

COMPÓSITO BACTERICIDA MAGNETITA:HIĐROXIAPATITA:ÓXIDO DE CÚPRICO PARA TRATAMENTO DE POLUENTES EM ÁGUA

Lilian C. Santos^{1,2}, João O. D. Malafatti^{1,2}, Camila R. Sciena^{1,2}, Joana D. Bresolin², Elaine C. Paris²

1 – UFSCar, Rodovia Washington Luiz, Km 235, SP 310. 13565-905, São Carlos, SP

2 – LNNA – Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro 1452, 13560-970, São Carlos, SP

*elaine.paris@embrapa.br

Classificação: Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio

Resumo

A presença de poluentes como corantes, fármacos e pesticidas é um dos principais problemas relacionados à contaminação das águas. Um método utilizado para diminuir a concentração de poluentes é por meio dos processos fotocatalíticos (POAs). Porém, este método é inviabilizado em grande escala devido à dificuldade de recuperação do material ativo do meio aquoso. De forma a possibilitar o uso de catalisadores, é necessário o desenvolvimento de metodologias de ancoragem e remoção, como a via magnética. Neste trabalho, foi utilizado o óxido de cúprico (CuO) como material ativo no processo fotocatalítico. Além disso, essas nanopartículas foram ancoradas em um suporte magnético de hidroxiapatita e magnetita a fim de facilitar a remoção do material do meio. Para isto foi obtido o CuO via coprecipitação química e, com auxílio do ultrassom, foi ancorado em um suporte poroso de hidroxiapatita e magnetita. O uso do compósito magnético apresentou atividade, quando em presença de peróxido (H₂O₂), em luz visível na remoção do corante azul de metileno, degradando cerca de 80% em 2 h. Também, foi observado a presença da atividade antimicrobiana em bactérias do tipo *S. aureus* (gram-positiva), bem como a manutenção da característica magnética, garantindo a remoção do compósito.

Palavras-chave: Compósito; CuO; Magnetita; Bactericida, Fotocatálise.

BACTERICIDE COMPOSITE MAGNETITE:HYDROXYAPATITE:CUPRIC OXIDE FOR REMOVAL POLLUTANTS IN WATER

Abstract

The presence of pollutants such as dyes, drugs and pesticides is one of the main problems related to water pollution. One method used to reduce the pollutants concentration is through photocatalytic processes (POAs). However, this method is unviable on a large scale due to the high difficulty in recovering the active material from the aqueous medium. In order to enable the use of these promising catalysts, anchoring and removal methodologies are being developed such as magnetic path. In this work, copper oxide (CuO) was the active material in the photocatalytic process. In addition, it was anchored in a magnetic support of hydroxyapatite and magnetite in order to promote its removal. The use of the magnetic composite for methylene blue dye degradation showed activity when in presence of peroxide (H₂O₂) in visible light, degrading about 80% in 2 h. Also, the presence of bactericidal activity in *S. aureus* (gram-positive) bacteria was observed, as well as the maintenance of the magnetic characteristic, guaranteeing the removal of the composite.

Keywords: Composite; CuO; Magnetite; Bactericide, Photocatalysis.

Publicações relacionadas: Santos, L.C. Avaliação da atividade fotocatalítica do óxido de cobre imobilizado em suporte magnético nanoestruturado. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2015.

1 INTRODUÇÃO

Os processos oxidativos avançados (POAS) podem ser utilizados na remoção de poluentes do meio aquoso como uma alternativa de alta eficiência, menor custo e simplicidade operacional, quando comparado aos métodos convencionais. Nesta metodologia há a formação de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), espécies oxidantes altamente reativas com capacidade de mineralizar a matéria orgânica poluente (STASINAKIS, 2008).

A maior parte dos semicondutores utilizados em fotocatalise apresenta atividade apenas sob luz ultravioleta, diminuindo sua eficiência sob luz solar (visível). Segundo NEZAMZADEH-EJHIEH et al. (2013), o óxido de cobre (CuO), que apresenta estrutura cristalina monoclinica, possui energia de banda proibida de 1,2 a 1,5 eV, tornando-o ativo na região da luz visível. Outra característica importante das nanopartículas de CuO , apresentada por SHAFFIEY (2013), é sua capacidade bactericida e fungicida. Assim, o CuO como material antimicrobiano, aliado à sua capacidade fotocatalítica, pode possibilitar a remoção de microrganismos presentes na água, aumentando a eficácia no tratamento de efluentes aquáticos.

Contudo, a maior limitação do método fotocatalítico está na dificuldade de recuperação dos catalisadores utilizados (CAO et al., 2015). A fim de viabilizar a fotocatalise heterogênea, destaca-se a imobilização dos fotocatalisadores em sistemas de ancoragem, tal como em nanopartículas magnéticas, separando o composto do meio em que foi disperso pelo uso de um campo magnético (BIAN et al., 2015).

Desse modo, o presente trabalho, visou o desenvolvimento de um compósito magnético fotocatalítico composto pelo material ativo CuO , ancorado sob um suporte poroso de hidroxiapatita impregnado com nanopartículas de magnetita (HAP:MAG:CuO). Associado à atividade fotocatalítica, buscou-se a resposta antimicrobiana do compósito, a fim de melhorar a resposta diante ao tratamento de água.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Síntese Hidroxiapatita:Magnetita

Para a obtenção do compósito (HAP:MAG:CuO) foi realizada a obtenção do CuO a partir da metodologia apresentada por ZHU et al. (2004). Após a obtenção do óxido, foi realizado a obtenção do suporte magnético de acordo com a metodologia de YANG et al. (2010). Em seguida, o óxido e o suporte foram misturados na proporção de 1:4 em ultrassom de ponta, durante 1 h. O compósito obtido foi seco em estufa de circulação à 60°C .

2.2. Atividade Fotocatalítica

Para o teste fotocatalítico de degradação do corante azul de metileno pelo compósito, foi preparado 100 mL de solução de azul de metileno, sendo adicionados a concentração de 100 mg L^{-1} do suporte magnético e 5 mL de H_2O_2 . O teste foi realizado sob luz visível por 2 h.

2.3. Atividade Bactericida

Para o teste bactericida, foi utilizado o método de disco de difusão com o uso de bactérias *Staphylococcus aureus* (gram-positiva) e *Escherichia coli* (gram-negativa). Inicialmente, foi feita a inoculação e padronização das bactérias segundo o padrão McFarland 0,5 ($1 \cdot 10^6$ células mL^{-1}). Seguido da inoculação das bactérias com ágar, foi inserido as nanopartículas de CuO , do suporte e do compósito em triplicata, sendo realizado o crescimento microbiano por 24 h em estufa de circulação. Após este período, foi analisado o aparecimento de halo de inibição.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do Compósito HAP:MAG:CuO e Atividade Fotocatalítica

Foi observado a formação do compósito HAP:MAG:CuO via microscopia eletrônica de varredura, como apresentado na Figura 1. Por meio desta técnica não foi possível observar a diferença das fases do compósito, mas a presença de aglomerados menores de 100 nm (Figura 1a). Com o uso da espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS), é possível notar a formação do compósito

HAP:MAG:CuO via ultrassom (Figura 1b). Além disso, foi observada a presença do CuO disperso em todo o suporte.

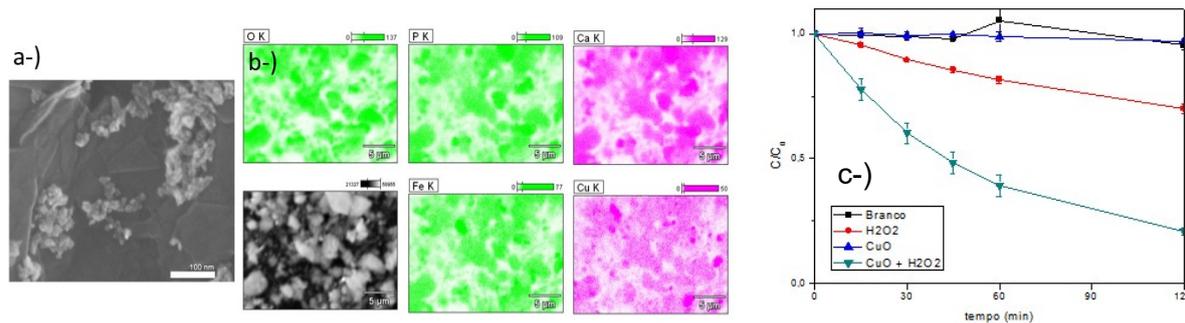


Figura 1. Imagem de microscopia eletrônica do composto HAP:MAG:CuO: a) FEG, b) MEV-EDS e c) teste de fotodegradação da Rodamina B sob luz visível com uso do composto e H₂O₂.

Após a realização do teste fotocatalítico, foi analisado a degradação do corante azul de metileno pelo composto, como apresentado na Figura 1-c. Notou-se a degradação de aproximadamente 80% do corante após 2 h de fotocatalise.

O resultado obtido corrobora com MIYAUCHI et al. (2002), no qual a capacidade fotocatalítica do CuO de degradar poluentes ocorre somente na presença de peróxido de hidrogênio (Figura 1-c). A atividade de degradação do corante pelo composto na presença do H₂O₂ foi superior quando comparado ao peróxido isolado, indicando a atividade fotocatalítica do material produzido.

3.2 Atividade Bactericida

Ao avaliar a atividade bactericida do composto HAP:MAG:CuO foi observado a atividade antimicrobiana sob bactérias do tipo *S. aureous* (gram-positiva), apresentado na Figura 2 e Tabela 1.

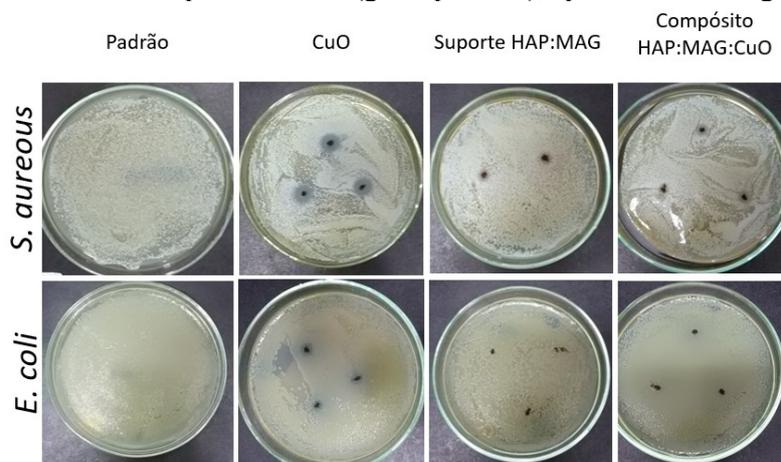


Figura 2. Atividades bactericidas em bactérias *E. coli* e *S. aureous*

Tabela 1. Diâmetro médio dos halos de inibição dos materiais perante a bactérias *S. aureous* e *E. coli*.

Bactéria	Padrão	CuO	Suporte HAP:MAG	Compósito HAP:MAG:CuO
<i>S. aureous</i>	-	0,83 ± 0,02 cm	-	0,47 ± 0,03 cm
<i>E. coli</i>	-	0,54 ± 0,03 cm	-	-

Foi verificado na Figura 2, que o fotocatalisador CuO apresenta atividade bactericida tanto para bactéria *E.coli*, apresentando halo de inibição de 0,54 ± 0,03 cm, quanto para a bactéria *S. aureous*, com halo de 0,83 ± 0,02 cm (Tabela 1). O suporte magnético (hidroxiapatita e magnetita), em contato com ambos microrganismos não apresentou atividade antimicrobiana (Figura 2). Contudo, o composto HAP:MAG:CuO, formado pelo suporte juntamente com o fotocatalisador CuO, apresentou atividade bactericida em relação a bactéria *S. aureous* halo de 0,47 ± 0,03 cm (Figura 2 e Tabela 1).

4 CONCLUSÃO

Foi possível obter um compósito fotocatalítico magnético de HAP:MAG:CuO, que possui capacidade de degradação do corante azul de metileno em meio aquoso, sendo passível de remoção magnética. Além disso, o compósito apresentou um resultado positivo perante a capacidade bactericida visando ação ao tratamento de água.

AGRADECIMENTOS

Técnicos e Analistas da Embrapa Instrumentação pelo suporte técnico. Alunos do Grupo de pesquisa pela parceria. SISNANO/MCTI, CNPq, CAPES, FINEP e Embrapa/Rede AgroNano pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- STASINAKIS, A. S. Use of selected advanced oxidation processes (aops) for wastewater treatment – a mini review. *Global NEST Journal*, v. 10, n.3, p. 376, 2008.
- NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; AMIRI, M. CuO supported Clinoptilolite towards solar photocatalytic degradation of p-aminophenol. *Powder Technol.*, v. 235, p.279, 2013.
- SHAFEEY, S. F. Synthesis and evaluation of bactericidal properties of CuO nanoparticles against *Aeromonas hydrophila*. *Nanomedicine Journal*, v.1, n.3, p. 198, 2013.
- CAO, G.S. et al. Photocatalytic removal of Rhodamine B using Fe₃O₄/BiOBr magnetic microsphere under visible-light irradiation. *Micro & Nano Letters*, v. 10, n. 2, p. 115, 2015.
- BIAN, X.F. et al. Functional hierarchical nanocomposites based on zno nanowire and magnetic nanoparticle as highly active recyclable photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 4, p. 1700, 2015.
- ZHU, J. et al. Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method. *Materials Letters*, v. 58, n. 26, p. 3324, 2004.
- YANG, Z. P.; GONG, X. Y.; ZHANG, C. J. Recyclable Fe₃O₄/hydroxyapatite composite nanoparticles for photocatalytic applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 165, n. 1, p. 117, 2010.
- MIYAUCHI, M. et al. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films. *Chemicals Material*, v. 14, p. 2812, 2002.