



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um mundo em transformação

XI Seminário de Extensão e Inovação
XXVI Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica
08 a 12 de Novembro - Guarapuava/PR



Uso de hidróxidos duplos lamelares magnéticos para adsorção de ciprofloxacina

Usage of magnetic layered double hydroxides for the adsorption of ciprofloxacin

João Vitor Gehlen Zago ^{*}, Ana Caroline Reis Meira [†], Renata Mello Giona [‡]

09/09/2021

RESUMO

Acúmulos de compostos bioativos no ambiente, tem se tornado, uma problemática ambiental severa e uma das alternativas para solucionar o tratamento destes agentes químicos é a remoção por adsorção por meio de hidróxidos duplos lamelares magnéticos (HDL). Neste projeto, foi realizado o desenvolvimento de um HDL magnético submetido a diferentes tratamentos com a finalidade de modificar a superfície e aumentar a capacidade de remoção do antibiótico ciprofloxacina (CIP), uma fluoroquinolona utilizada no tratamento medicinal excretada pela urina que se depõe em efluentes. Para a otimização serão avaliados fatores como pH, concentração do poluente e tempo de contato, bem como diferentes modificações no hidróxido duplo lamelar, visando a melhoria das características físico-químicas desejadas, sendo elas, calcinação e inserção do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). Os resultados mostraram que o material com melhor desempenho foi calcinado e sem inserção de SDS, e melhores adsorções em concentrações elevadas de CIP, em pH neutro.

Palavras-chave: Hidróxido. Lamelar. Ciprofloxacina. Magnética. Adsorção.

ABSTRACT

Bioactive compounds deposition in the environment have become, a severe environmental problematic and one of the alternatives to solve the problem of the treatment of this chemicals is the usage of magnetic layered double hydroxides (LDH). In the this project, a developing of a magnetic LDH was done subjecting the solid through different treatments with the objective of modifying the surface in order to increase the adsorption capability of the antibiotic ciprofloxacin (CIP), an fluoroquinolone used in medical treatments and excreted through the urine which deposits in wastewater canals. For the optimization will be evaluated factors such as pH, pollutant concentration and time of contact, furthermore, alterations in the LDH modifications will be observed as well, for the optimization of the physicochemical characteristics of the particle, such as calcination techniques and the insertion of the surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS). The results showed that the material with the best performance was the calcinated and without SDS and better adsorptions in higher concentrations of CIP, in neutral pH.

Keywords: Hydroxide. Lamellar. Ciprofloxacin. Magnetic. Adsorption.

1 INTRODUÇÃO

A proporção de forma exponencial em que a indústria tem se aperfeiçoado nas últimas décadas trouxe consigo diversas problemáticas. Dentre essas, o acúmulo de poluentes orgânicos no meio ambiente, o que tem se tornado mais frequente e seus efeitos poluentes no meio tem sido tema de pesquisas (FRADE et al., 2014, p. 41).

* Bacharelado em Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil;
 joaozago@alunos.utfpr.edu.br.

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; anameira@utfpr.edu.br.

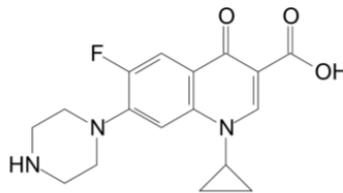
‡ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; renatam@utfpr.edu.br.

Ainda, dentro da classe dos bioativos, os fármacos, são utilizados para o tratamento medicinal e produção de diagnósticos de todos os tipos de espécies ao redor do globo. Com o deliberado aumento populacional, a demanda por compostos farmacológicos também foi ampliada, entretanto, após a utilização destes compostos, estudos da última década demonstraram que entre uma faixa de 10 – 90 % destas drogas são excretadas por meio da urina e encontram seu destino nas estações de esgoto (FRADE et al., 2014, p. 42).

Apesar da matéria deposta em esgotos passar por estágios de tratamento, os bioativos podem encontrar resistência no tratamento químico (FRADE et al., 2014, p. 43). Assim, poluindo o meio ambiente bem como fontes hídricas, podendo ainda ter a combinação destes químicos com diferentes substâncias biológicas acarretando problemas mais graves (BOXALL, 2004, p. 1110).

A ciprofloxacina (CIP), representada estruturalmente pela Fig. 1, é um fármaco da classe das fluoroquinolonas, antibióticos utilizados para tratamento de doenças dentro da medicina bem como da veterinária (MARTINS et al., 2008, p. 265). A CIP possui larga escala de utilização em diversos países e é excretada principalmente pela urina (65%) e secundariamente pelas fezes (25%)(FRADE et al., 2014, p. 43). Em relação a deposição da CIP, ela demonstra ser removida em processos parciais de adsorção dentro do meio, a primeira parcela é adsorvida no próprio esgoto, a parcela residual de CIP é adsorvida por sedimentos e pelo solo, onde gera efeitos de toxicidade para microorganismos presentes no meio (MARTINS et al., 2008, p. 265).

Figura 1 – Ciprofloxacina (CIP)



Fonte: Adaptado de MARTINS (2008).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são materiais utilizados para adsorção de substâncias aniônicas. Sua estrutura composta por lamelas deriva da substituição isomórfica de cátions trivalentes por cátions divalentes dentro das camadas de hidróxidos (JUNG et al., 2020, p. 2). A substituição isomórfica faz com que cargas residuais positivas sejam geradas na superfície da partícula, o que torna o HDL capaz de adsorver ânions por meio de interações eletrostáticas (WU et al., 2018, p. 160). Quando submetido à técnica de calcinação a partir de 400 °C as lamelas aniônicas são perdidas, entretanto, quando a partícula é submetida à uma solução aniônica novamente, as estruturas lamelares são recuperadas, esse fenômeno denomina-se efeito memória, através dele a área de contato do material aumenta, aprimorando a adsorção (JUNG et al., 2020, p. 2).

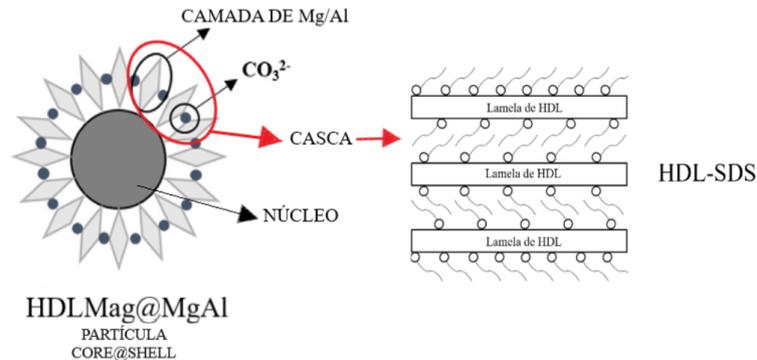
Apesar do potencial apresentado pelo HDL, um fator que retarda o seu uso, é o processo de separação e recuperação do adsorvente de um sistema hídrico. Uma opção é a utilização de separação por campo magnético, por meio da presença de partículas magnéticas na estrutura do HDL. Neste estudo a partícula magnética escolhida foi a Magnetita (Fe_3O_4).

Assim, uma partícula de estrutura CORE@SHELL (NÚCLEO@CASCA) Mag@MgAl-Calcinado foi sintetizada e modificada de duas maneiras, uma delas sendo a calcinação representada pela Fig. 2.

Ainda, considerando que a região interlamelar apresentada pelo HDL calcinado demonstra altas concentrações de ânions inorgânicos, esses, por sua vez, podem ser substituídos por ânions orgânicos correspondentes, gerando uma estrutura lamelar representada também pela Fig. 2, a fim de aumentar a capacidade de adsorção da partícula

quando se objetiva a remoção de compostos orgânicos (LIN et al., 2018, p. 444).

Figura 2 – Mag@MgAl-Calcinado, estrutura de partícula CORE@SHELL e estrutura lamelar de HDLMag@MgAl-Calcinado-SDS



Fonte: Adaptado de JUNG (2020) e de ZHANG (2017).

Estes ânions orgânicos incluem alguns surfactantes como o dodecil sulfato de sódio (SDS) (LIN et al., 2018, p. 444). Modificações de superfície de HDL pela adição de surfactantes ocasionam mudanças nas propriedades físico-químicas da partícula, como hidrofobicidade e inversões de carga positiva para negativa, características relevantes para modificações de superfície (ZHANG et al., 2017, p. 209).

Neste trabalho, a utilização de HDL foi investigada a fim de adsorver a CIP e, visando a otimização do material, avaliar o efeito da modificação de sua superfície por meio da calcinação e utilização de um surfactante aniônico.

2 MÉTODO

2.1 Preparação da magnetita

Para a síntese da magnetita uma solução de Fe^{3+} foi preparada previamente utilizando $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e HCl à concentração 0,5 molar, e uma solução de Fe^{2+} utilizando $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ e água ultrapura. Em um béquer contendo água, foi adicionado às soluções de Fe^{3+} e Fe^{2+} por gotejamento sob agitação magnética, mantida após a adição. Posteriormente, amônia 37% foi adicionada e mantida sob agitação por mais 30 minutos. Após este tempo o sobrenadante foi descartado, o sólido foi lavado com água ultrapura e depois mantido em suspensão em água sendo que o pH da solução ficou em torno de 9 a 10.

2.2 Preparação do HDL

Para a realização da síntese do HDL foi utilizado o método de coprecipitação, o nitrato de magnésio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e o nitrato de alumínio monohidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) foram solubilizados em água ultrapura e posteriormente adicionados à solução de magnetita previamente preparada, onde foi mantido aquecimento a 60 °C durante toda a etapa da síntese, toda a mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos. Após este tempo uma solução de NaOH foi preparada, 1g em 2 mL de água ultrapura, que foi adicionada à solução sob agitação, e após, adições de NaOH 1 molar foram realizadas, até que o pH da solução ficasse em em torno de 10.

Após estas etapas da síntese, aproximou-se um magneto de neodímio para atrair o sólido e o sobrenadante foi



descartado, o sólido foi filtrado a vácuo e o material lavado diversas vezes com água ultrapura. Após, seco em estufa a 80 °C por 24 h e então calcinadas em mufla a 400 °C durante 2 horas e esse material foi denominado Mag@MgAl-Calcinado. Parte desse material foi utilizado para a adsorção de SDS, 1 g do material preparado foi submetido ao contato com 100 mL de SDS a 0,2 molar, por 72 horas a 50 °C, em seguida o sólido foi separado com auxílio do magneto de neodímio e seco em estufa por 24 horas a 50 °C, e então, denominado Mag@MgAl-Calcinado-SDS.

2.3 Adsorção de Ciprofloxacina

Para avaliar a remoção da CIP, 0,02 g de Mag@MgAl-Calcinado ou Mag@MgAl-Calcinado-SDS foram pesados em um frasco de polipropileno e foram adicionados 20 mL de uma solução de CIP em diferentes concentrações, com o pH ajustado para 7,0. As amostras foram deixadas em uma incubadora Shaker por 24 horas a 30 °C e 100 RPM. Após 24 h o sobrenadante foi utilizado para a etapa de quantificação de CIP, utilizando espectroscopia de UV-Vis em comprimento de onda de 270 nm, e os valores obtidos foram transformados em concentração utilizando uma curva de calibração previamente construída.

2.4 Caracterização das nanopartículas

A caracterização dos materiais foi realizada por espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA/DSC). A avaliação do ponto de carga zero da partícula se deu por meio de análise com medidor de pH, uma solução de NaCl (0,1 molar) em diferentes pHs foi colocada em contato com 0,005 g de cada sólido, os testes seguiram os parâmetros de duplicatas e foram mantidos em shaker durante 24 horas a 30 °C, decorrido esse tempo, o pH de cada solução foi verificado novamente.

3 RESULTADOS

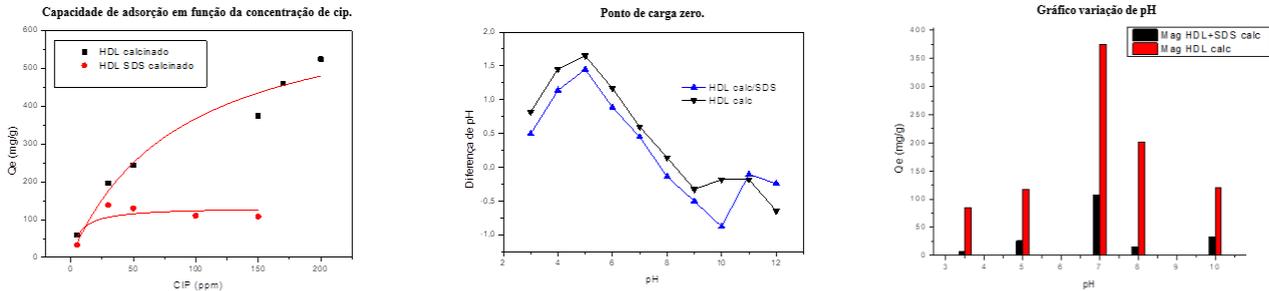
O FTIR e TGA confirmaram que o HDL foi preparado e o SDS foi incorporado na superfície do material. Para avaliar a eficiência dos materiais sintetizados na adsorção de ciprofloxacina, calculou-se a capacidade de adsorção (Q_e), Eq. 1, e posteriormente a média das duplicatas foi encontrada. Este cálculo foi realizado sob os mesmos parâmetros para os dois sólidos testados.

A Figura 3 mostra a capacidade máxima de adsorção (Q_e) em função da concentração de CIP, o ponto de carga zero (PCZ) encontrado para o Mag@MgAl-Calcinado e Mag@MgAl-Calcinado-SDS e um estudo para avaliação do efeito do pH do meio na adsorção da CIP a partir dos resultados obtidos pelo PCZ.

Os PCZs foram semelhantes, em torno de pH 8. Considerando que a carga superficial dos materiais depende do pH do meio, conforme determinado no PCZ, o antibiótico, por sua vez, também possui grupos ionizáveis, dependendo do pH. Para ambos os sólidos, em pH 7 a quantidade de CIP adsorvida foi maior, seguido pelo pH 8. Nos demais pHs avaliados, a quantidade adsorvida não variou significativamente. No pH 7,0, a CIP encontra-se na sua forma dipolar iônica e a carga superficial da partícula é levemente positiva, o que diminui a repulsão eletrostática em comparação aos outros pHs estudados. No caso do Mag@MgAl-Calcinado-SDS, conclui-se que a interação se dá predominantemente por efeito hidrofóbico.

Os dados da capacidade máxima de adsorção foram ajustados utilizando a isoterma de Langmuir e os

Figura 3 – Qe, PCZ e efeito de pH.



Fonte: Autoria própria (2021).

parâmetros obtidos estão na Tab. 1. Como pode ser observado, o Mag@MgAl-Calcinado apresentou alta eficiência na remoção de CIP, com Qmax de 690,6 mg/g, valor comparável ou até mesmo superior a outros trabalhos postados na literatura (GUPTA et al., 2019, p. 40) (SHARMA et al., 2021, p. 7). Por outro lado, o material calcinado contendo SDS apresentou Qmax de 132,3 mg/g, sendo menos eficiente que o material sem SDS. Esse resultado, embora inesperado, traz informações importantes sobre a reestruturação das lamelas na presença de um íon tão grande, podendo indicar que as lamelas não conseguem se reestruturar nessas condições.

Tabela 1 – Parâmetros obtidos para o ajuste utilizando o modelo de Langmuir.

$$\text{Modelo de Langmuir: } \frac{Q_{\max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} = Q_e \quad (1)$$

Mag@MgAl-Calcinado		Mag@MgAl-Calcinado-SDS	
Q_{\max} (mg/g)	K (L/mg)	Q_{\max} (mg/g)	K (L/mg)
690,6	0,011	132,3	0,136

Fonte: Autoria própria (2021).

4 CONCLUSÕES

O material Mag@MgAl-Calcinado apresentou uma boa eficiência na adsorção de CIP dentro de sistemas aquosos. Demonstrou ainda, que sua carga superficial é influenciada pelo pH do meio, onde há uma inversão de cargas positivas para negativas na região dos pHs 7,0 e 8,0. Em pH 7,0 obteve-se a maior adsorção de CIP pelo material, esse fenômeno pode indicar que a remoção de CIP, nesse pH, se dá pela diminuição da repulsão eletrostática entre o material calcinado e o antibiótico. A modificação de superfície através da calcinação admite íons OH⁻ na reestruturação das lamelas, essas ligações -OH na superfície podem agir como doadores de elétrons, indicando que a interação eletrostática é ainda mais favorecida e então, podendo ser outro fator na adsorção da CIP. Ainda, a maior eficiência dentro de pH neutro demonstra que o sistema é uma alternativa de custo reduzido para o tratamento de canais poluídos pelo antibiótico, sendo um fator relevante para o uso da indústria.

O material Mag@MgAl-Calcinado-SDS apresentou eficiência reduzida em relação ao material apenas calcinado, com maior eficácia em pH 7,0. Esses resultados podem indicar que o efeito memória da estrutura lamelar pode ser comprometido pelo tamanho da molécula. Nesse caso, a interação na adsorção de CIP por este



material em pH 7,0 pode se dar por interações de efeito hidrofóbico devido a baixa solubilidade da CIP na região de pH 5,9 e 8,89, já que nesse pH a espécie predominante é a dipolar iônica.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR pela organização do evento e pelo auxílio financeiro prestado ao projeto desenvolvido.

REFERÊNCIAS

- BOXALL, A B A. **The environmental side effects of medication: how are human and veterinary medicines in soils and water bodies affecting human and environmental health?** v. 5, n. 12, p. 1110–1116. [S.l.]: EMBO Reports, 2004.
- FRADE, Verônica Maria Fadário et al. **Environmental contamination by fluoroquinolones.** v. 50, n. 1, p. 41–54. [S.l.]: Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2014.
- GUPTA, Kiran et al. **(MoS₄)₂- intercalated CAMoS₄*LDH material for the efficient and facile sequestration of antibiotics from aqueous solution.** v. 355, p. 637–649, 2019. [S.l.]: Chemical Engineering Journal, 2019.
- JUNG, Il Kwon et al. **Efficient removal of iodide anion from aqueous solution with recyclable core-shell magnetic Fe₃O₄@Mg/Al layered double hydroxide (LDH).** v. 705, p. 135814, 2020. [S.l.]: Science of the Total Environment, 2020.
- LIN, Shi Tsung et al. **Layered double hydroxides intercalated with sulfur-containing organic solutes for efficient removal of cationic and oxyanionic metal ions.** v. 162, n. June, p. 443–453. [S.l.]: Applied Clay Science, 2018.
- MARTINS, Ayrton F. et al. **Concentration of ciprofloxacin in Brazilian hospital effluent and preliminary risk assessment: A case study.** v. 36, n. 3, p. 264–269. [S.l.]: Clean - Soil, Air, Water, 2008.
- SHARMA, Shweta et al. **Controlled synthesis of porous Zn/Fe based layered double hydroxides: Synthesis mechanism, and ciprofloxacin adsorption.** v. 278, n. August 2021, p. 119481, 2022. [S.l.]: Separation e Purification Technology, 2021.
- WU, Hanjun et al. **Removal of Typical Organic Contaminants with a Recyclable Calcined Chitosan-Supported Layered Double Hydroxide Adsorbent: Kinetics and Equilibrium Isotherms.** v. 63, n. 1, p. 159–168. [S.l.]: Journal of Chemical e Engineering Data, 2018.
- ZHANG, Bei et al. **Enhanced adsorption capacity of dyes by surfactant-modified layered double hydroxides from aqueous solution.** v. 49, n. 2016, p. 208–218. [S.l.]: Journal of Industrial e Engineering Chemistry, 2017.