

# Aplicação de Nanopartículas de Fe<sup>0</sup> Estabilizadas com Sba-15 Para Remediação de Água Contaminada com Metronidazol

Daniela P. O. de Aguiar, Laryssa F. S. Gonçalves, Leonardo M. da Silva, Vanessa S. Miranda, José J. de S. Teles & Débora V. Franco

Uma grande quantidade de medicamentos é consumida anualmente, o que vem gerando uma grande preocupação com relação à contaminação ambiental, especificamente a contaminação de efluentes. Dentre os fármacos mais utilizado, destaca-se os antibióticos. O composto Metronidazol (MNZ) tem sido alvo de estudos. Os estudos realizados comprovaram a eficiência das NPs na remoção do MNZ, de acordo com os parâmetros avaliados e estabelecidos – pH, massa de nFZV/SBA-15 e concentração do fármaco. Processo de tratamento redutor alternativo utilizando NPs contendo Fe é muito promissor para a eliminação de fármacos.

**Palavras Chave:** *nanopartículas de fe<sup>0</sup>; remoção, metronidazol; sba-15.*

A large number of medicines are consumed annually which has generated a great concern about environmental contamination, specifically the contamination on effluents. Among the most widely used drugs, antibiotics are highlighted. The metronidazole compound (MNZ) has been the subject of studies. The studies carried out demonstrated the efficiency of NPs in the removal of the MNZ, according to the evaluated and established parameters – PH, NFZV/SBA-15 mass and concentration of the drug. The process of alternative reductive treatment using Fe-containing NPs is very promising for the elimination of drugs.

**Keywords:** *nanoparticles of Fe<sup>0</sup>; removal, metronidazole; SBA-15.*

## Introdução

Uma grande quantidade de medicamentos é consumida anualmente, o que vem gerando uma grande preocupação com relação à contaminação ambiental, especificamente a contaminação de efluentes [1].

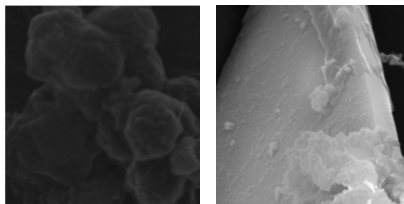
Dentre os fármacos mais utilizado, destaca-se os antibióticos. O composto Metronidazol (MNZ) tem sido alvo de estudos. Ele foi detectado em águas residuais de efluentes hospitalares na faixa de 0,1 a 90,2  $\mu\text{g L}^{-1}$  [2], em águas superficiais (água de rio) na faixa de 2 a 24  $\text{ng L}^{-1}$  [3] e em águas subterrâneas, mostrando que este composto não pode ser removido através de processos convencionais de tratamento que são empregados nas ETEs, o que pode comprometer o equilíbrio ambiental, assim como aumentar o risco de desenvolvimento de bactérias resistentes a este composto no ambiente.

As nanopartículas metálicas estabilizadas, suportadas em materiais porosos, como é o caso da sílica, podem ser um método eficiente de remoção [4], pois apresenta pequeno tamanho de partícula, grande área superficial específica, alta densidade e grande reatividade. O estabilizante, SBA-15, impede a aglomeração e contribui com a elevada reatividade das nFZV [5].

Com o intuito de avaliar o tratamento reductivo utilizando nanopartículas de ferro zero valente suportada em sílica mesoporosa, como alternativa de remediação de água contaminada com metronidazol, este estudo foi realizado.

## Resultados e Discussão

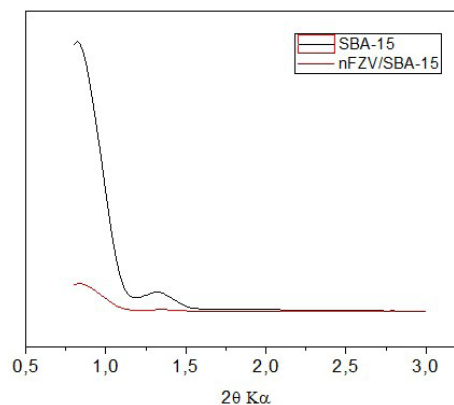
A análise morfológica das nFZV/SBA-15 foi realizada por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), e o resultado das análises estão dispostas na Figura 1.



**Figura 1.** Imagens obtidas por MEV das nFZV/SBA-15 em ampliações de 100 kx e 5,0 kx, respectivo.

Na Figura 1 é possível observar que as nanopartículas de ferro encontram-se impregnadas nas paredes dos canais da SBA-15, com tamanho inferior a 2  $\mu\text{m}$ . Estruturas similares foram encontradas na literatura [6; 7].

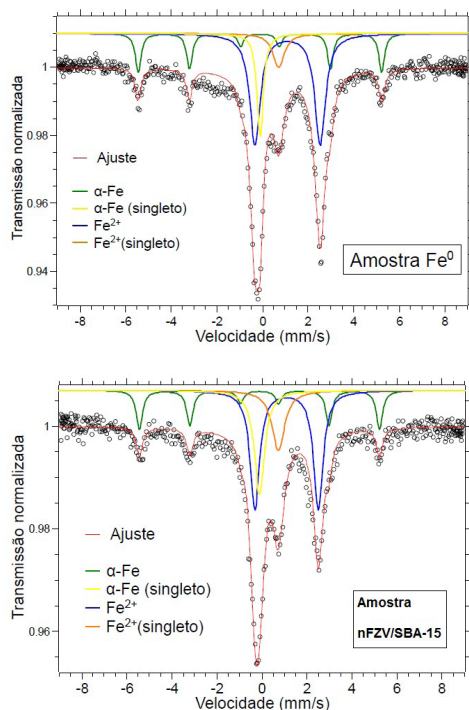
A caracterização das NPs de ferro foi realizada através de um difratograma obtido por DRX. A Figura 2 mostra uma comparação das nFZV/SBA-15 e da SBA-15.



**Figura 2.** Difratograma de Raios-X das nFZV/SBA-15.

A figura 2 apresenta o padrão de difração de raios-X a partir de um pó de  $\text{Fe}^0$  e as mesmas nanopartículas suportadas em sílica mesoporosa. Como é evidente, o padrão de DRX da nFZV/SBA-15 mostra dois picos reflexão, típicos dos materiais mesoporosos. Eles surgem a partir do arranjo quase-regular dos mesoporos no material a granel. Além disso, o padrão da amostra de nFZV/SBA-15 mostra a mais elevada ordem de 100 e 110 reflexões que sugerem que a estrutura hexagonal da matriz de suporte ainda permanece mesmo sobre o crescimento de nanopartículas em suas superfícies [8; 9 e 10].

A Figura 3 mostra o espectro de Mössbauer obtido para as nFZV/SBA-15 e NFZV. Observa-se que além do  $\alpha\text{-Fe}$ , tem-se a presença de outras três fases/substâncias. O duplete tem parâmetros que correspondem a  $\text{Fe}^{2+}$  provavelmente com coordenação 6. A amostra designada por  $\text{Fe}^0$  é a que apresenta a maior proporção desse  $\text{Fe}^{2+}$ .

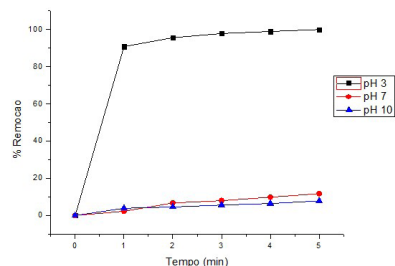


**Figura 3.** Espectros medidos com respectivos ajustes e subspectros correspondentes a cada fase.

Os outros dois sinais são singletos que correspondem a fases não magnéticas. Essas fases podem ser de Fe disperso na matriz e ou em grãos muito pequenos (diâmetro  $\leq 3$  nm). Como são singletos, o único parâmetro que pode ser usado para identificação é o desvio isomérico ( $d$ ). O subspectro amarelo apresenta  $d$  entre  $-0,03$  e  $0,01$  mm/s, o que indica que provavelmente a presença de  $Fe^0$  na forma de partículas muito pequenas. Como o sexteto mostra a presença da fase  $\alpha$ -Fe, o singletto amarelo possivelmente pertence as partículas muito pequenas de  $\alpha$ -Fe.

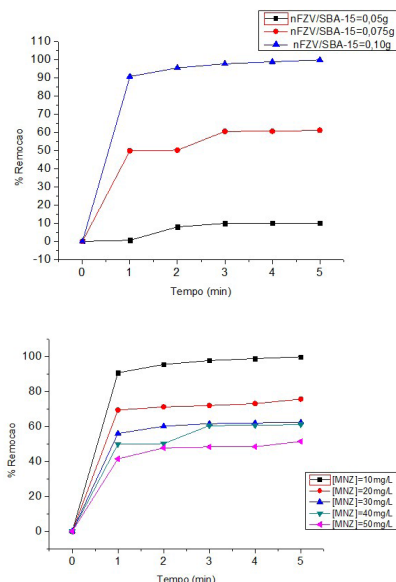
Nos estudos de remediação do MNZ em meio aquoso, observa-se por meio da Figura 4 o efeito do valor de pH na remoção do mesmo. Para  $0,100$ g de nFZV/SBA-15 e  $[MNZ]$  de  $10$  mg/L, verifica-se que para o pH 3 ocorreu uma maior remoção de MNZ da solução em comparação ao resultado obtido para os valores de pH 7 e 10.

Segundo Petala et al., 2013 [11], isso ocorre, pois em valores elevados de pH ocorre, possivelmente, a passivação da superfície das NPs, uma vez que no decorrer da reação, tem-se a formação de óxidos/hidróxidos de ferro na superfície das nanopartículas, sendo estes, insolúveis em altos valores de pH, ocasionando portanto, na limitação da capacidade de remoção das nFZV/SBA-15.



**Figura 4.** Influência do pH da solução na remoção de MNZ.

Na Figura 5a e 5b estão representados os efeitos da variação da massa de nFZV/SBA-15 e da concentração de MNZ para a remoção do fármaco da solução.



**Figura 5.** (a) Efeito da variação da quantidade de nFZV/SBA-15 ( $[MNZ]_0 = 10$  mg  $L^{-1}$ ) e (b) Efeito da variação da concentração inicial de MNZ sobre sua taxa de remoção  $m_{nFZV/SBA-15} = 0,100$  g.

Observa-se para a Fig. 5a que quanto maior a quantidade de nFZV/SBA-15 adicionada à solução de MNZ a remoção é mais eficaz, sendo cerca de 100% em apenas 1 minuto. Já a Fig. 5b mostra que as porcentagens de remoção obtidas no final do experimento foram: 100, 75,8, 62,4, 51,5 e 61,2 para 10, 20, 30, 40 e 50 mg L<sup>-1</sup> MNZ e 0,10 g de nFZV/SBA-15, respectivamente. De um modo geral, observa-se que quanto maior a concentração do fármaco menor a eficiência de remoção. A porcentagem de remoção pode ter diminuído devido a saturação inicial do fármaco e, posteriormente menor disponibilidade de sítios ativos, o que causou a diminuição da remoção. A eficácia de remoção do MNZ não sofreu alteração com o aumento da velocidade de agitação do sistema a partir de 150 rpm.

## Conclusões

Os estudos realizados comprovaram a eficiência das NPs na remoção do MNZ, de acordo com os parâmetros avaliados e estabelecidos – pH, massa de nFZV/SBA-15 e concentração do fármaco. Verificou-se que o uso de 0,10g de nFZV/SBA-15, 10 mg L<sup>-1</sup> de MNZ e pH 3 foi o mais eficiente, capaz de remover 100% de MNZ em apenas 1 min de reação. Também verificou-se que a velocidade de agitação a partir de 150 rpm não interfere na eficiência de remoção do fármaco. Sendo assim, pode-se concluir que o processo de tratamento alternativo relatado no presente trabalho utilizando nFZV/SBA-15 é muito promissor para a eliminação de fármacos – especificamente o Metronidazol – presente em águas contaminadas.

## Referências Bibliográficas

- Melo, S. A. S.; Trovó, A. G.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 32, p. 188-197, **2009**.
- Lanzky, P.F.; Halling-Sørensen, B. The toxic effect of the antibiotic metronidazole on aquatic organisms. *Chemosphere*. Dezembro, **1997**.
- Kasprzyk-Hordern Et Al., 2008ab. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy. Multiresidue methods for the analysis of pharmaceuticals, personal care products and illicit drugs in surface water and wastewater by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry *Anal. Bioanal. Chem.*, 391, p. 1293–1308, **2008**
- Sun, X. et al. SBA-15-incorporated nanoscale zero-valent iron particles for chromium(VI) removal from groundwater: Mechanism, effect of pH, humic acid and sustained reactivity. *Journal of Hazardous Materials*, v.266, p. 26–33, **2014**.
- Saad, R.; Thiboutot, S.; Ampleman, G.; Dashan, W.; Hawari, J. Degradation of trinitroglycerin (TNG) using zero-valent iron nanoparticles/nanosilica SBA-15 composite (ZVINS/SBA-15). *Chemosphere*, v. 81, p. 853–858, **2010**.
- Chao, M-C.; Lin, H-P.; Sheu, H-S.; Mou, C-Y. A study of morphology of mesoporous silica SBA- 15. *Studies in Surface Science e Catalysis*, v. 141, p. 387-304, **2002**.
- Katiyar, A.; Yadav, S.; Smirniots, P. G.; Pinto, N. G. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. *Journal of Chromatography A*, v. 1122, p. 13-20, **2006**.
- Chen, Z.; Jin, X.; Megharaj, M.; Naidu, R. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 363, p. 601-607, **2011**.
- Liu, X.; Chen, Z.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R. Remediation of Direct Black G in wastewater using kaolin-supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, vol. 223, p. 764-771, **2013**.
- Liu, Z.; Gu, C.; Ye, M.; Bian, Y.; Cheng, Y.; Wang, F.; Yang, X.; Yang, S.; Jiang, X. Debromination of polybrominateddiphenyl ethers by attapulgite-supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, v. 298, p. 328-337, **2015**.
- Petala, E. et al. Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 126, p. 295-306, **2013**.

Daniela P. O. de Aguiar\*,  
Laryssa F. S. Gonçalves,  
Leonardo M. da Silva, Vanessa  
S. Miranda, José J. de S. Teles  
& Débora V. Franco

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFMJM  
\*E-mail: danielaprocopiaoa@gmail.com