



Síntese, caracterização e aplicação de partículas $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ na adsorção de antibióticos em meio aquoso

Synthesis, characterization and application of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ particles in the adsorption of antibiotics in aqueous media

Estela Sales Heilmann¹, Ismael Laurindo Costa Junior²

RESUMO

A presença de contaminantes emergentes como fármacos, representa uma preocupação ambiental significativa sobre a saúde dos ecossistemas. Com isso, são necessários avanços nas tecnologias de tratamento de águas residuárias. A adsorção tem se mostrado um processo relevante para a mitigação de diversos contaminantes. Assim, este estudo apresenta a síntese e caracterização de partículas $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ como adsorventes para a remoção de antibióticos em meio aquoso, com foco na tetraciclina. As partículas foram obtidas por meio de um processo sequencial de revestimento, envolvendo Fe_3O_4 , SiO_2 e TiO_2 e o tratamento térmico a 100 e 400 °C. A caracterização do material foi realizada por meio da determinação do ponto de carga zero, microscopia eletrônica de varredura, energia dispersiva de raio X, difratometria de raio X e fisissorção de N_2 . Nos testes de adsorção foram usados os antimicrobianos sulfametoxazol, ciprofloxacina, tetraciclina e cloranfenicol pelo método das bateladas. A caracterização revelou a presença dos elementos esperados e uma estrutura mesoporosa. Os testes de adsorção demonstraram que o sólido tratado a 400 °C em pH 5 obteve o melhor desempenho para todos os antibióticos, com uma remoção de aproximadamente 55% de tetraciclina. No ensaio cinético para esse analito foi observada a diminuição de 40% da concentração nos primeiros 100 min. O sólido sintetizado possui potencial para a avaliação quanto a capacidade de adsorção para antibióticos em meio aquoso.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; Fármacos; Remoção; Tratamento.

ABSTRACT

The presence of emerging contaminants such as pharmaceuticals represents a significant environmental concern for the health of ecosystems. Therefore, advances in wastewater treatment technologies are needed. Adsorption is a relevant process for mitigating various contaminants. Thus, this study presents the synthesis and characterization of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ particles as adsorbents for removing antibiotics in aqueous media, focusing on tetracycline. The particles were obtained through a sequential coating process involving Fe_3O_4 , SiO_2 , and TiO_2 and heat treatment at 100 and 400 °C. The material was characterized by determining the point of zero charge, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray, X-ray diffractometry, and N_2 physisorption. In the adsorption tests, the antimicrobials sulfamethoxazole, ciprofloxacin, tetracycline, and chloramphenicol were used using the batch method. The characterization revealed the presence of the expected elements and a mesoporous structure. Adsorption tests demonstrated that the solid treated at 400°C and pH=5 performed best for all antibiotics, removing approximately 55% of tetracycline. In the kinetic assay for this analyte, a 40% decrease in concentration was observed in the first 100 min. The synthesized solid can potentially evaluate the adsorption capacity of antibiotics in aqueous media.

KEYWORDS: Adsorption; Drugs; Removal; Treatment.

INTRODUÇÃO

Hodiernamente, os desafios associados à contaminação de água evoluíram significativamente devido ao crescimento contínuo da população, dos meios de produção

¹ Bolsista Voluntário. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: estelaheilmann@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 9856937387220124.

² Docente do Curso de Licenciatura em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: ismael@utfpr.edu.br. ID Lattes: 8830429960630659.



e o descarte de resíduos nos corpos hídricos. Nesse contexto, diversas substâncias sintéticas passam a ser introduzidas nos ecossistemas, como por exemplo os fármacos. Diante disso, existe a necessidade de tratamentos modernos que tenham a capacidade de eliminar essas substâncias e, dentre as técnicas existentes, a adsorção é uma alternativa eficaz. Para potencializar as aplicações da adsorção, foram desenvolvidas partículas do tipo *core-shell*, cuja constituição é um núcleo recoberto por uma fina casca de outro material (GONÇALVES, 2017). Essas partículas são formadas por sílica (SiO_2) combinadas com materiais como magnetita (Fe_3O_4) e dióxido de titânio (TiO_2). A magnetita é usada devido às suas propriedades químicas e magnéticas desejáveis na separação do meio líquido, e o TiO_2 é escolhido por ser um metal de transição binária com baixa toxicidade (NOVAL; CARRIAZO, 2019; PANG; KHO; CHIN 2012). Assim, o trabalho teve como objetivo apresentar a síntese e caracterização de partículas $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$, visando obter um sistema *core-shell* como adsorvente para antibióticos em meio aquoso.

METODOLOGIA

A síntese das partículas Fe_2O_3 foram preparadas para o núcleo do sólido e revestidas com SiO_2 e TiO_2 como ilustrado nos fluxogramas da Figura 1 a, b e c. Em seguida, o sólido foi dividido em duas partes e o tratamento térmico foi realizado nas temperaturas de 100 °C e 400 °C. A caracterização do material sintetizado ocorreu por meio de medidas de difração de raios X (DRX) usando um Difractômetro Empyrean $\text{K}\alpha\text{Cu}$ ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$), que opera de 2 a 50 graus, com um tempo de permanência de 2 min. 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.

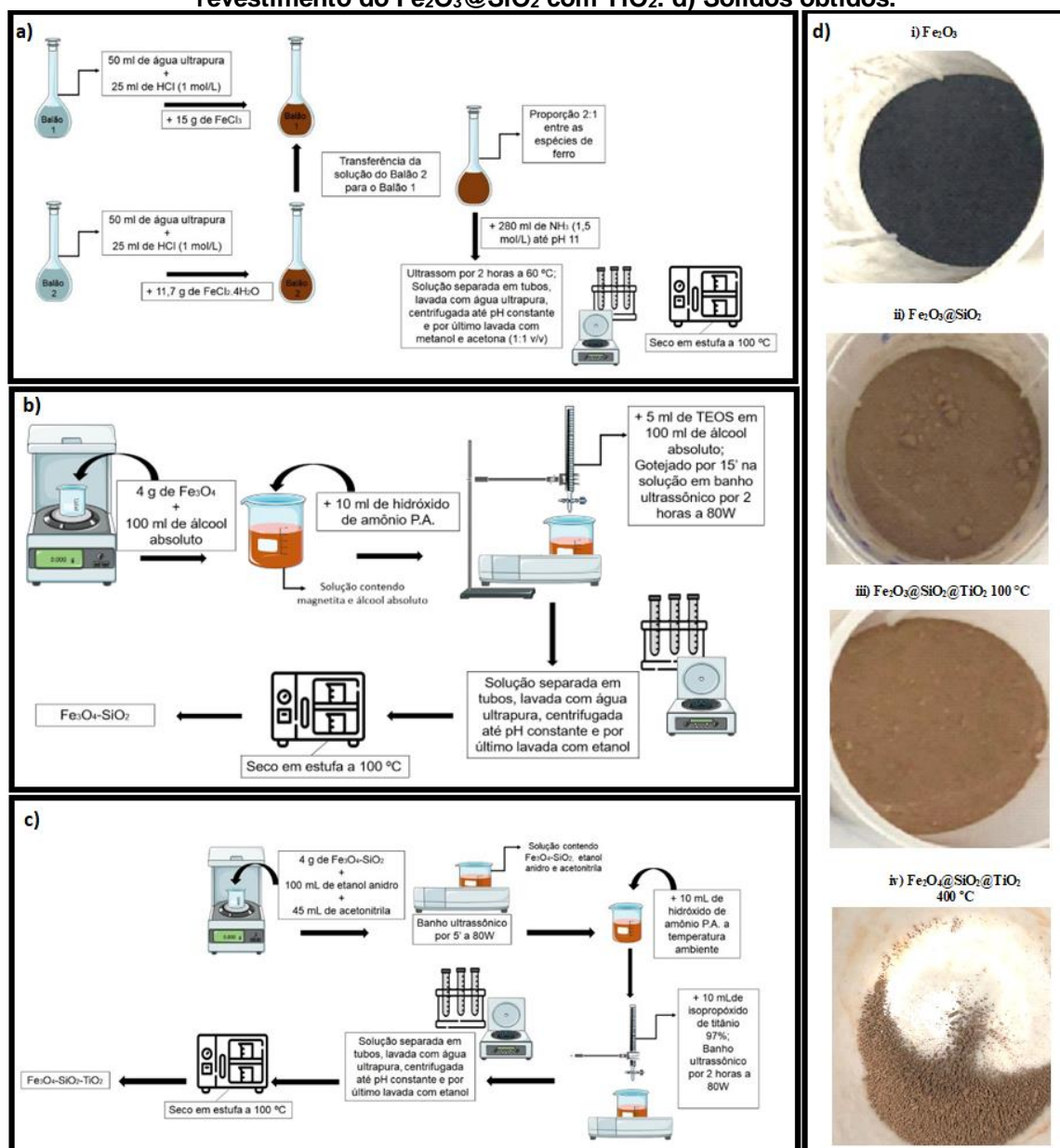
As propriedades texturais das amostras foram avaliadas por isotermas de fisissorção de N_2 , as quais foram medidas na faixa de pressão relativa de 10^{-4} a 1, à temperatura de 77,350 K (NOVA 3200e, Quantachrome). A degaseificação das amostras foi realizada a 120°C por um período de 2 h. A área superficial foi determinada pela técnica multiponto BET, o volume total de poros pelo método de ponto único em $P/P_0 = 0,99$, o diâmetro médio dos poros e volume total de poros pelo método BJH. A caracterização das cargas superficiais do sólido foi realizada determinando-se o pH_{PCZ} nos sólidos tratados a 100 °C e 400 °C.

As medidas de determinação dos antibióticos foram realizadas com os fármacos na forma de padrão analítico (Sigma-Aldrich). As soluções estoque foram preparadas com concentração de 1000 mg L^{-1} de Sulfametoxazol (SMX), Ciprofloxacina (CIP), Cloranfenicol (CFC) e Tetraciclina (TCT). Posteriormente, para preparar a solução de trabalho a 10 mg L^{-1} a partir das soluções estoque em 5, 7 e 9. As curvas de calibração foram construídas por meio da leitura da absorbância de cada fármaco, com duplicatas de soluções com concentrações conhecidas de 0,2 a 12,2 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. Foram considerados os valores das bandas máximas de absorção de cada analito.

Para o teste de remoção, os sólidos $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ tratados termicamente a 100 e 400 °C foram testados quanto a remoção dos abióticos SMX, CIP, TCT e CFC. Foram

preparadas bateladas em tubos Falcon contendo 0,01 g 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 μm e a concentração remanescente determinada.

Figura 1 - Fluxograma da realização a) síntese do Fe_2O_3 . b) revestimento do Fe_2O_3 com SiO_2 . c) revestimento do $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ com TiO_2 . d) Sólidos obtidos.



Fonte: Autoria própria (2023)

Após definido o antibiótico que foi melhor adsorvido pelo sólido em termos de porcentagem foi realizado o ensaio cinético com a TCT. O teste consistiu em utilizar soluções a 10 mg L⁻¹ em Erlenmeyer de 500 mL previamente ajustadas em pH 5, 7 e 9 definidos com base no pH_{PCZ}. Posteriormente, 0,1 g do sólido tratado a 400 °C foi acrescentada às soluções e os sistemas agitados magneticamente à 100 rpm. Em



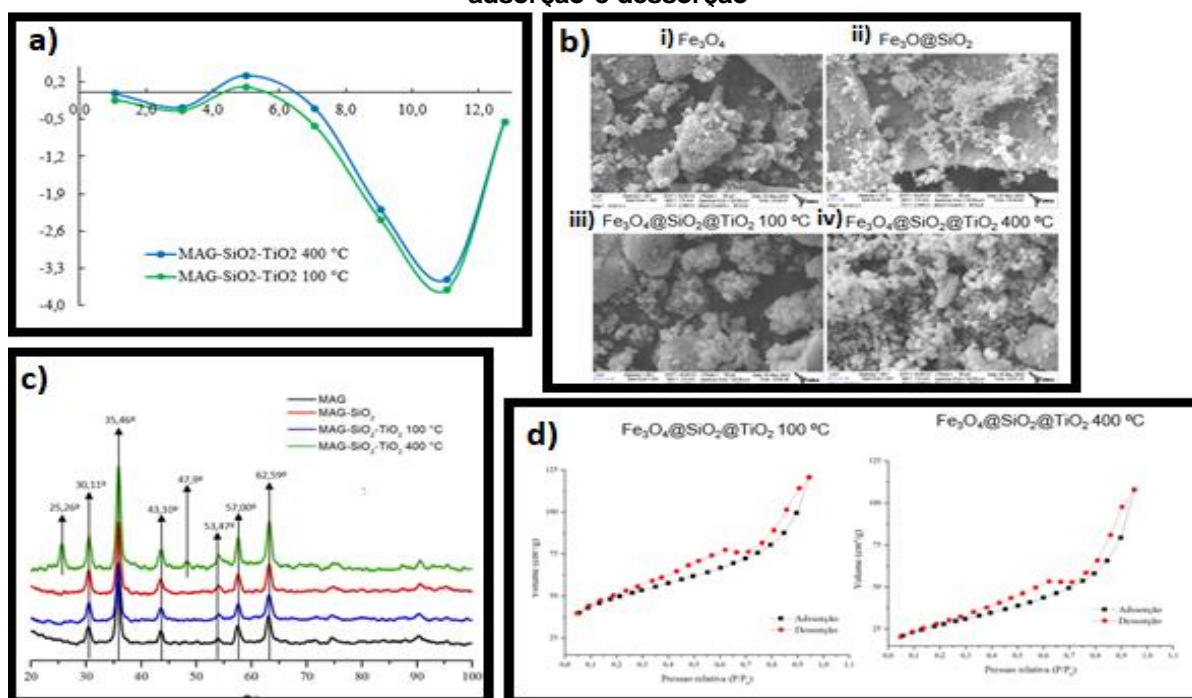
intervalos de tempo de 1 a 480 min foram colhidas alíquotas do sobrenadante e, após filtradas em membrana de nylon 0,45 μm , tiveram a absorbância medida, no comprimento de onda de 277 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A magnetita obtida (Figura 1 d i), após secagem, apresentou coloração preta com forte magnetismo devido a junção dos cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} , gerando um momento magnético não compensado (FERREIRA, 2009). Após o recobrimento das partículas de Fe_2O_3 com SiO_2 , o sólido apresentou coloração marrom (Figura 1 d ii) e ao final do segundo recobrimento, com TiO_2 e tratamento térmico a 100 $^\circ\text{C}$, houve um pequeno clareamento das partículas (Figura 1 d iii). Após o tratamento térmico do sólido sintetizado de $\text{Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@TiO_2$ a 400 $^\circ\text{C}$, verificou-se uma coloração marrom acinzentado e suas propriedades magnéticas não foram comprometidas, como ilustrado na Figura 1 d iv.

Para os dois materiais foram observados os mesmos padrões de curvas de variação de pH, com dois pontos de carga zero entre 4 e 7 (Figura 2 a). Para as partículas tratadas à 100 $^\circ\text{C}$ verificam-se os valores 4,5 e 5,5 e para o tratamento a 400 $^\circ\text{C}$ 4,0 e 6,3. Em valores de pH menores que o valor do pH_{PCZ} , a superfície do sólido adquire uma carga positiva, o que torna propícia a adsorção de ânions. Por outro lado, quando o pH ultrapassa o pH_{PCZ} , a carga superficial se torna negativa, facilitando assim a adsorção de cátions (FUZIKI, 2019).

Figura 2 – Caracterização das partículas sintetizadas. a) pH_{PCZ} e b) MEV c) DRX d) Isotermas de adsorção e dessorção



Fonte: Autoria própria (2023)

As micrografias (MEV) da Figura 2 b indicaram que os sólidos sintetizados e tratados possuem uma morfologia irregular e rugosa, o que pode ser explicado pela alta reatividade do titânio (NOVAL; CARRIAZO, 2019) além de alto grau de aglomeração. As medidas de

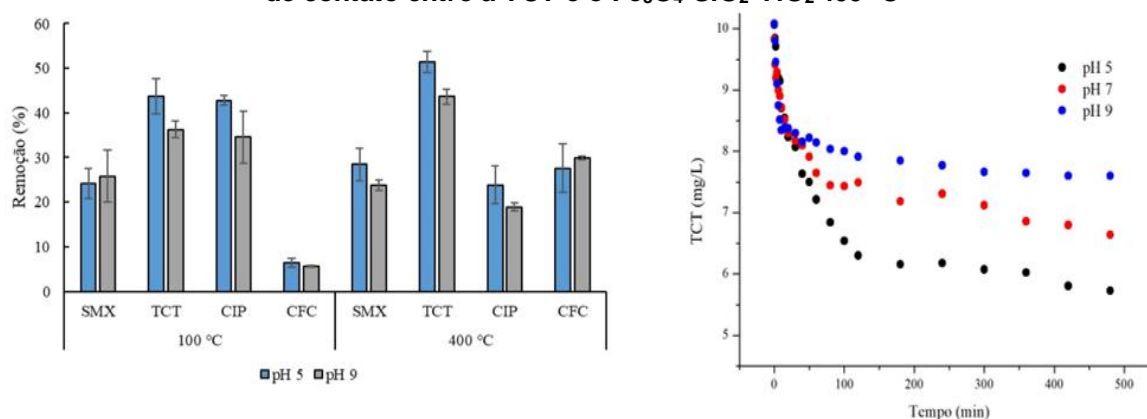


EDS confirmaram a composição das partículas, sendo após o revestimento com óxido de titânio, observados 19,5 % de Fe; 57,0 % de O; 3,2 % de Si e 20,3 % de Ti. Após submeter o sólido ao tratamento térmico a 400 °C, as composições foram alteradas para 17,8%; 62,7%; 2,8% e 16,7% respectivamente.

Na análise de DRX, como mostrado na Figura 2 c, os picos de difração da magnetita foram observados em 30°, 35°, 43°, 53°, 57° e 62°, que podem ser atribuídos aos planos cristalinos 220, 311, 400, 511, 511, e 440 da fase cúbica do Fe₃O₄, respectivamente (QI et al., 2011). A magnetita revestida com sílica mostrou os mesmos picos de difração, indicando que o revestimento não afeta a estrutura cristalina, isso pode ser explicado pelo fato de o SiO₂ pertencer a um corpo amorfo (FU et al., 2019). Os picos de difração associados ao Fe₃O₄@SiO₂ perderam intensidade após a aplicação da camada de TiO₂, provavelmente devido à influência protetora das camadas de sílica e titânio. Por outro lado, o difratograma do sólido tratado a 400 °C, mostrou a presença de dois picos que podem ser característicos da fase anatase do TiO₂, em 25° e 48° (FU et al., 2019).

A Figura 2 d mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para os dois sólidos. Esse padrão pode ser classificado como sendo do tipo IV e é comum em materiais mesoporos e macroporos, nos quais a evaporação segue um padrão distinto em relação à condensação. A área específica (BET) (65,92 e 64,49 m² g⁻¹), o raio de poro (BJH) (1,82 e 1,81 nm) e volume total de poro (BJH) (0,13 e 0,14 cm³ g⁻¹) foram semelhantes para ambos os tratamentos à 100 e a 400° C respectivamente. Com o intuito de revelar o melhor desempenho de remoção por adsorção foi realizado um teste, ilustrado na Figura 3 a, o qual demonstrou um melhor resultado usando os sólidos sintetizados para TCT, tanto no tratamento de 100 °C quanto no de 400 °C. Foi possível observar uma remoção mais eficaz do TCT em pH 5 a 400°C, removendo cerca de 55%. Em pH 9, a remoção foi de 45%.

Figura 4 - a) Teste de remoção de antibióticos por adsorção usando os sólidos sintetizado; b) Tempo de contato entre a TCT e o Fe₃O₄-SiO₂-TiO₂ 400 °C



Fonte: Autoria própria (2023)

Além disso, conforme o gráfico da Figura 3 b verifica-se que, ocorreu diminuição da concentração do TCT de forma mais acentuada nos primeiros 100 min para todos pHs (5, 7 e 9,) reduzindo o valor inicial de 10 mg L⁻¹ para cerca de 6,0, 7,5 e 8,5 respectivamente. A partir desse tempo foi possível observar que houve pouca variação significativa na quantidade adsorvida. A melhor remoção em pH 5 foi coerente com o comportamento previsto na superfície em relação ao pH_{Pcz} e a especiação do TCT prevista.



CONCLUSÃO

Neste trabalho, realizou-se a síntese de partículas $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ tratadas termicamente a 100 °C e 400 °C. Os ensaios de caracterização confirmaram a composição e características mesopóricas do material. A partir do teste de remoção de antibióticos verificou-se que o sólido tratado a 400 °C e em pH 5 obteve o melhor desempenho para todos os analitos. No teste cinético para a TCT, houve maior remoção em pH 5, sugerindo nessas condições que a adsorção é favorável com redução de 40% da concentração nos primeiros 100 min. Como etapas futuras sugere-se caracterizações complementar por infravermelho e análise termogravimétrica. Para melhor compreensão dos mecanismos de adsorção sugere-se a realização de estudos variando-se temperatura e de equilíbrio mediante a ajustes de isotermas.

Agradecimentos

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

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

- FERREIRA, R. V. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Funcionalizadas com Núcleo Magnético de Magnetita**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- FUZIKI, M. E. K. **Aplicação de catalisador core-shell à redução fotocatalítica de selênio**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019.
- FU, C.; LIU, X.; WANG, Y.; LI, L.; ZHANG, Z. Preparation and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Co/rGO}$ magnetic visible light photocatalyst for water treatment. **Royal Society of Chemistry**, v. 9, n. 35, p. 20256-20265, 2019.
- GONÇALVES, P. **Síntese de materiais à base de TiO_2 , ZnO e SiO_2 : tratamento de áreas degradadas e efluentes**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas - MG, 2017.
- NOVAL, V. E.; CARRIAZO, J. G. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ Core-shell Powders Synthesized from Industrially Processed Magnetite (Fe_3O_4) Microparticles. **Materials Research**, v. 22, n. 3, p. e20180660, 2019.
- PANG, S. C.; KHO, S. Y.; CHIN, S. F.. Fabrication of Magnetite/Silica/Titania Core-Shell Nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1-6, 2012.
- QI, H.; YAN, B.; LU, W.; LI, C.; YANG, Y. A Non-Alkoxide Sol-Gel Method for the Preparation of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles. **Ingenta Connect**, v. 7, n. 3, p. 381-388, 2011.