.

4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, observamos a influência dos diferentes *cores* na cristalização dos diferentes *shells*, tal como o retardo da transição de fase em função da temperatura aplicada para o tratamento térmico. A partir dessa pesquisa se expõe a aplicação no processo oxidativo avançado de fotocatalise heterogênea as partículas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ sintetizadas pelo sistema *Core@Shell*, para a degradação do antibiótico cloranfenicol (CAP). O resultado se mostrou-se promissor no tratamento dos microcontaminantes CAP, embora que para escala real outros fatores devem ser avaliados, como análise e remoção dos subprodutos formados por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa, 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 Guarapuava pela promoção do evento Sicite XXVI. bem como a Fundação Araucária pela Bolsa concedida.



REFERÊNCIAS

- ABADI, M. H. S.; DELBARI, A.; FAKOOR, Z.; BAEDI, J. Effects of Annealing Temperature on Infrared Spectra of SiO₂ Extracted from Rice Husk **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 6, n.1, p.41-46. 2015.
- BENSAHA, R.; BENSOUYAD, H. synthesis, Characterization and Properties of Zirconium Oxide (ZrO₂)-Doped Titanium Oxide (TiO₂) Thin Films Obtained via Sol-Gel Process. **InTech** v.10, p.207-234, 2012.
- DIXIT, A.; MUNGRAY, A. K; CHAKRABORTY, M. Photochemical oxidation of phenol and chlorophenol by UV/H₂O₂/TiO₂ process. **Internation Journal of Chemical Engineering and Applications**, p.247-250, 2010.
- HIROSE, M.; HIROSHIMA, M.; YASAKA, T.; TAKAKURA, M.; MIYAZAKI S. Behavior of hydrogen and fluoride bonds on chemically cleaned silicon surface. **Microelectron.Eng**, v. 22, 3-10. 1993.
- KÜMMERER, 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.
- MCDEVITT, N. T.; BAUN, W. L. Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700-240 cm⁻¹). **Spectrochimica Acta**. v. 20, n.5, p. 799-808. 1964.
- 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.
- MUSIC, S.; GOTIC, M.; IVANDA, M.; POPOVIC, S.; TURKOVIC, A.; TROJKO, R.; SEKULIC, A.; FURIC, K. Chemical and micro structural properties of TiO₂ synthesized by sol-gel procedure. **Mater. Sci. Eng. B.**, v.47, n.1, p. 33-40, 1997.
- 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. 1997.
- OLIVEIRA, L. F. de et al . Tailored Silica Nanoparticles Surface to Increase Drug Load and Enhance Bactericidal Response. **J. Braz. Chem. Soc.** São Paulo, v. 28, n. 9, p. 1715-1724. 2017.
- PARIDA, S. K.; DASH, S.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Adsorption of organic molecules on silica surface. **Advanced Colloid Interface Science**. v. 13, n. 121, p.77-110. 2006.
- SHORKI, M.; JODAT, A.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAADY M. A. Photocatalytic degradation of chloramphenicol in an aqueous suspension of silver-doped TiO₂ nanoparticles, **Environmental Technology**, v.34, p.1161-1166, 2013.
- SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Quím. 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.
- TIAN, J.; WANG, J.; DAI, J.; WANG, X.; YIN, Y. N-doped TiO₂/ZnO composite powder and its photocatalytic performance for degradation of methyl orange. **Surf. Coat. Technol.**, v. 204, n. 5, p.723-730. 2009