



## Síntese e caracterização de heteropartículas $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ destinadas a adsorção de antimicrobianos em solução aquosa

### Synthesis and characterization of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ heteroparticles intended for adsorption of antimicrobials in aqueous solution

Larissa de Paula Lucas<sup>1</sup>, Ismael Laurindo Costa Junior<sup>2</sup>

#### RESUMO

A resistência microbiana decorrente de antibióticos presentes nos ecossistemas é uma preocupação contemporânea. Diante disso, estudos estão sendo realizados a fim de propor tratamentos complementares para a minimização destes contaminantes emergentes. Neste contexto, os processos de adsorção surgem como uma alternativa em potencial para a eliminação dos fármacos antibacterianos. O objetivo desse trabalho foi sintetizar e caracterizar heteropartículas do tipo  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$  e testar sua aplicação na remoção dos antimicrobianos em meio aquoso. O material foi caracterizado quanto a morfologia, composição e estrutura, e posteriormente foi usado em ensaios conduzidos pelo método de bateladas para avaliação como adsorvente para antimicrobianos em solução aquosa. Os resultados obtidos indicaram que os sólidos sintetizados apresentaram as características e a composição pretendidas na síntese e possuem potencial de aplicação para a remoção dos analitos testados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção; Contaminantes emergentes; Antibióticos.

#### ABSTRACT

Microbial resistance resulting from antibiotics present in ecosystems is a contemporary concern. Given this, studies are carried out to propose complementary treatments to minimize these emerging contaminants. In this context, adsorption processes occur as a potential alternative for eliminating antibacterial drugs. This work aimed to synthesize and characterize heteroparticles of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$  type and test their application in the removal of antimicrobials in aqueous media. The material was described in terms of morphology, composition, and structure. It was subsequently used in tests conducted by the batch method for evaluation as an adsorbent for antimicrobials in an aqueous solution. The results indicated that the synthesized solids presented the characteristics and composition intended in the synthesis and have potential application for removing the tested analytes.

**KEYWORDS:** Adsorption; Emerging contaminants; Antibiotics.

## INTRODUÇÃO

Quando se trata de contaminantes emergentes, existe uma variedade de substâncias amplamente utilizadas pela população que tem apresentado aporte significativo nos ecossistemas. Um dos grupos de maior preocupação é o dos fármacos, visto que são consumidos em larga escala e não possuem regulamentação acerca dos impactos ecotoxicológicos (SOARES; SOUZA, 2020). Nessa categoria estão presentes os antibióticos, que são compostos químicos muito utilizados essencialmente na medicina humana e veterinária (produção avícola, suína e aquicultura) para tratar infecções bacterianas e para a promoção de crescimento. Os antimicrobianos em geral, são

<sup>1</sup> Bolsista Voluntário. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: [larissaplucas17@gmail.com](mailto:larissaplucas17@gmail.com). ID Lattes: 1487343392985978.

<sup>2</sup> Docente no Curso de Licenciatura em Química. Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: [ismael@utfpr.edu.br](mailto:ismael@utfpr.edu.br). ID Lattes: 8830429960630659.



quimicamente estáveis, ou seja, 50 a 90% da dosagem pode ser excretada sem sofrer alterações e assim persistir no meio ambiente tendo como origem as águas residuais e dejetos (RADJENOVIC *et al.*, 2009). Diante disso, os processos de tratamento dos esgotos tanto agropecuários quanto urbanos necessitam de técnicas mais eficientes para a mitigação de antibióticos, dada a resistência desses contaminantes aos tratamentos convencionais atualmente usadas. Dessa forma, a adsorção surge como alternativa em potencial para a eliminação dos fármacos antibacterianos.

Neste cenário, o uso de partículas *core@shell* constituídas de óxido de ferro no núcleo e revestimento de dióxido de titânio e sílica ( $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ ) surge como uma alternativa atraente devido as suas propriedades favoráveis à adsorção e fotocatalise, permitindo a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Esses compostos também oferecem vantagens, como a separação rápida, tratamento do adsorvente para reutilização e baixa toxicidade, tornando-os promissores na catálise e tratamento de água (GONÇALVES, 2017; RAHMAN *et al.*, 2013). Isto posto, este trabalho tem como objetivo apresentar a síntese e caracterização de heteropartículas  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$  e a aplicação desse material como adsorvente para os antibióticos em meio aquoso.

## METODOLOGIA

A estrutura das heteropartículas  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$  ocorreu em três estágios. Inicialmente foram preparadas as partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para o núcleo do sólido (Figura 1a). Em seguida, foi realizada a etapa de recobrimento partícula do tipo *core@shell*  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ , utilizando o óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) para o núcleo e o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) para a primeira casca (Figura 1 b). Por fim, efetuou-se o recobrindo das partículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  com uma segunda casca à base de  $\text{SiO}_2$  (Figura 1 c).

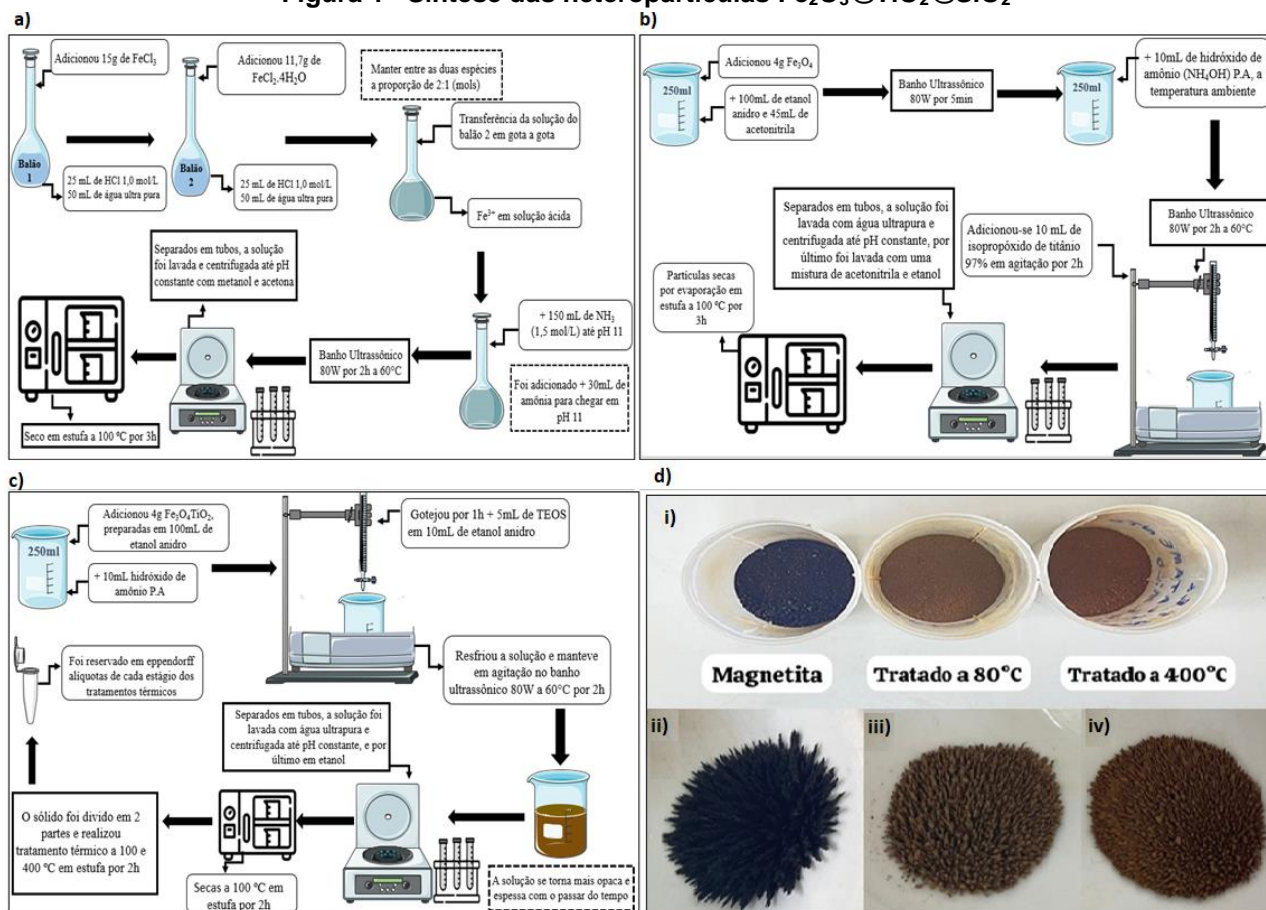
Foram realizadas caracterizações por meio de medidas de difração de raios X (DRX) no sólido obtido utilizando um Difractômetro Empyrean  $\text{K}\alpha\text{Cu}$  ( $\lambda=1,542 \text{ \AA}$ ), operando na faixa de 2 a 50 graus, com um tempo de aquisição de 2 minutos. Já a caracterização das cargas superficiais do sólido foi realizada determinando-se o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  nos tratamentos térmicos de 100 e 400 °C ambos em duplicatas. As medidas em MEV e EDS ocorreram 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 carbono dupla-face e recobertas com ouro (metalização) para análise.

As propriedades texturais das amostras foram avaliadas por isotermas de fisissorção de  $\text{N}_2$ , medindo a pressão relativa de  $10^{-4}$  a 1, a 77,350 K (NOVA 3200 e Quantachrome). A degaseificação das amostras foi realizada a 120°C por um período de 2 horas. A área superficial foi determinada pela técnica multiponto desenvolvida por Brunauer, Emmet e Teller (BET), o volume total de poros pelo método de ponto único em  $P/P_0 = 0,99$ , o diâmetro médio e a área específica dos poros pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

As medidas de determinação dos antibióticos foram realizadas com os fármacos na forma de padrão analítico (Sigma-Aldrich). As soluções estoques foram preparadas com concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de Sulfametoxazol (SMX), Ciprofloxacina (CIP), Cloranfenicol (CFC) e Tetraciclina (TCT). Posteriormente foram usadas soluções de trabalho a  $10 \text{ mg L}^{-1}$  com pH ajustado em 5, 7 e 9. As curvas de calibração foram construídas na faixa de 0,2 a  $12,2 \text{ mg L}^{-1}$ , utilizando espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis de varredura de

feixe simples (PerkinElmer™ LAMBDA XLS), no intervalo de 200 a 400 nm para cada analito.

Figura 1 – Síntese das heteropartículas  $Fe_2O_3@TiO_2@SiO_2$



Fonte: Autoria própria (2023)

Inicialmente os sólidos  $Fe_2O_3@TiO_2@SiO_2$  tratados termicamente a 100 e 400 °C foram testados quanto a remoção dos abióticos já citados. Foram preparadas bateladas em tubos Falcon contendo 0,01g de cada sólido em 25 mL de soluções individuais de cada analito em pH 7, mantidas sob agitação por 24h à 30 °C em 100 rpm. O sobrenadante foi filtrado em membrana de nylon 0,45  $\mu m$  e a concentração remanescente determinada. Após definido o antibiótico que foi mais bem adsorvido pelo sólido em termos de porcentagem foi realizado o ensaio cinético com a CIP. O teste consistiu em utilizar 500 mL de soluções de CIP a 10 mg L<sup>-1</sup> nos pHs 5 e 9 definidos com base no pH<sub>PCZ</sub> na presença de 0,1g dos sólidos em um sistema agitado à 100 rpm. Nos intervalos de tempo de 1 a 480 min foram colhidas alíquotas do sobrenadante que, após filtradas em membrana de nylon 0,45  $\mu m$ , tiveram a absorbância medida, no comprimento de onda de 277 nm.

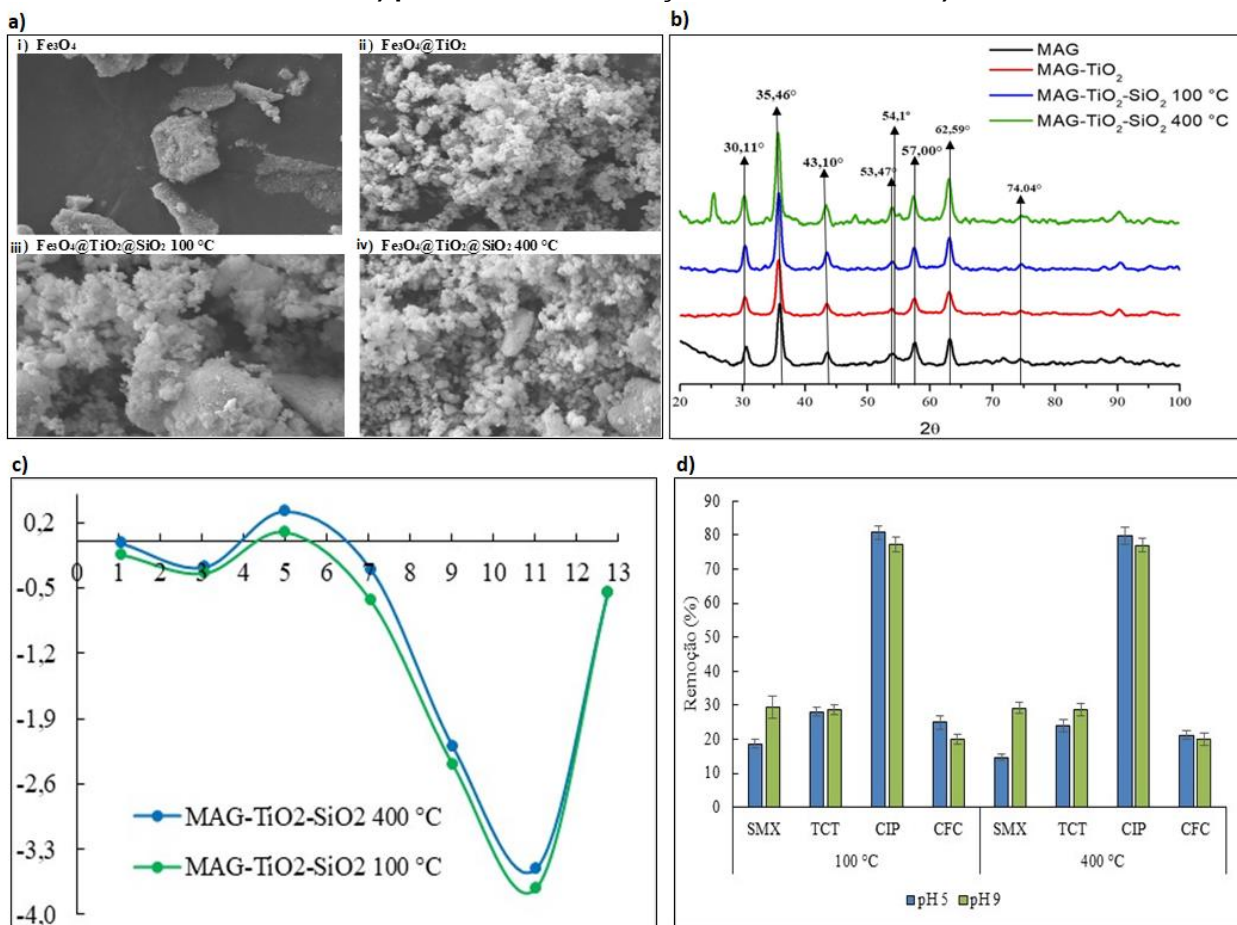
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram obtidas três colorações distintas nas partículas sintetizadas (Figura 1d i)). A magnetita (preta e metálica), com propriedades magnéticas (Figura 1d ii)), o tratamento térmico a 100°C (marrom claro) e a 400°C (marrom escuro). Ambos os tratamentos

térmicos também demonstraram características magnéticas (Figura 1 d iii e 1 d iv). Os resultados derivados da aplicação da técnica de Espectroscopia de Dispersão e Energia de Raios X (EDS), constatou que a amostra de magnetita exibiu uma composição quantitativa de ferro, oxigênio, carbono e cloro. Por outro lado, a magnetita funcionalizada com  $\text{TiO}_2$  apresentou teores de 15,9% de titânio. Ademais, submetendo as partículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$  ao revestimento de silício e aos tratamento térmico de  $100^\circ\text{C}$  constatou-se uma composição menor de ferro e titânio e 1,8% de silício. Entretanto, com um tratamento térmico subsequente a  $400^\circ\text{C}$ , observou-se um aumento nos teores de ferro para 23%, titânio para 12,8% e de silício para 2,2%, em relação ao tratamento anterior.

Por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pode-se observar na Figura 2 a i as características morfológicas da magnetita de formato irregular. Evidenciou-se a presença de  $\text{TiO}_2$  na estrutura, a qual apresentou uma superfície mais rugosa como resultado do processo de revestimento (Figura 2 a ii). Ademais, as partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$  apresentaram características irregulares e presença de aglomerados em ambos os tratamentos térmicos (Figura 2 a iii e iv).

Figura 2 – Caracterização das partículas  $\text{Fe}_3\text{O}_2@ \text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$  sintetizadas. a) MEV. b) Espectros DRX. c)  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . Teste de remoção dos antibióticos d).



Fonte: Autoria própria (2023)

Por meio da técnica de difração de raios X (DRX) (Figura 2 b), observou-se os picos característicos da magnetita nos ângulos  $30,11^\circ$ ,  $35,46^\circ$ ,  $43,10^\circ$ ,  $53,47^\circ$ ,  $57,00^\circ$ ,  $62,59^\circ$  e



74,04° (WECHSLER et al., 1984), além disso, a presença da fase anatase do  $\text{TiO}_2$  não apresentou picos de alta intensidade, apenas um pico característico em um ângulo de 54, 1°. Já com a introdução de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) resultou na manifestação de um perfil amorfo no padrão DRX (HABILA, 2016).

Nos valores do ponto de carga zero em função do pH ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) foram observados padrões semelhantes nas curvas de variação do pH para os dois materiais, situando-se entre 4 e 7 (Figura 2 c). Para a amostra tratada a 100 °C tem-se 4,5 e 5,5 e para à 400 °C os valores de 4 e 6,5. Abaixo dos valores de  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , os sólidos apresentam uma carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de ânions e, acima deste valor, a superfície está carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions. Desta forma, considerando que o fármaco Ciprofloxacino (CIP) possui uma constante de dissociação de  $\text{pKa}_1$  de 6,09 e  $\text{pKa}_2$  de 8,74, em função do pH, apresenta-se catiônico em  $\text{pH} < 6,09$  neutro em  $6,09 < \text{pH} < 8,74$  e aniônico em  $\text{pH} > 8,74$  respectivamente, sendo assim, em um ambiente neutro com um pH de 7, a adsorção do CIP aumenta (QIANG; ADAMS, 2004).

Os resultados das isotermas de fisissorção do  $\text{N}_2$  permitiram classificar o material  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$  como pertencente ao tipo III onde a adsorção se apresenta em multicamadas, como também histerese do tipo H1 o qual é caracterizado por dois ramos da isoterma, geralmente associados a materiais porosos constituídos por partículas esféricas de tamanho uniforme .

O teste de adsorção para SMX, TCT, CIP e CFC indicou remoção para todos os analitos (Figura 2 d). Contudo, foi possível observar que o CIP apresentou a maior porcentagem de adsorção em relação aos demais em ambos os tratamentos térmicos (>79% em pH 5 e >70% em pH 9). Além do mais, através do ensaio cinético para o CIP observou-se que a concentração decresce rapidamente à medida que o fármaco é adsorvido pelo material em torno dos 90 min. Desta forma, nos pHs 5, 7 e 9, o sistema atinge um estado de equilíbrio após 150 min. Além disso, verificou-se que em pH 7 e pH 9, a concentração do antibiótico removida é superior em comparação ao pH 5. Portanto, pode-se considerar que, em  $\text{pH} > 7$ , a CIP demonstra um padrão de remoção constante e estável, o que favorece na faixa de 49%.

## CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização confirmaram a obtenção das herteropartículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$ . Os testes adsorção para os antibióticos SMX, TCT, CIP e CFC em meio aquoso apresentaram percentuais favoráveis de remoção. Considerando os resultados obtidos para a avaliação cinética da CIP a melhor condição experimental obtida foi em pH alcalino de 9 atingindo um padrão de remoção estável a partir dos 150 min. Em vista disto, os resultados reportados apresentam ser promissores, porém indicam também a necessidade de um estudo mais aprofundado quanto ao entendimento dos mecanismos de interação das partículas  $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$  com os antimicrobianos estudados.

## Agradecimentos

A UTFPR-MD por viabilizar os recursos e estrutura necessários para a realização deste trabalho.



## Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

## REFERÊNCIAS

GONÇALVES, P. **Síntese de materiais à base de TiO<sub>2</sub>, ZnO e SiO<sub>2</sub>: tratamento de áreas degradadas e efluentes**. 2017. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2017.

HABILA, M. A. et al. Synthesis and application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>@ TiO<sub>2</sub> for photocatalytic decomposition of organic matrix simultaneously with magnetic solid phase extraction of heavy metals prior to ICP-MS analysis. **Talanta**, v. 154, p. 539-547, 2016.

QIANG, Z.; ADAMS, C. Potentiometric Determination of Acid Dissociation Constants (pKa) for Human and Veterinary Antibiotics. **Water Research**, v. 38, n. 12, p. 2874-2890, 2004.

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 831-841, 2009.

RAHMAN, Q. I. et al. Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 91, p. 170-174, 2013.

SOARES, A. F. S.; SOUZA, L. P. S. Contaminação das águas de abastecimento público por poluentes emergentes e o direito à saúde. **Revista De Direito Sanitário**, v. 20, n. 2, p. 100-133, 2020.

WECHSLER, B. A.; LINDSLEY, D. H.; PREWITT, C. T. Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites (Fe<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>4</sub>). **American Mineralogist**, v. 69, n. 7-8, p. 754-770, 1984.