



Síntese e Caracterização de Óxido de Zinco Nanoparticulado: Preparo Via Método Sol-Gel e Aplicação como Catalisador na Degradação de Cloridrato de Ciprofloxacino

Mauricio Ferreira da Rosa ¹

Bruna Loesch Bortolini ²

Alessandra Eugenio Carli da Silva ³

Vinicius Alexandre Carvalho ⁴

Viviane da Silva Lobo ⁵

RESUMO

O presente trabalho reporta a síntese pelo método sol-gel de ZnO nanoparticulado (nZnO) e avalia sua atividade frente ao ZnO comercial (cZnO) como fotocatalisador na degradação do antibiótico cloridrato de ciprofloxacino (CIP) em solução aquosa. A caracterização do nZnO foi realizada por DRX, MEV, MET e infravermelho com transformada de Fourier. Os experimentos de fotodegradação foram organizados em um planejamento experimental ²³ e a influência dos parâmetros [ZnO], [H₂O₂] e pH foram avaliados estatisticamente. Os resultados experimentais mostraram que as melhores condições para o processo de fotodegradação, [H₂O₂] = 500 mg L⁻¹ e [ZnO] = 20 mg L⁻¹ em pH 4, foram idênticas para ambos fotocatalisadores, e a atividade do nZnO foi 6% superior à atividade do cZnO. A pequena diferença observada na atividade do nZnO em relação ao cZnO pode ser atribuída à heterogeneidade morfológica do nZnO obtido sinteticamente.

Palavras-Chave: Fotodegradação; Nanopartículas; Óxido de Zinco; Contaminantes Emergentes; Fármacos no Meio Ambiente.

¹ Doutorado em Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Brasil. Docente na Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Brasil. <https://orcid.org/0000-0002-3389-9126>. mauricio.rosa@unioeste.br

² Mestrado em Ciências Ambientais pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Brasil. bruna_lbortolini@hotmail.com

³ Mestrado em andamento em Ciências Ambientais pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Brasil. ale_carli@hotmail.com

⁴ Mestrado em Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Brasil. viniciusacarvalho1@gmail.com

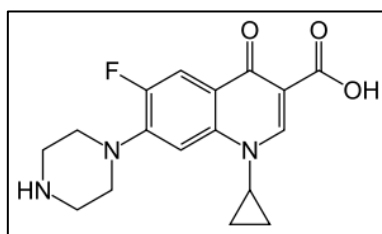
⁵ Doutorado em Química Inorgânica pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Brasil. Docente na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Brasil. <https://orcid.org/0000-0001-7099-9727>. viviane.lobo@yahoo.com.br

Os fármacos enquadram-se em um grupo de poluentes denominados contaminantes emergentes. Esta denominação se dá porque durante muito tempo este tipo de contaminação foi desconsiderado pelas leis ambientais como um potencial poluidor, uma vez que estavam presentes somente em pequeníssimas concentrações no meio. Entretanto o consumo cada vez mais elevado desses produtos e o descarte inadequado tem levado a um aumento da distribuição desses contaminantes em ambientes naturais, especialmente o aquático.

Isto é um motivo de grande preocupação, pois a presença dos fármacos no ambiente compromete a qualidade dos recursos hídricos, alterando a biodiversidade e o equilíbrio de ecossistemas aquáticos, fenômeno conhecido como ecotoxicologia. Outro fator de preocupação diz respeito ao tratamento da água para consumo. Muitos medicamentos utilizados para prevenir ou combater doenças são apenas parcialmente metabolizados, sendo, desta forma, excretados, inalterados ou na forma de seus metabólitos, na rede de esgoto ou no ambiente. O tratamento padrão das estações de tratamento (ETE) não removem totalmente estes contaminantes da água distribuída à população (Gabarrón et al. 2016), e assim estamos continuamente expostos a pequenas quantidades de fármacos sem necessidade.

Dentre as diferentes classes de ativos farmacêuticos, os antibióticos são os que inspiram maior preocupação, pois existem relatos na literatura que relacionam o aparecimento de cepas bacterianas resistentes ao tratamento padrão com a presença destes ativos no meio ambiente (Ferro et al. 2015). Uma das famílias de antibióticos mais comumente encontradas em águas naturais e tratadas são as fluoroquinolonas. Um dos representantes desta família que apresenta alta utilização em tratamentos infecciosos comuns é o cloridrato de ciprofloxacino (CIP) (Figura 01). Esse fármaco não é biodegradável e tem sido detectado em ETE em concentrações que variam de ng L^{-1} até $\mu\text{g L}^{-1}$ (Batt et al. 2006).

Figura 01. Fórmula estrutural do ciprofloxacino.



Fonte: Paul et al. (2010).

Um dos processos estudados para a degradação, parcial ou total, de contaminantes orgânicos em sistemas aquáticos é a fotocatalise heterogênea com óxidos metálicos semicondutores. O processo da fotocatalise faz uso de um catalisador sólido que possua a capacidade de conversão da luz em outra

forma de energia, gerando pares de elétrons, os quais irão produzir radicais hidroxila (radicais reativos) que oxidam e mineralizam compostos orgânicos (Lima et al. 2014), um método conhecido como Processos Oxidativos Avançados (POA).

Um dos óxidos metálicos mais estudados para este fim é o dióxido de titânio (TiO_2), o qual possui extensa literatura sobre o assunto (Pelaez et al. 2012; Lan et al. 2013; Paz 2010). Um outro óxido que também pode ser utilizado para este fim é o óxido de zinco (ZnO). O ZnO é um semicondutor que possui um “*band gap*” de 3,37 eV e boa mobilidade eletrônica. Ele não se decompõe a pressão atmosférica a não ser em temperaturas superiores a 2070 K. Na literatura são encontrados alguns trabalhos que utilizam ZnO como fotocatalisador em POA (Lee et al. 2016; Di Mauro et al. 2017).

Sendo o fotocatalisador elemento essencial no processo de fotocatalise, esse estudo se fundamenta na tentativa de sintetizar ZnO nanoparticulado ($n\text{ZnO}$) via método sol-gel, a fim de melhorar suas propriedades e torná-lo mais eficiente no processo de fotodegradação do fármaco CIP. A eficiência do $n\text{ZnO}$ será avaliada comparando-se com a eficiência do ZnO comercial ($c\text{ZnO}$).

EXPERIMENTAL

O ZnO ($c\text{ZnO}$) empregado neste trabalho foi fornecido pela Merck, hidróxido de sódio (NaOH) da FMAIA, ácido clorídrico (HCl) Synth e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) Anidrol, todos grau P.A., foram utilizados sem purificação adicional. O fármaco cloridrato de ciprofloxacino (CIP) foi obtido da *Aarti Drugs Limited*, cujo teor, segundo laudo do fabricante, é de 100%.

Para o preparo das nanopartículas do $n\text{ZnO}$ seguiu-se metodologia proposta por Fernandes et al. (2011). Resumidamente esta consiste na mistura de uma solução aquosa de álcool polivinílico (PVA - Sigma Aldrich) 10% a uma solução aquosa saturada de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Biotec) na proporção 1:1. Essa mistura é agitada vigorosamente à temperatura ambiente por 2h e, em seguida, aquecida sob agitação constante até a evaporação total da água. Finalmente o produto sólido é calcinado em mufla a 400 °C por 4h, deixado atingir a temperatura ambiente em dessecador e moído em gral.

A caracterização dos catalisadores foram realizadas por DRX empregando-se um difratômetro RigakuMiniFlex 300/600, equipado com lâmpada de cobre (Cu), de 40 KV de potencial e 15 mA de corrente e varrendo-se de 0° a 80°. Os difratogramas experimentais foram comparados aos dados cristalográficos do ZnO catalogados no *Inorganic Crystal Structure Database* (PSDS 2018). O tamanho do menor cristalito foi calculado pela equação de Scherrer, a partir da largura a meia altura dos picos de difração.

Mauricio Ferreira da Rosa; Bruna Loesch Bortolini; Alessandra Eugenio Carli Silva; Vinicius Alexandre Carvalho; Viviane da Silva Lobo

A morfologia tanto do cZnO quanto do nZnO foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) empregando-se o instrumento Philips FEI Quanta 200.

O ativo (CIP) e os catalisadores, cZnO e nZnO, foram caracterizados por espectrofotometria na região do infravermelho médio na forma de discos (pastilhas) de KBr empregando-se um espectrofotômetro com Transformada de Fourier Perkin Elmer Frontier FTIR.

O H₂O₂ foi dosado previamente a cada adição, pelo método permanganométrico, como descrito na literatura (Vogel et al. 1992).

A solução estoque de CIP foi preparada dissolvendo-se 0,2 g do fármaco em 100 mL de água destilada (concentração equivalente a 2,0 g L⁻¹), e a concentração de CIP nos ensaios do planejamento experimental foi 5 mg L⁻¹, tanto para o nZnO quanto para o cZnO.

Os níveis superior e inferior das concentrações de ZnO, H₂O₂ e do pH empregados no planejamento experimental foram estabelecidos em experimentos prévios e são apresentados no Quadro 01.

Quadro 01. Níveis das variáveis (ZnO, H₂O₂ e pH) utilizadas no planejamento experimental.

Variável	Níveis		
	-1	0	1
ZnO (mg L ⁻¹)	20	30	40
H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	100	300	500
pH	4	7	10

Fonte: Autores.

As amostras foram irradiadas por 1h e as variações espectrais eram verificadas por espectrofotometria na região do UV-vis (Shimadzu UV-1601PC), varrendo-se o intervalo de 220 a 400 nm. Eram retiradas duas alíquotas, uma antes e outra após a irradiação. Estas alíquotas eram transferidas para uma cubeta de quartzo, sendo previamente filtradas em filtro seringa (Chromafil PVDF-20/15 MS 0,2µm).

O parâmetro de resposta utilizado no planejamento experimental foi o percentual de redução da absorção (%RedAbs), calculado segundo a equação $\%RedAbs = [1 - (Abs_{final} / Abs_{inicial})] \times 100$, no comprimento de onda de 272 nm, que corresponde ao λ_{max} do CIP.

O fotorreator empregado no estudo foi baseado em um modelo descrito por Schneider et al. (2014), sendo equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W de potência, instalada a uma distância de 11 cm da amostra e um agitador magnético para auxiliar na homogeneização da solução teste.

Os resultados dos experimentais obtidos no planejamento experimental foram avaliados por meio do *software* estatístico Statistica® (Statsoft, Inc), no modo “*experimental design*”, sendo realizadas análises dos efeitos, interações, superfície de resposta e análise de variância (ANOVA).

Para se verificar a toxicidade da amostra tratada comparada a amostra não tratada foram realizados testes ecotoxicológicos com *Artemia salina* segundo metodologia proposta por Meyer et al. (1982). O teste consiste na exposição por 24h dos náuplios de *A. salina* com a amostra em estudo, sendo então em seguida realizada a contagem náuplios vivos e mortos. Como controle positivo se utilizou uma solução aquosa de CIP 5 mg L⁻¹ e como controle negativo utilizou-se água destilada. As concentrações de ZnO, H₂O₂ e pH utilizadas neste ensaio foram aquelas utilizadas no experimento do planejamento experimental que apresentou melhor resultado. Previamente ao ensaio com os microcrustáceos as amostras foram tratadas pela adição de uma quantidade catalítica de MnO₂ para a decomposição do H₂O₂ que influencia no resultado. Os testes foram feitos em triplicata.

Foram realizados também testes de atividade bactericida das amostras antes e após o tratamento fotocatalítico. Os testes foram realizados com os micro-organismos *Escherichia coli* (ATCC 10536) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 14458) e a metodologia utilizada foi o ensaio de sensibilidade por disco-difusão descrita na Metodologia dos Testes de Sensibilidade a Agentes Antimicrobianos por Diluição para Bactéria de Crescimento Aeróbico (ANVISA 2003).

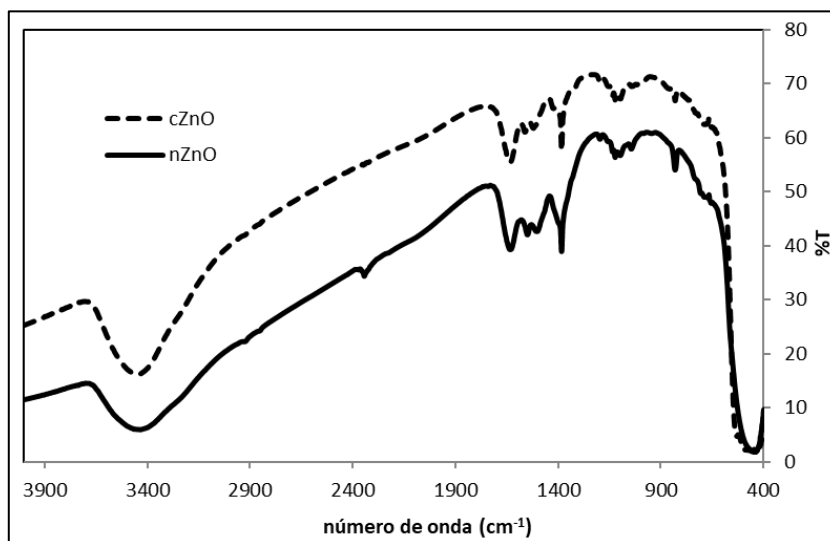
Para o ensaio microbiológico utilizou-se ágar Mueller Hinton HiMedia, NaCl P.A. (Alphatec) e padrão de turvação Laborclin. Os materiais foram previamente esterilizados em autoclave vertical Primatec CS, manipulados em cabine de fluxo laminar Veco CFLV 09 e posteriormente incubados em estufa bacteriológica Tecnal BOD TE-371.

Finalmente foram feitas medidas de Demanda Química de Oxigênio (DQO) para ambas as amostras, tratada e não-tratada, de acordo com a metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA et al. 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização do CIP foi realizada pela obtenção dos espectros de infravermelho e de absorvância em solução etanólica, estando de acordo com o descrito na literatura (Lai et al. 2011; Chang et al. 2017). Os espectros de infravermelho do cZnO e nZnO não apresentaram diferenças entre si (Figura 02), mostrando que ambos são estruturalmente equivalentes.

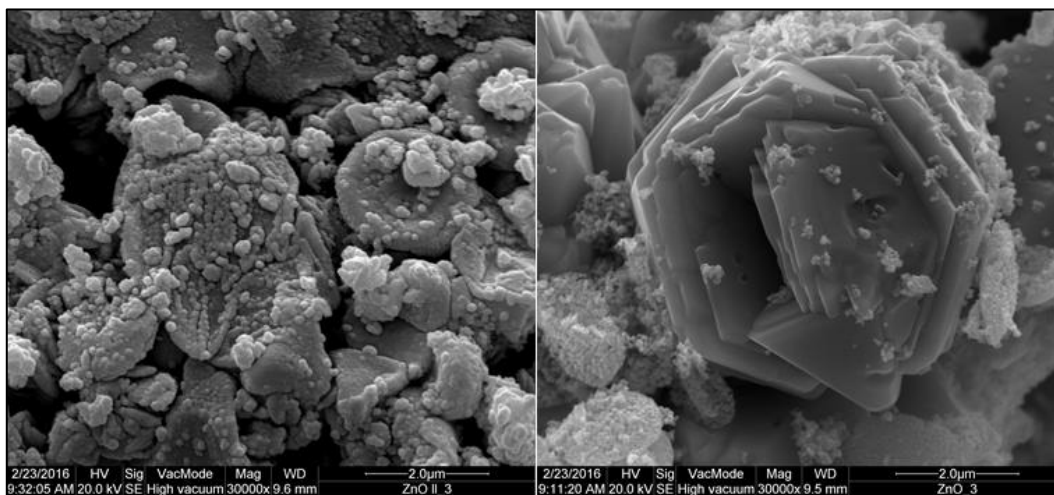
Figura 02. Espectros de FTIR na forma de pastilhas de KBr do ZnO comercial (cZnO) e do ZnO sintetizado (nZnO).



Fonte: Autores.

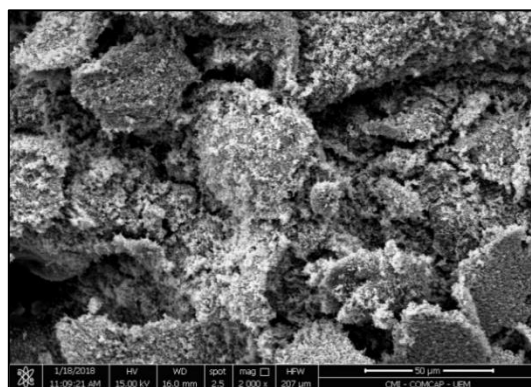
As Figuras 03a e 03b apresentam as imagens de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) obtidas para o nZnO, com ampliação de 30000 vezes, e o cZnO, obtidas com ampliação de 10000 vezes, respectivamente. Observa-se que o nZnO apresenta uma morfologia bem heterogênea, com regiões que se assemelham a pequenos aglomerados de pequenas partículas e outras com um aspecto mais cristalino, assemelhando-se a uma flor (*flower shape*), estrutura esta já descrita na literatura (El-Kemary et al. 2010; Dodd et al. 2009). Por outro lado, as imagens do cZnO apresentam uma morfologia mais uniforme, sem a presença de pequenos aglomerados que caracterizam o produto obtido de forma sintética.

Figura 03a. Imagens de MEV do nZnO com ampliação de 30000 vezes.



Fonte: Autores.

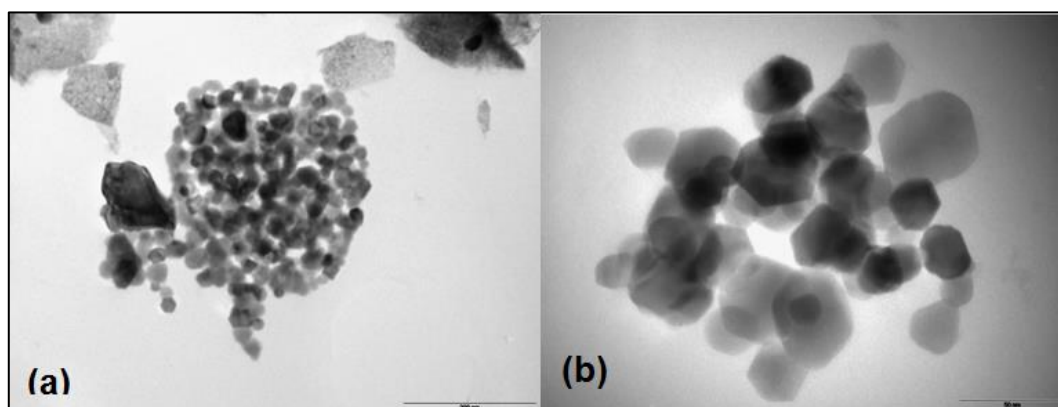
Figura 03b. Imagens de MEV do nZnO com ampliação de 30000 vezes.



Fonte: Autores.

As Figuras 04a e 04b apresentam os resultados MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) de alguns desses aglomerados do nZnO. Verifica-se claramente nessas imagens que as dimensões dessas pequenas partículas individuais que fazem parte desses aglomerados possuem dimensões da ordem de 10 a 50 nm, o que evidencia que o método de síntese é capaz de produzir partículas na escala nanométrica.

Figura 04. Imagens de MET de um dos aglomerados de nZnO (a) escala 200 nm; (b) escala 50 nm.



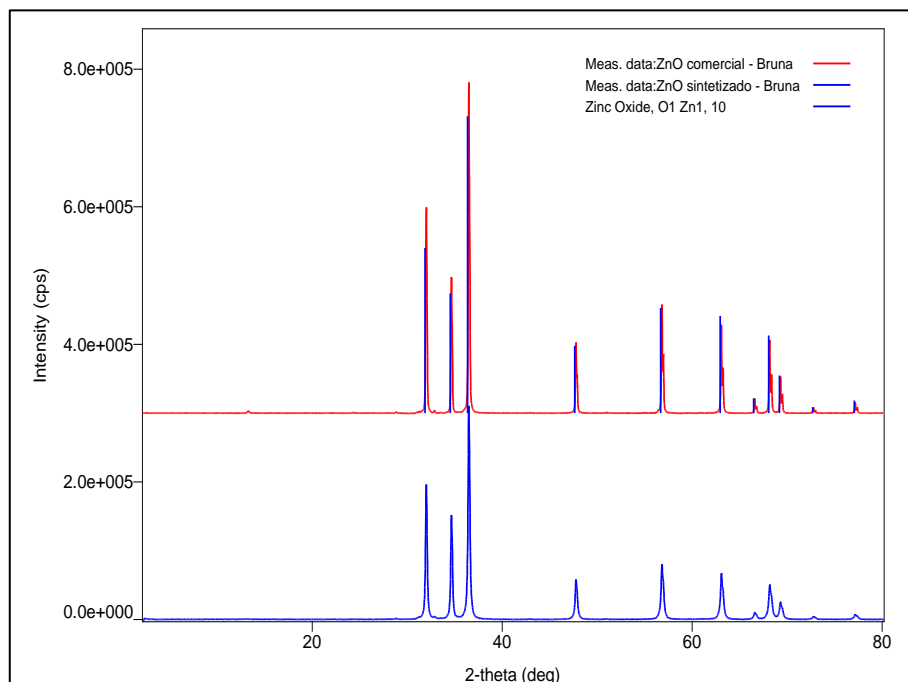
Fonte: Autores.

Fernandes et al. (2011) relatam em seu trabalho partículas com dimensões médias de 25 nm, dimensões um pouco inferiores as encontradas neste trabalho. Assim, concluímos que foi possível obter partículas em escalas inferiores a 100 nm, porém a homogeneidade do tamanho das partículas deixou a desejar.

Os difratogramas do nZnO e cZnO (Figuras 05a e 05b) mostram picos localizados a $2\theta = 31.9^\circ, 34.5^\circ, 36.3^\circ, 47.6^\circ, 56.7^\circ, 62.9^\circ$ e 68.1° , que correspondem ao plano de reflexões da estrutura de ZnO hexagonal. Observa-se que os picos identificados para o nZnO correspondem 100% ao ZnO, conforme a base de dados. A intensidade e largura dos picos na amostra sintetizada mudou em

comparação ao cZnO, isto pode ser um indício da diminuição do tamanho do cristal (formação de nanocristais). Sendo assim, há mais uma evidência de que a síntese foi bem-sucedida, com formação de estruturas cristalinas menores, quando comparadas ao cZnO.

Figura 05. Difratogramas (DRX) para as amostras de (a) cZnO (superior) e (b) nZnO (inferior).



Fonte: Autores.

Os experimentos fotocatalíticos foram realizados conforme o planejamento experimental proposto. Os resultados de %RedAbs para o cZnO apresentam variações de 42% a 76%, enquanto que para o nZnO variou de 55% a 78%, conforme os dados apresentados no Quadro 02.

Quadro 02. Resumo dos experimentos realizados e seus respectivos valores de %RedAbs para o cZnO e nZnO.

Experimentos	Condições experimentais			cZnO	nZnO
	pH	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	ZnO (mg L ⁻¹)	%Red Abs	%RedAbs
E1	4 (-1)	100 (-1)	20 (-1)	42%	55%
E2	4 (-1)	100 (-1)	40 (1)	57%	71%
E3	4 (-1)	500 (1)	20 (-1)	76%	78%
E4	4 (-1)	500 (1)	40 (1)	68%	72%
E5	10 (1)	100 (-1)	20 (-1)	58%	62%
E6	10 (1)	100 (-1)	40 (1)	64%	70%
E7	10 (1)	500 (1)	20 (-1)	73%	74%
E8	10 (1)	500 (1)	40 (1)	72%	72%
E9	7 (0)	300 (0)	30 (0)	61%	67%
E10	7 (0)	300 (0)	30 (0)	58%	66%
E11	7 (0)	300 (0)	30 (0)	59%	68%

Fonte: Autores.

As respostas experimentais baseadas nos valores de %RedAbs no planejamento experimental permitiram o desenvolvimento de um modelo estatístico com ajuste linear, com nível de significância de 95% ($p - valor < 0,05$), dos efeitos das interações entre os coeficientes associados às variáveis utilizadas no processo de degradação, tanto para o cZnO quanto para o nZnO. Os modelos lineares que descrevem a %RedAbs com os parâmetros codificados X_1 para pH, X_2 para H_2O_2 , X_3 para o ZnO; $X_1.X_2$ para a interação pH + H_2O_2 , $X_1.X_3$ para a interação pH + ZnO e $X_2.X_3$ para a interação H_2O_2 + ZnO, podem ser descritos pelas Equações (1) e (2), respectivamente para o cZnO e nZnO.

$$\%RedAbs = 62,54545 + 3,00X_1 + 8,50X_2 - 2,75X_1.X_2 - 3,750X_2.X_3 \quad (1)$$

$$\%RedAbs = 68,63636 + 4,75X_1 + 2,0X_2 - 4,0X_2.X_3 \quad (2)$$

Ao compararmos os resultados de %RedAbs dos experimentos E1 e E2 (Quadro 02), observa-se que houve um aumento na resposta de 15% e 16%, respectivamente para cZnO e nZnO, apenas com a mudança do nível variável ZnO, a qual passou de 20 mg L⁻¹ para 40 mg L⁻¹. Entretanto este mesmo comportamento positivo não é observado quando a concentração de cZnO (ou nZnO) é elevada na presença de H_2O_2 500 mg L⁻¹ (experimentos E3 e E4), verificando-se uma variação negativa de 8% quando se utiliza cZnO e 6% com nZnO. Ao compararmos os experimentos E1 e E2, com E5 e E6, apenas a variável pH sofre alteração de 4 para 10, e o que ocorre é que a resposta aumenta apenas 8% do experimento E5 para o E6, ou seja, quando passamos para um pH mais básico, a degradação não foi tão eficiente.

El-Kemary et al. (2010), em estudo semelhante sobre a degradação do CIP com o uso de nZnO, realizaram o ensaio de fotólise direta para garantir que a degradação de CIP pelo ZnO foi o mecanismo dominante. Nesse teste irradiou-se uma amostra aquosa de 4 mg L⁻¹ de CIP sem ZnO durante 60 min, com lâmpada de 365 nm, e o que se demonstrou foi que não houve alteração na concentração de CIP por esse processo. Dessa forma, ficou evidente que a degradação ocorre pela ação do ZnO. No presente trabalho também se realizou o ensaio de fotólise direta, onde irradiou-se uma solução aquosa de CIP 5 mg L⁻¹ em pH 4 durante 60 min, com lâmpada ultravioleta, porém nada ocorreu à amostra, ficando evidente, assim como no trabalho anteriormente mencionado, que a degradação ocorre pela ação do ZnO.

O experimento E3, que gerou melhor resultado de degradação, foi realizado na ausência de nZnO, a fim de verificar a influência do catalisador no processo de fotodegradação, ou seja, realizou-se o ensaio de degradação utilizando apenas utilizando luz ultravioleta, H_2O_2 500 mg L⁻¹ e pH 4. Foi

observado que o fator de resposta, %RedAbs, sofreu uma redução de 78% para 50%, valor este considerado relevante no processo. Com isso, pode-se concluir que o maior responsável pela degradação do CIP é o H₂O₂, porém, ao utilizarmos ZnO, o mesmo contribui significativamente ao processo, conclusões estas que corroboram com a análise estatística.

Os ensaios ecotoxicológicos com *Artemia salina* são apresentados no Quadro 03. O ensaio denominado “tratamento” se trata da degradação que obteve o melhor resultado, ou seja, E3. O “tratamento sem H₂O₂” consiste na mesma solução, porém neste caso adicionou-se MnO₂ para que o H₂O₂ pudesse ser eliminado e não causando resultados de falso positivo. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Quadro 03. Percentagem de mortalidade nos ensaios toxicológicos.

Ensaio toxicológico	Mortalidade (%)
Controle Positivo	100
Controle Negativo	0
Tratamento	100
Tratamento (sem H ₂ O ₂)	43,3
H ₂ O ₂ 500 mg L-1	100

Fonte: Autores.

Pelos resultados apresentados no Quadro 03 observa-se que o tratamento além de degradar o CIP, o seu produto de degradação não apresentou toxicidade frente a *A. salina*, o que evidencia a utilidade do tratamento.

Verificam-se também nos resultados expostos neste mesmo Quadro 03 que a presença de H₂O₂ apresenta um efeito letal aos microcrustáceos e caso não fosse removido poderia levar a conclusão errônea de que o resíduo do tratamento apresentaria toxicidade frente ao bioindicador utilizado.

No ensaio de atividade antimicrobiana observou-se experimentalmente que ocorreu o crescimento de um halo inibitório apenas para a amostra que continha CIP na concentração 5 mg L⁻¹, o qual apresentou halo inibitório médio de 15,5 mm para a bactéria *E. coli* e 16,5 mm para a bactéria *S. aureus*, as demais soluções teste não apresentaram atividade antimicrobiana, dessa forma pode-se afirmar que a amostra submetida ao tratamento por fotocatalise heterogênea com nZnO perdeu sua atividade antimicrobiana.

A avaliação da atividade antimicrobiana é muito importante para soluções submetidas a um tratamento fotocatalítico porque mesmo com taxas de degradações altas, os intermediários formados podem ainda apresentar atividade microbiana. Estudos realizados por Dodd et al. (2009) e Paul et al.

(2010) avaliaram, respectivamente, a atividade antimicrobiana residual de soluções de ciprofloxacino e enrofloxacino em água ultrapura, submetidas a tratamentos fotocatalíticos em ensaios de inibição do crescimento da bactéria *E. coli*. Nesses estudos, os autores concluíram que a atividade antimicrobiana da solução diminuiu conforme a quinolona foi degradada.

O ensaio de DQO foi realizado apenas para o melhor resultado da degradação (E3) utilizando nZnO, o qual obteve um percentual de redução da absorvância de 78%. O teste seguiu em duplicata e as amostras foram: solução de CIP 5 mg L⁻¹ com adição de 500 mg L⁻¹ de H₂O₂ (denominada Amostra A) e amostra degradada, após 1h de reação (denominada Amostra B). Os resultados obtidos são apresentados no Quadro 04, abaixo.

Tabela 04. Resultados da análise de DQO para as amostras A e B, referentes aos ensaios de degradação com ZnO nanoparticulado.

Amostras	DQO (mg L ⁻¹)
Amostra A	42,171 mg L ⁻¹
Amostra B	35,271 mg L ⁻¹

Fonte: Autores.

Da amostra A, para a amostra B houve a redução da DQO em aproximadamente 7 mg L⁻¹, ou 16,4% de eficiência na remoção. Ou seja, 78% da amostra foi degradada ou convertida, mas apenas 16,4% dos compostos orgânicos foram oxidados. Pode-se dizer que, apesar da solução de CIP ter sido degradada, a maior parte da molécula não sofreu oxidação, sendo possivelmente convertida em outra estrutura.

CONCLUSÃO

No estudo de fotocatalise heterogênea com cZnO observou-se que o antibiótico CIP apresentou percentual de degradação entre 42 e 76%, sendo a melhor condição na presença de 20 mg L⁻¹ de cZnO, 500 mg L⁻¹ de H₂O₂ e em pH 4. As degradações com nZnO apresentaram percentual de degradação entre 55% e 78%, sendo a melhor condição na presença de 20 mg L⁻¹, 500 mg L⁻¹ de H₂O₂ e em pH 4. Assim, o nZnO apresentou-se, em média, 6% mais eficiente que o cZnO, valor este considerado não muito expressivo em comparação com o comercial, mas que nos dá indícios de que o estudo das nanopartículas é importante, pois se for bem equacionado, pode aumentar ainda mais a eficiência dos processos fotodegradação.

O tratamento estatístico do processo que utilizou o ZnO comercial como catalisador, demonstrou que as variáveis pH e H₂O₂, bem como as interações H₂O₂ e ZnO e H₂O₂ e pH

apresentaram significância sobre o processo de fotodegradação. Já para o nZnO, as variáveis estatisticamente significativas foram [ZnO], [H₂O₂] e a interação entre essas duas variáveis.

Os ensaios de ecotoxicidade com *A. salina* e também de atividade antimicrobiana contra *E. coli* e *S. aureus* realizados com o resíduo da degradação empregando nZnO mostraram que o produto de degradação do CIP não apresentou toxicidade para os organismos teste e nem atividade antimicrobiana, o que é positivo, pois assim pode-se afirmar que durante a degradação não foram formados produtos tóxicos. Já o ensaio de DQO para o mesmo resíduo evidenciou que, apesar de 78% da amostra ter sido degradada, apenas 16,4% dos compostos orgânicos foram oxidados.

Sugere-se, a fim de obter resultados mais expressivos para a fotodegradação, que a síntese do ZnO seja melhor equacionada, a fim de se obter partículas de tamanho homogêneo. Por fim, considera-se positivos os resultados apresentados, visto que se comprovou, com a fotodegradação, a diminuição da toxicidade do antibiótico para os organismos teste.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Análises Diferenciais da Prati-Donaduzzi Medicamentos Genéricos Ltda. pelas análises de DRX. Aos Laboratórios de Microscopia Eletrônica da Universidade Estadual de Londrina (UEL) e Universidade Estadual de Maringá (UEM) pelas imagens de MEV. Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica da Universidade Estadual de Londrina (UEL) pelas imagens de MET. Ao Laboratório Limnologia do Gerpel – Unioeste pelos ensaios de DQO.

REFERÊNCIAS

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) 2003. Metodologia dos Testes de Sensibilidade a Agentes Antimicrobianos por Diluição para Bactéria de Crescimento Aeróbico: Norma Aprovada – Sexta Edição. [acesso 10 abr 2018]. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/servicos/audite/manuais/clsi/clsi_opasm7_a6.pdf.

APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association), WEF (Water Environment Federation) 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21.ed. APHA, Washington-DC.

Batt AL, Bruce IB, Aga DS 2006. Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges. *Environmental Pollution*, 142(2):295-302. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.010>.

Chang JS, Tan JK, Shah SN, Mateblowski A, Strunk J, Poh PE, Chong MN 2017. Morphological tunable three-dimensional flower-like zinc oxides with high photoactivity for targeted environmental Remediation: Degradation of emerging micropollutant and radicals trapping experiments. *Journal of the*

Taiwan Institute of Chemical Engineers, 81:206-217. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.10.030>.

Di Mauro A, Fragalà ME, Privitera V, Impellizzeri G 2017. ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 69:44-51. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.029>.

Dodd MC, Kohler HPE, Gunten U 2009. Oxidation of Antibacterial Compounds by Ozone and Hydroxyl Radical: Elimination of Biological Activity during Aqueous Ozonation Processes. *Environmental Science & Technology*, 43(7):2498-2504. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es8025424>.

El-Kemary M, El-Shamy H, El-Mehasseb I 2010. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 130(12):2327-2331. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.07.013>.

Fernandes DM, Hechenleitner AAW, Lima SM, Andrade LHC, Caires ARL, Gómez Pineda EA 2011. Preparation, characterization, and photoluminescence study of PVA/ZnO nanocomposite films. *Materials Chemistry and Physics*, 128(3):371-376. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.03.002>.

Ferro G, Polo-López MI, Martínez-Piernas AB, Fernández-Ibáñez P, Agüera A, Rizzo L 2015. Cross-Cross-Contamination of Residual Emerging Contaminants and Antibiotic Resistant Bacteria in Lettuce Crops and Soil Irrigated with Wastewater Treated by Sunlight/H₂O₂. *Environmental Science & Technology*, 49(18):11096-11104. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02613>.

Gabarrón S, Gernjaka W, Valero F, Barceló A, Petrovic M, Rodríguez-Roda I 2016. Evaluation of emerging contaminants in a drinking water treatment plant using electro dialysis reversal technology. *Journal of Hazardous Materials*, 309:192-201. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.015>.

Lai Y, Meng M, Yu Y, Wang X, Ding T 2011. Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 105(3-4):335-345. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.04.028>.

Lan Y, Lu Y, Ren Z 2013. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy*, 2(5):1031-1045. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002>.

Lee KM, Lai CW, Ngai KS, Juan JC 2016. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, 88(1):428-448. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>.

Lima GGC, Lima CAP, Vieira FF, Silva EM 2014. Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO₂ e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 9(1):22-27.

Meyer BN, Ferrigni NR, Putnam JE, Jacobsen LB, Nichols DE, McLaughlin JL 1982. Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay for Active Plant Constituents. *Planta Medica: Journal of Medicinal Plant Research*, 45(5):31-34. Disponível em: <https://doi.org/10.1055/s-2007-971236>.

Paul T, Dodd MC, Strathmann TJ 2010. Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity. *Water Research*, 44(10):3121-3132. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.03.002>.

Paz Y 2010. Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4):448-460. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.011>.

Pelaez M, Nolan NT, Pillai SC, Seery MK, Falaras P, Kontos AG, Dunlop PSM, Hamilton JWJ, Byrne JA, O'Shea K, Entezari MH, Dionysiou DD 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125(21):331-349. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.

PSDS (Physical Sciences Data-Science Service) [página na internet]. Inorganic Crystal Structure Database. [acesso 10 abr 2018]. Disponível em: <https://www.psds.ac.uk/icsd>.

Schneider MV, Rosa MF, Lobo VS, Bariccatti RA 2014. Degradação fotocatalítica de bentazona com TiO₂. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 19(1):61-66. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522014000100007>.

Vogel AI, Mendham J, Denney RC, Barnes JD, Thomas M 1992. *Análise Química Quantitativa*. 5.ed. JC Editora, Rio de Janeiro.

Synthesis and Characterization of Nanoparticulate Zinc Oxide: Preparation via Sol-Gel Method and Applications as a Catalyst in the Ciprofloxacin Hydrochloride Degradation

ABSTRACT

The present work reports the synthesis by the sol-gel method of nanoparticulate ZnO (nZnO) and evaluates its activity against commercial ZnO (cZnO) as a photocatalyst in the degradation of the antibiotic ciprofloxacin hydrochloride (CIP) in aqueous solution. The characterization of the nZnO was performed by DRX, MEV, MET and FTIR. The photodegradation experiments were organized according to 2³ experimental design and the influence of the parameters [ZnO], [H₂O₂] and pH were evaluated statistically. The experimental results showed that the best conditions for the photodegradation process, [H₂O₂] = 500 mg L⁻¹ and [ZnO] = 20 mg L⁻¹ at pH 4, were identical for both photocatalysts, and nZnO activity was 6% higher than cZnO activity. The small difference

Síntese e Caracterização de Óxido de Zinco Nanoparticulado: Preparo Via Método Sol-Gel e Aplicação como Catalisador na Degradação de Cloridrato de Ciprofloxacino

Mauricio Ferreira da Rosa; Bruna Loesch Bortolini; Alessandra Eugenio Carli Silva; Vinicius Alexandre Carvalho; Viviane da Silva Lobo

observed in the activity of nZnO relative to cZnO can be attributed to the morphological heterogeneity of the nZnO obtained synthetically.

Keywords: Photodegradation; Nanoparticles; Zinc Oxide; Emerging Contaminants; Pharmaceuticals in the Environment.

Submissão: 12/06/2018
Aceite: 12/02/2019