



Síntese, caracterização e aplicação de estrutura híbrida a base de óxido de grafeno-óxido de ferro na adsorção de antibióticos em meio aquoso

Synthesis, characterization, and application of a hybrid structure based on graphene oxide-iron oxide in the adsorption of antibiotics in aqueous solution

Felipe Oliveira Vitorino¹, Ismael Laurindo Costa Junior²

RESUMO

Considerando a presença de fármacos nos compartimentos ambientais, existe a crescente necessidade de proposição de processos, tecnologias e sistemas de tratamento capazes de remover contaminantes emergentes, como os antibióticos. Uma das possíveis alternativas envolve a utilização dos processos de adsorção. Considerando a existência de materiais modernos desenvolvidos a partir de carbono, o grafeno se apresenta como um composto promissor para aplicações em processos de adsorção. Assim, nesta pesquisa foi realizada a síntese, caracterização e aplicação de um adsorvente de estrutura híbrida de óxido de grafeno e óxido de ferro magnético com vistas a explorar sua aplicação na remoção de antibióticos em meio aquoso. O material foi caracterizado quanto ao ponto de carga zero, medidas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X e fisissorção de nitrogênio. Posteriormente, foram realizados ensaios de adsorção pelo método em bateladas para testar o sólido quanto a remoção de antibióticos em meio aquoso. Os resultados confirmaram a estrutura de óxido de grafeno decorado com magnetita e o potencial para remoção dos analitos testado.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; contaminantes emergentes; antibióticos; óxido de grafeno.

ABSTRACT

Considering the presence of pharmaceuticals in environmental compartments, there is a growing need to propose processes, technologies, and treatment systems capable of removing emerging contaminants, such as antibiotics. One of the possible alternatives involves the use of adsorption processes. Considering the existence of modern materials developed from carbon, graphene presents itself as a promising composite for applications in adsorption processes. Thus, in this research, the synthesis, characterization, and application of an adsorbent with a hybrid structure of graphene oxide and magnetic iron oxide was conducted to explore its application in removing antibiotics in an aqueous medium. The material was characterized according to the point of zero charges, X-ray diffraction measurements, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, and nitrogen physisorption. Subsequently, adsorption tests were conducted using the batch method to assess the solid for antibiotic removal in an aqueous medium. The results confirmed the graphene oxide structure decorated with magnetite and the potential for removal of the tested analytes.

KEYWORDS: adsorption; emerging contaminants; antibiotics; graphene oxide.

INTRODUÇÃO

Dentre os inúmeros fármacos existentes, um dos grupos que tem recebido destaque nos estudos ambientais são os antibióticos. Tais compostos podem ser naturais ou sintéticos e são capazes de impedir o desenvolvimento ou causar a morte de fungos e bactérias (GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010). Essas substâncias são encontradas nos corpos hídricos, principalmente

¹ Bolsista do CNPQ. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: f.oliveiralol10@gmail.com. ID Lattes: 8770131758701791.

² Docente no Curso Licenciatura em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: ismael@utfpr.edu.br. ID Lattes: 8830429960630659



introduzidas pelos esgotos produzidos na ETEs. Nestes sistemas comumente se utilizam tratamentos convencionais focados na remoção de matéria orgânica e nutrientes, por isso acabam sendo ineficientes no tratamento de compostos orgânicos complexos, como os fármacos (COSTA JUNIOR; PLETSCH; TORRES, 2014; MIOTTO et al., 2015).

Diante disso, existe a crescente necessidade de proposição de processos, tecnologias e sistemas de tratamento capazes de removerem contaminantes emergentes, como os antibióticos. Uma das possíveis alternativas envolve a utilização dos processos de adsorção. O fenômeno é reconhecido como uma etapa fundamental na transferência de substâncias, envolvendo a migração de um componente dissolvido na água para uma matriz sólida, isto é, o material que realiza a adsorção. Essa técnica é amplamente utilizada como uma abordagem viável no processamento de resíduos, visando à separação eficaz de variados poluentes, de modo prático e eficiente, em resposta às questões ambientais relacionadas aos medicamentos.

Considerando a existência de materiais modernos desenvolvidos a partir de carbono, o grafeno se apresenta como um composto promissor para aplicações em processos de adsorção. O grafeno é um material bidimensional com espessura monoatômica formada por átomos de carbono com hibridação sp^2 ligados entre si em estrutura hexagonal. Já seus óxidos, são estruturas derivadas do grafeno com a presença de grupos funcionais oxigenados (hidroxila, carbonila e epóxi) nas extremidades e na superfície da folha de carbono. Esses óxidos de grafeno apresentam vantagens em relação ao grafeno como melhor solubilidade e estabilidade em meio aquoso (CAMARGOS; SEMMER; SILVA, 2017). Assim, nesta pesquisa propomos a síntese caracterização e aplicação de um adsorvente composto de uma estrutura híbrida de óxido de grafeno e óxido de ferro magnético com vistas a explorar sua aplicação na remoção de antibióticos em meio aquoso.

METODOLOGIA

Síntese e caracterização

A síntese para a obtenção do óxido de grafeno foi realizada a partir da metodologia apresentada por Hummers (1958) utilizando adaptações. Foram pesadas 5 g de grafite (20 μ m, Sigma Aldrich®), 2,5 g de nitrato de sódio ($NaNO_3$, Merck®), essas massas foram transferidas para um Becker de 500 mL. Em seguida, com o auxílio de uma proveta adicionou-se 180 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 Merck®) 95% e 20 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4 , Moderna®). A mistura foi agitada por 1 h, em banho de gelo no ultrassom e depois permaneceu em repouso por 24h. Com essa etapa concluída, manteve-se a mistura entre 25 e 30 °C em banho de gelo e acrescentaram-se alíquotas de 5 g de permanganato de potássio P. A ($KMnO_4$, Êxodo®) de 30 em 30 minutos, totalizando 15 g.

Após a adição final, deixou-se a suspensão em temperatura ambiente por 24 h. Depois disso, foram adicionados cuidadosamente 200 mL de água destilada e 15 mL de peróxido de hidrogênio 35% (H_2O_2 , Dinâmica®) e deixou-se em agitação por mais 15 min. Por fim, colocou-se o sistema em banho de ultrassom (Elmasonic P 60H) por 1 h a 50 °C, 80W e 60 Hz e em seguida o precipitado foi centrifugado (Centrifuga ITR, modelo simplex II) e lavado até o pH constante com água ultrapura. Por fim, o precipitado seco em estufa a 100 °C e armazenado.

Para a magnetização do óxido de grafeno, foram adicionados em um Becker de 1 L, 250 mL de água ultrapura e 4 g do óxido de grafeno (OG) sob agitação. Em outro Becker adicionaram-se 20 g de sulfato de ferro II ($FeSO_4$, Sigma Aldrich®) e 40 g de sulfato de ferro III ($Fe_2(SO_4)_3$, Sigma



Aldrich®) (2:1 m/m), a mistura foi solubilizada em 250 mL de água ultrapura. Os dois sistemas foram unidos e na sequência, aproximadamente 100 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH, Dinâmica®) 1 mol. L⁻¹ foram adicionados para que o pH ficasse em torno de 11. Posteriormente, levou-se a mistura para o banho ultrassônico por 2 h a 50 °C, 80W e 60 Hz. Transcorrido esse tempo, utilizou-se um ímã de neodímio na parede externa do Becker para que o sólido magnético ficasse retido e lavou-se o precipitado marrom com água ultrapura até pH constante e por último com uma mistura de metanol e acetona (1:1 v/v). Por fim, o material obtido foi seco em estufa em 80 °C durante 3 h para evaporação dos solventes.

A caracterização do óxido de grafeno decorado com magnetita ocorreu por meio de medidas de difração de raios X (DRX) para o sólido obtido e para o grafite comercial. Os auto-orientadores foram colocados em amostras de vidro neutro e as medições foram realizadas no modo de reflexão usando um Difractômetro Empyrean K α Cu ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$), que opera de 2 a 50 graus, com um tempo de permanência de 2 min. Também foram feitas medidas em Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss EVO-MA10 com detector de elétrons secundários (para alto e baixo vácuo), detector de elétrons retroespalhados, detector de raios X (para EDS/EDX) e detector para STEM. As amostras em pó foram depositadas sob uma fita de cobre dupla-face e recobertas com ouro (metalização) para análise.

A caracterização das cargas superficiais do adsorvente foi realizada determinando-se o pH_{PCZ}. Foram adicionados 0,01 g dos sólidos grafite, grafeno e grafeno magnético em 25 mL de uma solução de cloreto de sódio 0,01 mol L⁻¹ (NaCl, Vetec) sob diferentes condições de pH (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13), ajustados com ácido clorídrico 0,1 mol/L (HCl, Vetec) para valores na faixa ácida e hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ (NaOH, Biotec) para valores na faixa básica. O pHmetro utilizado para as medidas foi um Hanna, modelo pH 21. O sistema foi mantido sob agitação por 24 h em incubadora shaker modelo LAC-2000 da marca Lactea, a 25°C e 300 rpm e o valor final do pH obtidos.

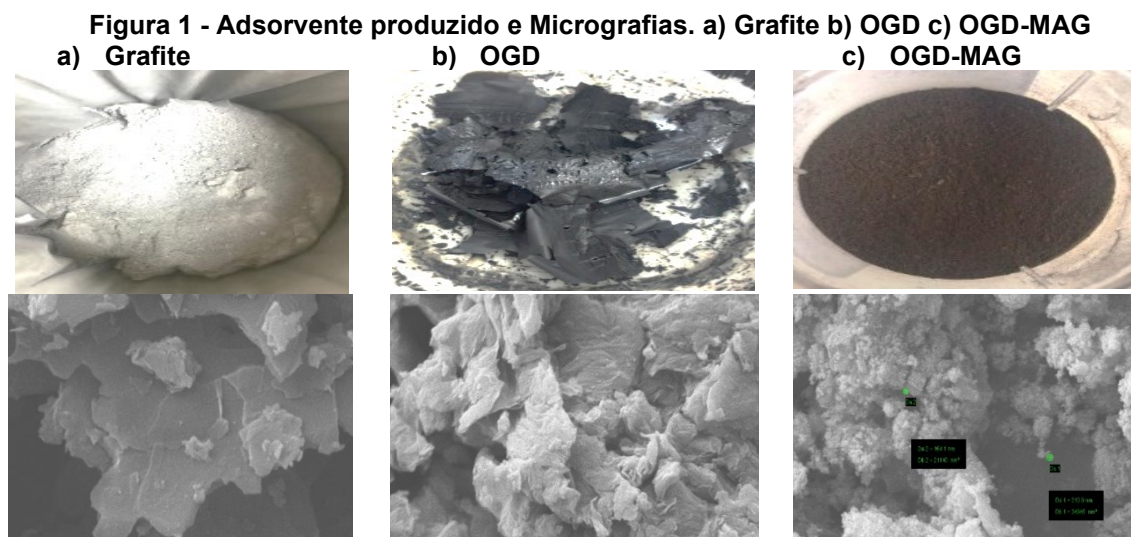
Teste de adsorção de antibióticos

Os testes de adsorção com o sólido híbrido de óxido de grafenos e óxido de ferro foram realizados em pHs 5 e 9 utilizando os fármacos Sulfametoxazol (SMX), Ciprofloxacina (CIP), Cloranfenicol (CFC) e Tetraciclina (TCT). Inicialmente foi preparada uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de cada antibiótico. As soluções de trabalho foram preparadas a partir da diluição do estoque para a concentração de 100 mg L⁻¹. Foram preparadas curvas de calibração na faixa de 1 a 20 mg/L e cada pH testado. As medidas ocorreram em espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS de varredura de feixe simples, (PerkinElmer™ LAMBDA XLS) com leitura da absorbância realizada na faixa de 200 a 400 no comprimento de onda máximo de cada antibiótico. Os testes de adsorção foram realizados em triplicata, nos quais 0,01 g do sólido foram inseridos em tubos Falcon de 50 mL. Alíquotas individuais de 25 mL para cada um dos antibióticos em concentração de 10 mg L⁻¹ foram adicionadas aos tubos. Após agitação a 300 rpm e 25°C por 24 h o sobrenadante foi filtrado em membranas de Nylon 0,22 μm , a concentração remanescente foi determinada e a porcentagem de remoção foi calculada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese do Óxido de Grafeno e Caracterização dos sólidos

Na Figura 1 apresentamos o grafite usado como precursor (a), o óxido de grafeno (b) e a hetero estrutura de óxido de grafeno e óxido de ferro sintetizada (c)



Fonte: Autoria própria (2023)

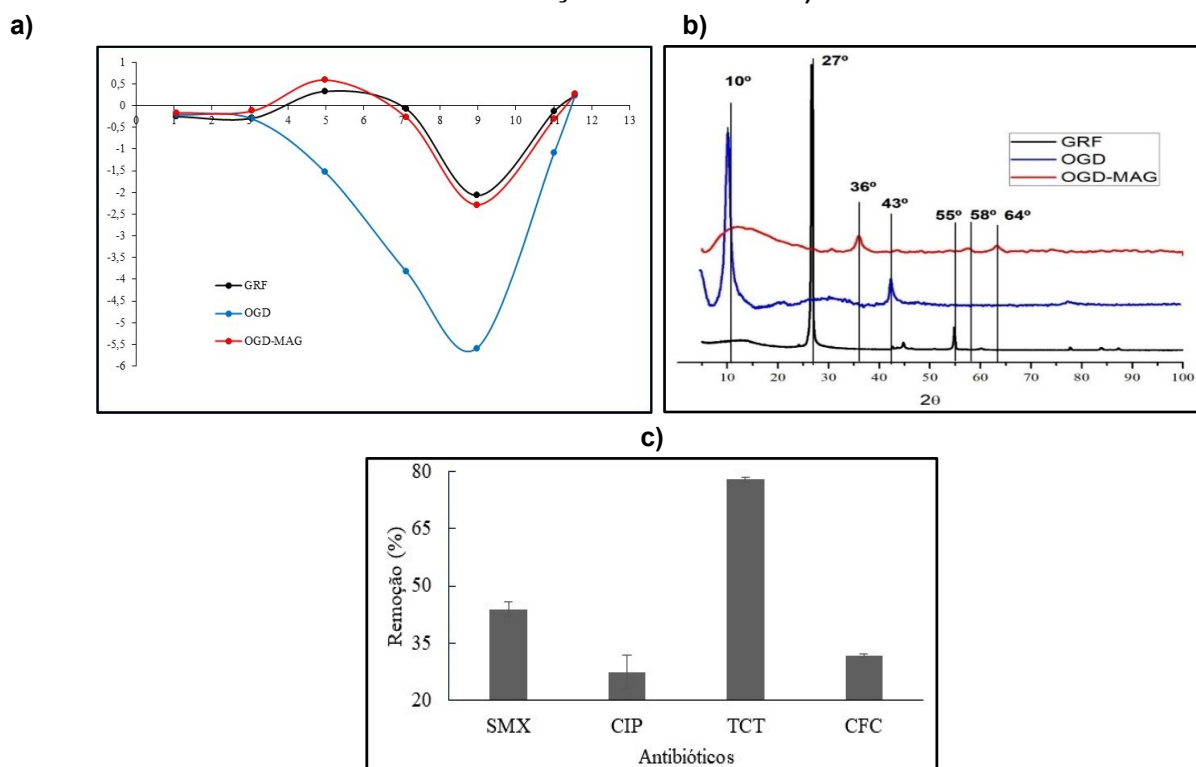
Na Figura 1a de aspecto acinzentado observamos o grafite comercial em forma de pó, na Figura 1b, o óxido de grafeno após secagem em estufa apresentando aspecto de filme na cor preta e característica rugosa. Na Figura 1c temos o composto híbrido a base de óxido de grafeno decorado com partículas magnéticas de magnetita, na cor marrom escuro. Para melhor caracterização, do sólido determinou-se pH_{pcz} . Os valores do ponto de carga zero são utilizados para presumir a carga superficial do adsorvente em função do pH. A Figura 2a apresenta os valores de pH_{PCZ} para os sólidos sintetizados.

Observa-se comportamento semelhante do pH_{pcz} para o GRF e para o OGD magnético (Figura 2), no qual ambos apresentam três pontos de carga zero, sendo para o grafite 4, 7 e 11 e para o óxido de ferro magnético 3,5, 6,7 e 11,3. Isso indica que para esses sólidos a variações de carga superficial em três faixas de pH. Para o óxido de grafeno puro, foi verificado o pH_{pcz} em 11,5. Abaixo dos valores de pH_{pcz} , o sólido apresenta uma carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de ânions e, acima deste valor, a superfície está carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions. A Figura 2b apresenta os padrões de DRX para o grafite e para o óxido de grafeno e o híbrido contendo óxido de ferro obtidos na síntese. Observa-se que o grafite exibe um pico de maior intensidade em 27° e um pico de menor intensidade em 55° , que correspondem aos planos (002) e (004) respectivamente, característicos da estrutura do material, correspondendo com os dados do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD nº 004-041-1487).

É possível notar que, após a oxidação do grafite para a obtenção do óxido de grafeno, o pico característico do grafite (002) desaparece e dois novos picos aparecem, de maior intensidade em $2\theta = 10^\circ$ e um pico de menor intensidade em 43° , correspondendo a oxidação do grafite. No caso da análise por OGD magnético, percebemos a formação de magnetita ou maguemita de ferro, com

fórmulas empíricas representadas como (Fe_3O_4) e $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$. Essa formação foi confirmada por meio da comparação entre os padrões de reflexão obtidos experimentalmente e as respectivas cartas cristalográficas (JCPDS 88-0866 e JCPDS 39-1346), sendo os picos 36° , 58° e 64° confirmatórios para estas fases.

Figura 2 – Ponto de carga zero (pH_{pcz}) a). Espectros de difração de raios X (DRX) b). Teste de remoção dos fármacos c)



Fonte: Autoria própria (2023)

Observando a morfologia do grafite (Figura 1a) é possível notar um aspecto de placas finas com uma superfície mais lisa, compacta e homogênea, com bordas regulares, confirmando a estrutura lamelar característica do grafite. Quando o grafite é oxidado sua morfologia se altera, como pode ser observado na Figura 1 b e c, que correspondem ao óxido de grafeno. É possível observar uma superfície mais irregular, com um aspecto mais escamado e heterogêneo que se assemelha a folhas amassadas/superpostas, o que indica o espaçamento das lamelas visto que, com a entrada dos grupos de oxigênio (hidroxilas, epóxis, ácido carboxílico etc.), ocorre a esfoliação das folhas de grafeno.

Por meio da de micrografias EDS foi possível o mapeamento dos átomos presentes na superfície do material. Foram verificados átomos de carbono majoritariamente na estrutura da molécula de grafite (GRF), com percentual superior a 97%. Para o OGD foi confirmada a presença de átomos de oxigênio, indicando que a primeira síntese resultou na formação do óxido de grafeno puro (OGD-Puro), sendo o percentual desse elemento na faixa de 36%. Para o OGD-MAG foram identificados os elementos carbono (43%), oxigênio (34%) e ferro (25%), confirmando a síntese do óxido de grafeno magnético, no qual podemos perceber os átomos de ferro que são incorporados na estrutura da molécula.



Testes de adsorção dos antibióticos

Após a caracterização, o OGD-MAG produzido foi avaliado em termos de remoção dos fármacos SMX, CIP, TCT e CFC (Figura 2c). Verificou-se que, houve remoção para todos os antibióticos testados na faixa de 25 a 80%. Por meio da Figura 2c, obteve-se melhor remoção por adsorção para o TCT com o percentual de 80%. As modificações decorrentes da oxidação do grafite e a ancoragem da magnetita contribuíram para a tornar favorável a adsorção dos antibióticos no OGD-MAG.

CONCLUSÕES

Foi possível confirmar a composição do sólido produzido e com isso testá-lo para a adsorção dos antibióticos. Diante disso, consideramos os resultados promissores e favoráveis para o uso do óxido de grafeno magnético para a remoção dos antibióticos testados. Foram obtidos maiores percentuais de adsorção para a TCT, sinalizado potencialidade do OGD-MAG como adsorvente para esse fármaco. Como etapas futuras sugerimos a realização de testes de equilíbrio e cinética a fim de compreender os mecanismos envolvidos na remoção e melhorar o desempenho do material em termos de pHs e temperaturas de trabalho.

Agradecimentos

À UTFPR pela oportunidade da iniciação científica voluntária e ao CNPQ pela bolsa concedida.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

CAMARGOS, J. S. F.; SEMMER, A. O.; SILVA, S. N. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences – JCEC**, v. 3, n. 8, p. 1118-1130, 2017.

COSTA JUNIOR, I. L.; PLETSCHE, A. L.; TORRES, Y. R. Ocorrência de fármacos antidepressivos no meio ambiente - Revisão. **Revista Virtual de Química**. v. 6, n. 5, p. 1408-1431, 2014.

GUIMARÃES, D. O.; MOMESSO, L. S.; PUPO, M. T. Antibióticos: Importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Química Nova**. v. 33, n. 3, p. 667-679, 2010.

MIOTTO, P. P. S.; ESKELSEN, M. W.; FRITZEN, M.; DUTRA, R. L. Medicamentos vencidos descartados no meio ambiente. **Revista Eletrônica Estácio Saúde**. v. 4, n. 2, p. 41-51, 2015.