



Uso de HDL magnético para adsorção de ciprofloxacina: modificação por surfactante

USE MAGNETIC LDH FOR CIPROFLOXACIN ADSORPTION: SURFACTANT MODIFICATION

Bruna Ghellere Tremarin* **Renata Mello Giona[†]** **Ana Caroline Reis Meira[‡]**

RESUMO

Neste projeto, o objetivo foi sintetizar nanopartículas magnéticas de hidróxidos duplos lamelares modificadas com surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS), Mag@HDL/SDS, para avaliar seu desempenho na remoção de um contaminante, o antibiótico ciprofloxacina (CIP). O material foi preparado pelo método de co-precipitação, caracterizado e os resultados mostraram que o HDL magnético foi sintetizado, porém, quando o SDS foi incorporado, a estrutura lamelar foi destruída. Ainda assim, o material com SDS incorporado apresentou melhor eficiência na remoção de CIP, com a quantidade máxima adsorvida para o material funcionalizado de aproximadamente 980 mg/g enquanto o Mag@HDL foi de cerca de 380 mg/g. Esse resultado pode ser atribuído às interações hidrofóbicas possíveis entre o SDS e a CIP e, em pH 7, ela encontra-se na forma dipolar iônica, podendo interagir hidrofobicamente com o surfactante. A cinética da adsorção da CIP mostrou que em 5 horas de contato entre os materiais e a CIP, o equilíbrio foi atingido.

Palavras-chave: antibiótico, adsorção, nanopartículas, hidróxido.

ABSTRACT

In this project, the objective was to synthesize magnetic nanoparticles of lamellar double hydroxides modified with the surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS), Mag@HDL/SDS, and to evaluate their performance in the adsorption of a contaminant, the antibiotic ciprofloxacin (CIP). The material was prepared by co-precipitation method, characterized and the results showed that magnetic HDL was synthesized, however, when SDS was incorporated, the lamellar structure was destroyed. However, the material with incorporated SDS showed better efficiency in removing CIP, with the maximum adsorbed amount for the functionalized material of approximately 980 mg/g while the Mag@HDL was around 380 mg/g. This result could be attributed to the possible hydrophobic interactions between SDS and CIP and, at pH 7, it is found in the zwitterionic form, being able to interact hydrophobically with the surfactant. The adsorption kinetics of CIP showed that in 5 hours of contact between the materials and CIP, equilibrium was reached.

Keywords: antibiotic, adsorption, nanoparticles, hydroxide.

1 INTRODUÇÃO

*Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil; brunagt.bgt@gmail.com.

[†]Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; renatam@utfpr.edu.br.

[‡]Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; anameira@utfpr.edu.br.



O Brasil está entre as dez nações nas quais se compram mais medicamentos no mundo e calcula-se que pelo menos 20% do que é adquirido é descartado de maneira incorreta (FALQUETO, KLIGERMAN, 2012). Ao acomodar incorretamente esses resíduos no meio ambiente, jogá-los em aterros comuns ou despachá-los pela rede de esgoto, podem ocasionar contaminação do solo e lençóis freáticos (UEDA et al., 2009).

As fluoroquinolonas (FQs) estão entre os agentes antibacterianos mais importantes usados na medicina (PICÓ; ANDREU, 2007). Entre as FQs, a ciprofloxacina (CIP) foi a mais frequentemente detectada em resíduos e águas superficiais com concentrações de várias centenas de ng/L (KOLPIN et al., 2002; MIAO; BISHAY; CHEN; METCALFE, 2004; KARTHIKEYAN; MEYER, 2006). Sua persistência no ambiente pode induzir resistências bacterianas bem como representam uma ameaça para os organismos aquáticos. Mesmo sob baixas concentrações, a CIP ainda pode ser tóxica para alguns micro-organismos. Desse modo, do ponto de vista da avaliação de risco, a CIP pode ser considerada um risco ambiental (SORENSEN et al., 2000).

As nanopartículas magnéticas (NPMs) são sistemas da ordem de nanômetros (10-9 m). As principais características das NPMs responsáveis por torna-las potencialmente importantes na aplicação tecnológica são: a formação de monodomínios magnéticos; a existência de grande área superficial em relação ao volume; e a possibilidade de recobri-las com diversos tipos de ligantes específicos (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2014). Entre esses materiais de apoio, o Hidróxido duplo lamelar (HDL) é um dos mais amplamente utilizados (ARORA et al., 2018). O HDL tem sido considerado como um adsorvente para remover efetivamente contaminantes aniônicos (GOH; LIM; DONG, 2008).

Neste trabalho, foi sintetizado uma nanopartícula magnética de Fe_3O_4 que foi recoberta com HDL de Mg/Al e que posteriormente foi adicionado o surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS).

2 MÉTODO

2.1 Preparação da nanopartícula magnética

Para a síntese da magnetita foi utilizado o método de co-precipitação, em que foram utilizadas as seguintes soluções: 50 ml de uma solução de Fe^{3+} em HCl 0,5 molar contendo 13,3 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e uma solução de 30 ml de Fe^{2+} utilizando 5,1g de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ e água ultrapura. Então, em um béquer de 2 L foi adicionado 800 ml de água ultrapura e as soluções de Fe^{3+} e Fe^{2+} lentamente com auxílio de seringas para gotejamento, tudo sob agitação magnética. Após a adição das duas soluções se manteve a agitação por 30 minutos. Posteriormente, foi adicionado 100 ml de amônia 37% com auxílio de uma bureta e mantido sob agitação por mais 30 minutos. Após este tempo, o sobrenadante foi drenado e uma lavagem com 500 ml de água ultrapura foi realizada.

2.2 Preparação e adição do hidróxido duplo lamelar de Mg/Al (Mag@HDL)

Para a síntese do HDL, foi utilizado 20 g de nitrato de magnésio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e 14,6 g de nitrato de alumínio nonahidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) sendo solubilizados em 100 ml de água ultrapura e adicionados à solução de magnetita previamente preparada e sob aquecimento de 55 °C, mantendo sob agitação. Então, uma solução de NaOH foi preparada, 1 g em 2 ml de água ultrapura, que foi adicionada na solução sob agitação, com o objetivo de regular o pH da solução. Depois, foram realizadas adições de NaOH 1 molar, parciais (50 ml por adição de um total de 250 ml), até o pH da solução estar entre 9 e 10. Depois, a solução foi deixada em repouso sob magneto a fim de atrair as partículas magnéticas, uma vez que, as partículas estavam ao fundo do recipiente, o sobrenadante foi descartado e as partículas foram deixadas 24 horas em estufa à 70°C para secagem.



2.3 Preparação da Mag@HDL em contato com o surfactante SDS (Mag@HDL/SDS)

Para a adição do surfactante, foi adicionado a quatro recipientes 1 g do Mag-HDL e de uma solução de 500 ml que foi preparada com 28,5 g de SDS, foi adicionada 100 ml da mesma em cada recipiente. Posteriormente, os frascos foram deixados em Shaker por 24 horas à 30 °C e 100 RPM. Decorridas as 24 horas, os frascos foram deixados em repouso sob magneto, descartando-se o sobrenadante e deixando em estufa por 24 horas à 60 °C para secagem.

2.4 Caracterização

O material foi caracterizado por meio de análises de difração de raios X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

2.5 Adsorção de ciprofloxacina

Para avaliar a remoção da CIP, 0,005 g de Mag@HDL ou Mag@HDL/SDS foram pesados em um frasco de polipropileno e foram adicionados 20 mL de uma solução de CIP em diferentes concentrações, com pH ajustado para 7,0. As amostras foram deixadas em uma incubadora Shaker por 24 horas à 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 transformados em concentração utilizando uma curva de calibração previamente construída.

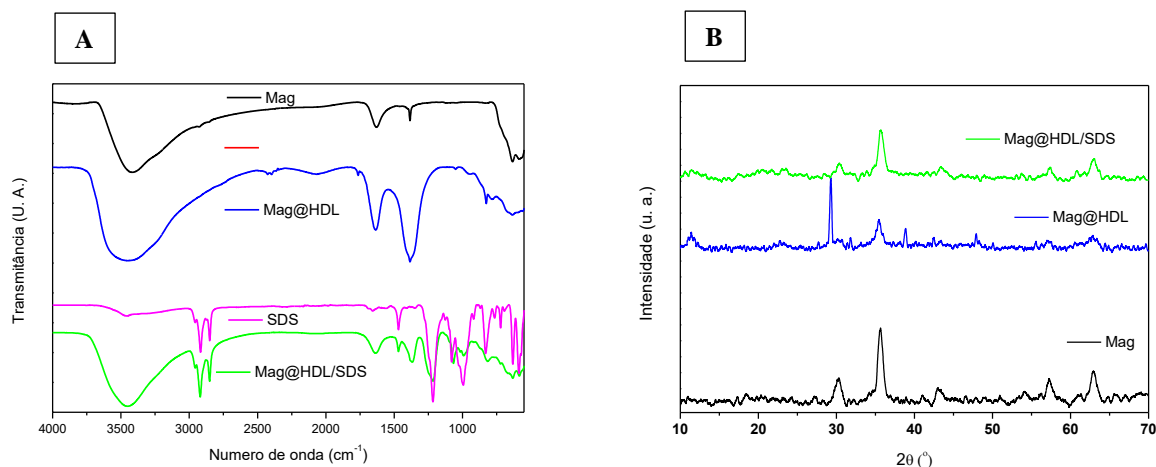
Para avaliar a influência do tempo de contato, foi pesado 5 mg de cada sólido em cada frasco, e adicionado 20 ml de uma solução de CIP a 15 ppm, e a quantificação da CIP analisado em diferentes tempos de contato.

3 RESULTADOS

A partir do espectro da Mag@HDL na Fig. 1 (A), observa-se as bandas vibracionais próximas a 3500 cm⁻¹ que podem ser atribuídas aos grupos hidroxila (-OH) da superfície do HDL e de moléculas de água adsorvidas. A banda na região de 1640 cm⁻¹ pode ser atribuída ao modo vibracional de deformação angular da água. Já as bandas em 1350 cm⁻¹ e 867 cm⁻¹ indica a presença do estiramento vibracional C-O que corresponde à presença de íons CO₃²⁻ livres. O processo de revestimento da superfície de magnetita pelo HDL e posterior modificação por SDS foi confirmado que as bandas referentes aos estiramentos C-H (29597; 2917 e 2845 cm⁻¹), e na região entre 1000 a 1223 cm⁻¹ observa-se características do SDS.

A Figura 1 (B) mostra os difratogramas dos materiais de magnetita (Mag), Mag@HDL e Mag@HDL/SDS. A magnetita apresentou picos em $2\theta = 30,46^\circ$, $35,84^\circ$, $43,69^\circ$, que correspondem aos planos (220), (311) e (400) de magnetita em seu arranjo cúbico compacto. O Mag@HDL apresentou a repetição de picos basais que caracterizam a estrutura do material como lamelar, como os dois primeiros picos (003 e 006), porém com baixa cristalinidade. Já no material funcionalizado Mag@HDL/SDS observou-se que os picos característicos de material lamelar não estão presentes, indicando que a estrutura padrão de empilhamento foi destruída com a incorporação do SDS e esse deve estar interagindo com as lamelas, mas não em uma estrutura empilhada.

Figura 1 – (A) FTIR da Mag, Mag@HDL, SDS e Mag@HDL/SDS e (B) DRX dos sólidos Mag@HDL e Mag@HDL/SDS.

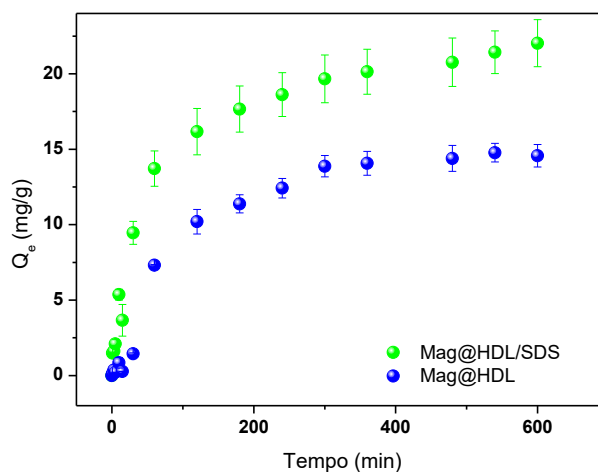


Fonte: autoria própria (2021).

3.1 Adsorção da Ciprofloxacina

A cinética da adsorção do soluto foi realizada e os resultados estão mostrados na Fig. 2. Após 10 minutos a 5 horas de contato com os materiais, não há diferença significativa na adsorção/sorção de CIP, sendo adsorvido aproximadamente 20 mg de CIP por grama de Mag@HDL/SDS, valor superior ao de 14 mg de Cip por grama de Mag@HDL.

Figura 2 – Efeito do tempo de contato de CIP com Mag@HDL e Mag@HDL/SDS.

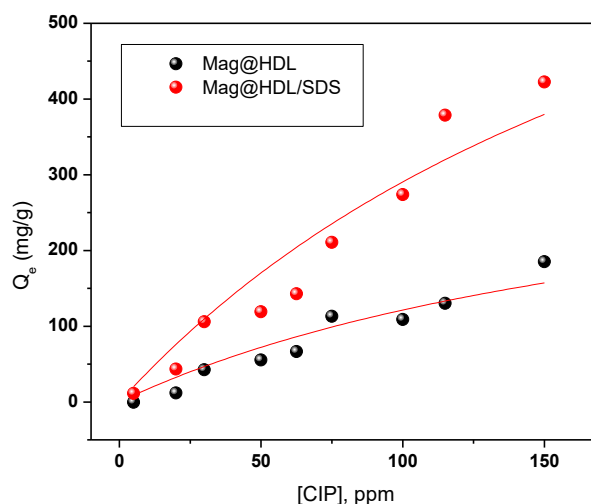


Fonte: autoria própria (2021).

Visando investigar o efeito da concentração de CIP no processo de adsorção foram realizadas uma série de experimentos variando a concentração do adsorvato de 5 ppm a 150 ppm. A Figura 3 mostra o efeito do aumento da concentração do adsorvato em solução, sendo ajustadas pela isoterma de Langmuir, Tab. 1. Os dois sólidos se mostraram eficientes na adsorção da ciprofloxacina, porém, foi observado que o sólido com o surfactante SDS teve um melhor desempenho. De fato, a quantidade máxima adsorvida para o material funcionalizado foi aproximadamente 980 mg/g enquanto o Mag@HDL cerca de 380 mg/g. Esse fato pode ser

explicado pelo tipo de interação que pode ocorrer na presença de SDS. Considerando que a CIP é uma molécula orgânica e, em pH 7 ela encontra-se na forma dipolar iônica, ela deve interagir hidrofobicamente com o surfactante.

Figura 3 - Isotermas de adsorção em função da concentração de CIP no equilíbrio.



Fonte: autoria própria (2021).

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

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

Mag@HDL		Mag@HDL/SDS	
$Q_{\max}(\text{mg/g})$	$K(\text{L/mg})$	$Q_{\max}(\text{mg/g})$	$K(\text{L/mg})$
381,9	0,005	984,9	0,0042

Fonte: Autoria própria (2021).

4 CONCLUSÃO

O material Mag@HDL/SDS apresentou um excelente desempenho na adsorção de CIP. No material, observou-se que os picos característicos de material lamelar não estão presentes, indicando que a estrutura padrão de empilhamento foi destruída com a incorporação do SDS. O sólido Mag@HDL apresentou adsorção de CIP, porém, com menor desempenho, mostrando que a modificação da superfície foi eficiente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), ao CNPq pelo auxílio financeiro prestado ao projeto e ao LabMult da UTFPR Campus Apucarana pelas análises de DRX.



REFERÊNCIAS

- FALQUETO, E.; KLIGERMAN, D. C. **Análise normativa para descarte de resíduos de medicamentos - Estudo de caso da Região Sudeste do Brasil**. Revista de Direito Sanitário, [S. l.], v. 13, n. 2, p. 10-23, 2012.
- UEDA, J.; TAVERNARO, R.; MAROSTEGA, V.; PAVAN, W. **Impacto Ambiental do descarte de fármacos e estudo da conscientização da população a respeito do problema**. Revista Ciências do Ambiente (on-line), v. 5, n. 1, 2009.
- PICÓ, Y., ANDREU, V. **Fluoroquinolones in soil- risks and challenges**. Anal. Biochem. 387, 1287–1299, 2007.
- KOLPIN, D.W., FURLONG, E.T., MEYER, M.T., THURMAN, E.M., ZAUGG, S.D., BARBER, L.B., BUXTON, H.T. **Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: a national reconnaissance**. Environ. Sci. Technol. 36, 1202–1211, 2002.
- MIAO, X.H., BISHAY, F., CHEN, M., METCALFE, C.D. **Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada**. Environ. Sci. Technol. 38, 3533–3541, 2004.
- KARTHIKEYAN, K.G., MEYER, M.T. **Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA**. Sci. Total Environ. 361, 196–207, 2006.
- SØRENSEN, B.H., HOLTEN-Lützhøft, H.C., ANDERSEN, H.R., INGERSLEV, F. **Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin**. J. Antimicrob. Chemother. 46, 53–58, 2000.
- FRANCISQUINI, Elton. SCHOENMAKER, Jeroen. SOUZA, José A. Capítulo 14 - **Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações**. Wendel Andrade Alves e Adilson Beatriz - Química Supramolecular e Nanotecnologia, editora Atheneu, p. 269 – 271, 2014.
- ARORA, Nidhi. MEHTA, Akancha. MISHRA, Amit. BASU, Soumen. **4-Nitrophenol reduction catalysed by Au-Ag bimetallic nanoparticles supported on LDH: Homogeneous vs. heterogeneous catalysis**. Applied Clay Science, 151, 1-9, 2018.
- GOH, K.-H., LIM, T.-T., DONG, Z. **Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review**. Water Res. 42 (6), 1343–1368, 2008.