



## Síntese e caracterização de heteroestrutura à base de óxido de grafeno e óxido de titânio para remoção de antibióticos em meio aquoso

### Synthesis and characterization of heterostructure based on graphene oxide and titanium oxide for antibiotic removal in aqueous media

Cristiano Figueiredo<sup>1</sup>, Ismael Laurindo Costa Junior<sup>2</sup>

#### RESUMO

A classe dos antibióticos é uma das categorias de medicamentos mais utilizadas tanto na agropecuária quanto na medicina humana e por essa razão, tem-se ocorrência de fármacos nos compartimentos ambientais que são procedentes dos dejetos, lixiviação e das descargas de águas residuárias. Diante disso, existe a necessidade de propor processos de tratamento capazes de remover esses contaminantes, uma das possíveis tecnologias para incrementar processos existentes é utilização de materiais adsorventes. O óxido de grafeno atualmente destaca-se como sólido promissor para adsorção, cujo potencial tem sido explorado em combinações com outros óxidos como  $\text{TiO}_2$ . Com isso, este estudo apresenta a síntese, caracterização e aplicação de um adsorvente de estrutura híbrida de óxido de grafeno e óxido de titânio visando 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  $\text{TiO}_2$  e o potencial para remoção dos analitos testado.

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

#### ABSTRACT

Antibiotics are one of the most used categories of drugs in agriculture and human medicine. Therefore, pharmaceuticals in environmental compartments come from waste, leaching, and wastewater discharges. Given this, there is a need to propose treatment processes capable of removing contaminants such as antimicrobials, and one of the possible technologies for increasing existing methods is the use of adsorbent materials. Graphene oxide currently stands out as a promising solid for adsorption, whose potential has been explored in combinations with other oxides such as  $\text{TiO}_2$ . Therefore, this study presents the synthesis, characterization, and application of an adsorbent with a hybrid structure of graphene oxide and titanium oxide to explore its application in removing antibiotics in an aqueous medium. The material was characterized regarding the zero-charge point, X-ray diffraction measurements, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, and nitrogen physisorption. Subsequently, adsorption tests were carried out using the batch method to test the solid for antibiotic removal in an aqueous medium. The results confirmed the graphene oxide structure decorated with  $\text{TiO}_2$  and the potential for removal of the tested analytes.

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

## INTRODUÇÃO

Dentro do grupo dos fármacos, a classe dos antibióticos é uma das mais utilizadas tanto na agropecuária quanto na medicina humana. Para Torres (2013, p. 68) “[...] muitos antibióticos de uso veterinário não são plenamente metabolizados no organismo do animal

<sup>1</sup> Bolsista Voluntário. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: [cristianofigueiredo@alunos.utfpr.edu.br](mailto:cristianofigueiredo@alunos.utfpr.edu.br). ID Lattes: 040940167328198.

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



onde cerca de 95% dos ingredientes ativos administrados aos animais podem ser integralmente eliminados sem sofrer qualquer metabolização no trato digestivo”. Assim, ocorre o aumento da concentração de fármacos veterinários nos recursos fluviais, visto que é esse o destino da maioria dos dejetos, da lixiviação e das descargas de águas residuárias.

Nos compartimentos pode ocorrer a adsorção natural na própria matriz dos efluentes e a transferência para lodos, solos e sedimentos. Contudo, há necessidade de processos complementares para a minimização desses compostos. É neste contexto que a técnica de adsorção utilizando materiais específicos como o carvão ativado coloca-se como uma possível estratégia a ser utilizada.

Segundo Losso (2022), entre os compostos com elevado desempenho adsorptivo e que passam a ser focados para fármacos estão os materiais a base carbono, como o grafeno, devido a estrutura e a presença de vários sítios ativos favoráveis a interação com moléculas orgânicas e inorgânicas. Além dos materiais a base de grafeno, outros à base de óxidos inorgânicos possuem aplicações em potenciais para a remoção de contaminantes farmacológicos. Um exemplo é o dióxido de titânio (MACÊDO, 2004).

Desse modo, a utilização desse conjunto pode auxiliar na adsorção de fármacos em águas residuárias domésticas e agripecuárias. Diante disso, este estudo tem como objetivo a síntese e caracterização de heteroestruturas a base de óxido de grafeno e dióxido de titânio com aplicação na remoção de antibióticos em meio aquosos.

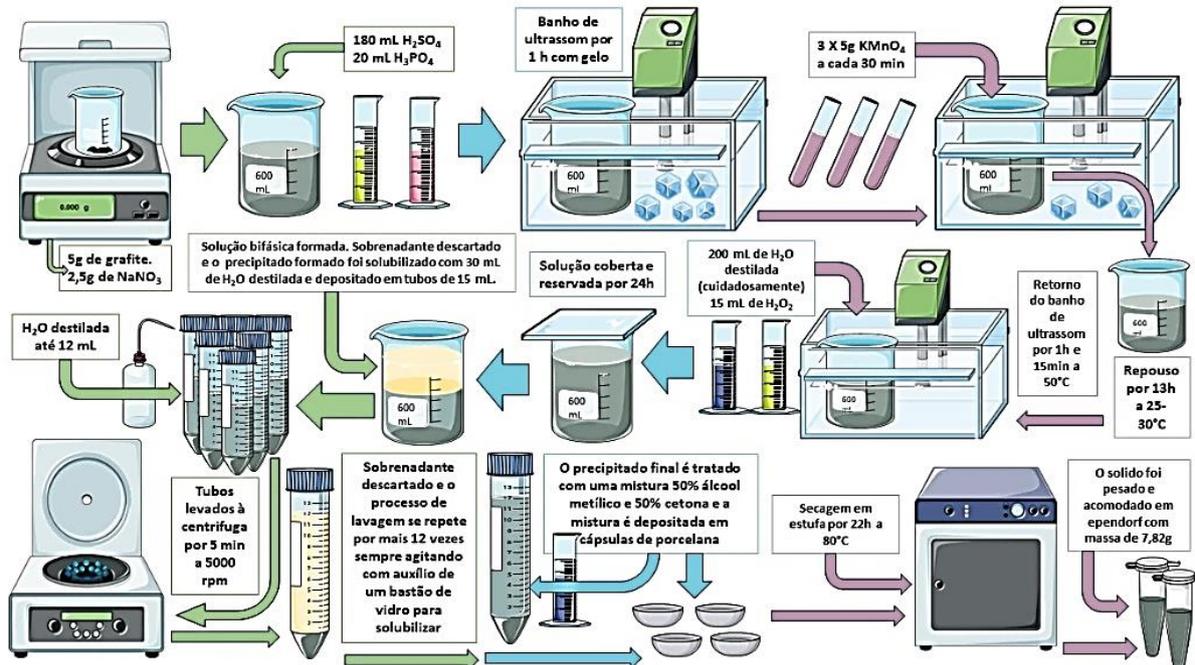
## METODOLOGIA

A síntese do óxido de grafeno (OGD) correu segundo a Figura 1 e a decoração do mesmo com  $\text{TiO}_2$ , segundo a Figura 2. Foram realizadas caracterizações por meio de medidas de DRX em Difratômetro Empryean  $\text{K}\alpha\text{Cu}$  ( $\lambda=1,542 \text{ \AA}$ ), na faixa de 2 a 50 graus e tempo de aquisição de 2 min. 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 K (NOVA 3200 e 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 e a área específica dos poros pelo método BJH.

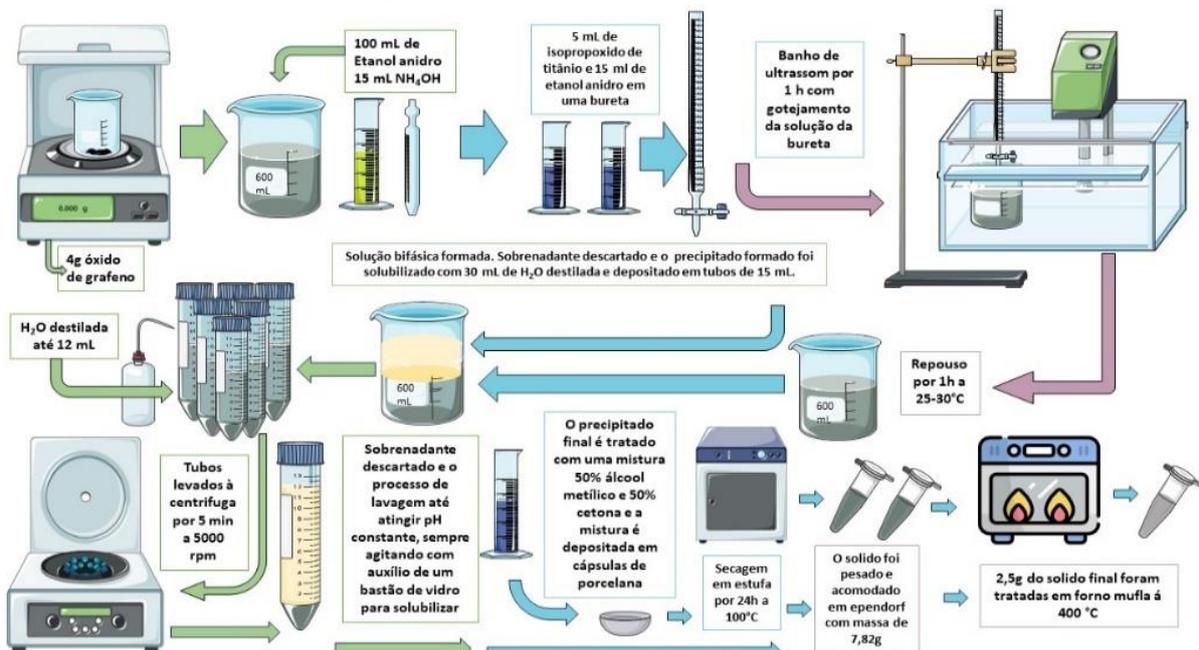
As medidas de determinação dos antibióticos foram realizadas com os fármacos na forma de padrão analítico (Sigma-Aldrich). As soluções estoques foram preparadas com concentração de 1000  $\text{mg L}^{-1}$  de Sulfametoxazol (SMX), Ciprofloxacina (CIP), Cloranfenicol (CFC) e Tetraciclina (TCT). Posteriormente 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- Diagrama da síntese do OGD



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 2 - Diagrama da síntese do OGD-TiO<sub>2</sub>



Fonte: Autoria própria (2023)

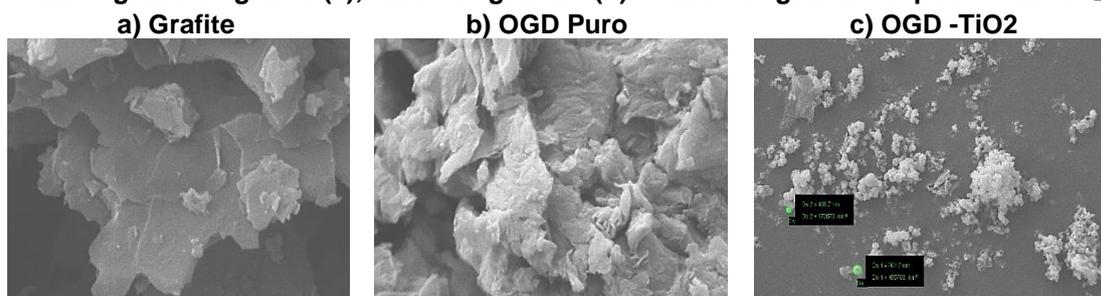
Os testes de adsorção com o sólido híbrido de óxido de grafeno e óxido de titânio foram realizados em pHs 5, 7 e 9 utilizando os fármacos SMX, CIP, CFC e TCT. Foram realizadas triplicata nos quais 0,01 g de sólido foram inseridos em tubos Falcon de 50 mL juntamente com alíquotas individuais de 25 mL para cada um dos antibióticos em concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>. Após agitação a 300 rpm e 25°C por 24 h o sobrenadante foi

filtrado em membranas de Nylon 0,22  $\mu\text{m}$ , a concentração remanescente foi determinada e a porcentagem de remoção foi calculada.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 3 a é possível ser verificada uma superfície mais lisa e com placas compactadas e homogêneas formando camadas ao longo da estrutura expressando assim a característica lamelar do grafite. Na imagem b da Figura 8 observa-se o aspecto topográfico do OGD, devido ao processo de oxidação, que promove uma espécie de esfoliação entre as lamelas e os grupamentos com oxigênio como hidroxilas (-OH) e ácidos carboxílicos (-COOH) resultando em ondulações superficiais nas folhas de grafeno gerando e com isso, uma aglomeração parcial de partículas mais escamadas, irregulares e com a presença de rugas mais recorrentes nas bordas o que pode ser justificado pela tensão angular das ligações de carbonos geradas durante o processamento do material. A Figura c apresenta a formação de partículas granuladas e aglomeradas na superfície do material, o que pode indicar a presença de óxido de titânio (LOSSO, 2022; NAJAFI et al., 2015)

Figura 3 – Micrografia do grafite (a), óxido de grafeno (b) e óxido de grafeno dopado com  $\text{TiO}_2$  (c)



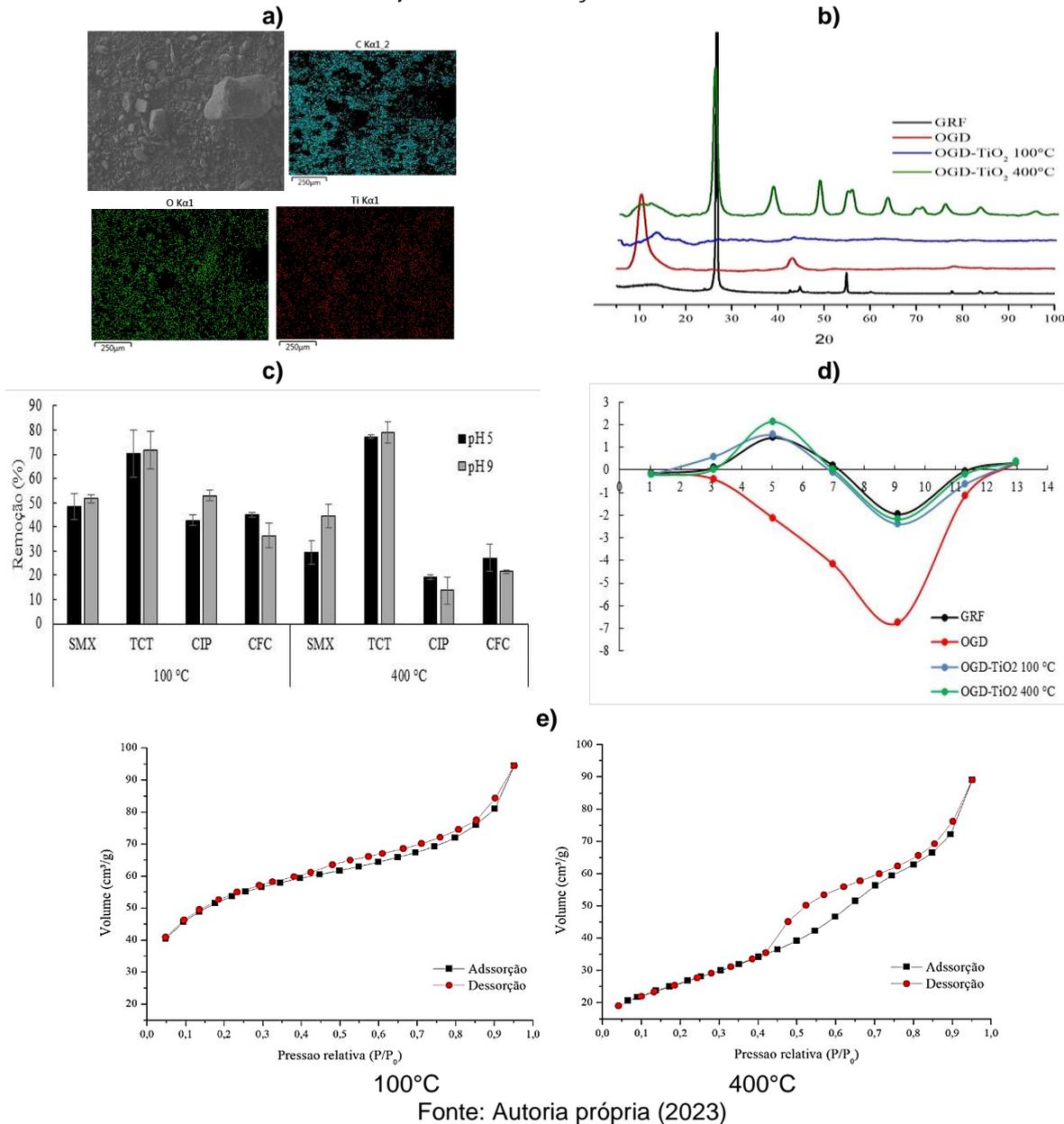
Fonte: Autoria própria (2023)

Os dados observados são consistentes com as medidas de EDS nas quais houve uma prevalência do carbono (62,9%) e oxigênio (36,1%) indicado a oxidação do grafite e foi observada a presença do elemento titânio e isso implica na adequada incorporação das partículas de dióxido de titânio entre camadas de óxido de grafeno (cerca de 14,3%) (Figura 4 a). No difratograma (Figura 4 b) foram observados dois picos para GRF de  $2\theta = 26,8^\circ$  e  $54,3^\circ$  referentes ao conjunto de planos (002) e (004) do grafite. Para o OGD houve dois picos de  $2\theta = 11,5^\circ$  e  $43,2^\circ$ , o que confirma a deformação decorrente da oxidação da estrutura. As amostras com OGD- $\text{TiO}_2$  tiveram picos diferentes, onde o tratamento a  $100^\circ\text{C}$  demonstrou um único pico sutil de  $2\theta = 13,5^\circ$  que pode indicar uma fase anatase, entretanto a amostra manteve uma característica amorfa não sendo possível afirmar a formação de uma fase cristalina. No tratamento a  $400^\circ\text{C}$  a resultante de picos foi mais expressiva sendo  $2\theta = (26,8^\circ, 39,3^\circ, 49,2^\circ, 54,2^\circ, 63,2^\circ, 72,6^\circ)$ , com isso ocorre um indício da formação da fase anatase (NAJAFI et al., 2015)

Quanto ao ensaio de área superficial BET (Figura 4 e) que estudam o diâmetro dos poros de um adsorvente, as análises mostram que tanto o OGD- $\text{TiO}_2$  com tratamento a  $100^\circ\text{C}$  quanto a  $400^\circ\text{C}$  possuem classificação mesopórica que varia de (0,2 a 50 nm) sendo esse fato um ganho relação às matrizes microporosas que estão abaixo de (0,2 nm) e que possuem proporção inversa a capacidade de adsorção. Outro ponto positivo é caracterizado na hetero estrutura com tratamento térmico de  $400^\circ\text{C}$  foi o fato de a

porosidade ter praticamente duplicado culminando numa área superficial de  $64,48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , onde este dado representa um aumento de mais de 230% neste fator e que isso afetou de forma positiva o processo de adsorção dos fármacos estudados.

Figura 4 – Caracterização dos sólidos sintetizados. a) EDS. b) Espectros DRX. c)  $\text{pH}_{\text{Pcz}}$ . d) BET. f) Teste de remoção dos antibióticos.



Na Figura 4 e observa-se que a isoterma do OGD-TiO<sub>2</sub> com tratamento térmico de 100°C é classificada como sendo do Grupo II o que reflete no fato de que a característica mesoporosa aumentou a capacidade de adsorção conforme a pressão relativa aumentou até o ponto 0,42. Além disso, como as curvas não se sobrepuseram. Já na imagem (d) para OGD-TiO<sub>2</sub> tratado a 400°C, sua isoterma pode ser classificada como sendo do tipo IV que apresentou comportamento semelhante ao do primeiro sólido onde, no ponto de pressão



0,43, houve ciclo de histerese acentuado, isso pode ser resultado do maior volume dos poros cerca de 0.13 cm<sup>3</sup>/g. Ademais, na Figura 4 d do pH<sub>pcz</sub> infere-se que houve comportamentos semelhantes para variação padrão de pH para o GRF, OGD-TiO<sub>2</sub> 100°C e OGD-TiO<sub>2</sub> 400°C, sendo verificados 3 pontos de carga zero em (3,2; 7,0 e 1,3). Para o OGD um comportamento divergente foi observado tendo agora 2 pontos de carga zero próximos a 2,1 e 12,5. Diante disso, pode-se ressaltar que para os sólidos que tiveram padrões próximos tem-se o ponto de carga zero principal no caso 7,0.

Com base na Figura 4 e, para o OGD-TiO<sub>2</sub> tratado a 100°C, verificou-se que o desempenho adsorptivo geral dos fármacos foi superior quando comparado com o sólido termicamente tratado a 400°C, com enfoque na TCT onde a remoção se deu em 69% em pH igual a 5 e 70% com pH na faixa dos 9 e também remoções acima de 50% para SMX e CIP em pH 9. Entretanto essa característica de adsorção da TCT se torna mais expressiva com de OGD-TiO<sub>2</sub> a 400°C, onde a porcentagem em pH igual a 9 ultrapassa os 80% e em pH 5 se mantém em 80%, tendo em pH alcalino uma remoção considerável de SMX cerca de 47%.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho, realizou-se a síntese do óxido de e por meio das caracterizações realizadas confirmou-se a obtenção do mesmo e também dos compostos que foram submetidos aos ensaios de dopagem com TiO<sub>2</sub> e tratamentos térmicos. Desse modo, os resultados obtidos são promissores quanto ao processo adsorptivo do OGD-TiO<sub>2</sub> nas duas temperaturas para TCT. Entretanto, há a necessidade da realização de estudos mais aprofundados com relação aos demais fármacos. Por fim, os sólidos sintetizados podem ser considerados potencialmente viáveis na aplicação de rotas adsorptivas para a remoção do fármaco TCT)em meio aquoso.

## Agradecimentos

À UTFPR pela oportunidade da iniciação científica voluntária.

## Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

## REFERÊNCIAS

LOSSO, R. S. A. **Síntese, caracterização e aplicação de óxido de grafeno na adsorção de antibióticos em meio aquoso**. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 23 jun. 2022.

MACÊDO, J. A. B. **Águas & Águas**. 2. ed. Belo Horizonte - MG: Conselho Regional de Química - MG, 2004

NAJAFI, F. et al. Thermodynamics of the adsorption of nickel ions from aqueous phase using graphene oxide and glycine functionalized graphene oxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 208, p. 106–113, 2015.

TORRES, N, H, et al. Fármacos no ambiente—Revisão. **Revista de Estudos ambientais**, v. 14, n. 4, p. 67-75, 2013.