

## NANOCOMPÓSITO A BASE DE MCM-41 E ZIF-8 PARA A DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA

Josefa D. J. P. Santos<sup>1,2</sup>, Ana C. S. Alcântara<sup>1</sup>, Pedro J. Silva Júnior, Mayara M. Teixeira<sup>1</sup>, Alex Rojas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Maranhão-UFMA, <sup>2</sup>Instituto Federal do Maranhão-UFMA

**Palavras-Chave:** Heteroestrutura, Fotocatálise, MCM-41.

### Introdução

A contaminação do meio ambiente por fármacos é um dos grandes problemas da sociedade moderna o que se torna uma ameaça à sobrevivência dos seres humanos e ao equilíbrio ecológico. Dentre os esses poluentes, temos a ciprofloxacina, um antibiótico usado para tratar uma variedade de infecções bacterianas, contudo quando disponível no meio ambiente em qualquer nível, pode afetar o ecossistema de forma negativa (Belver *et al.*, 2016).

Diante desse cenário, a utilização do processo de fotocatalise como tecnologia para degradação de contaminantes químicos, destaca-se especialmente por ser de baixo custo, uma vez que ocorre a mineralização parcial ou completa do substrato, gerando gás carbônico e água como produto final. O desempenho dessa técnica depende da utilização de materiais com propriedades adequadas para que ocorra a decomposição do poluente químico. Assim, os materiais porosos são excelentes candidatos para tal finalidade, por causa de suas características típicas como o ajuste de suas propriedades superficiais e a presença de sítios ativos para que ocorra as reações de oxirredução (Berktaş *et al.*, 2020; Santos *et al.*, 2023).

Em particular, citamos a Rede de Imidazolato Zeolítico- 8 (ZIF-8) que devido a sua porosidade, alta área superficial e a presença de sítios ativos como zinco, torna esse material interessante para a fotocatalise. Além disso, através do tratamento térmico de calcinação obtemos o óxido de zinco (ZnO), que é um semicondutor com *band gap* em torno de 3,3 eV, e apresenta propriedades fotocatalíticas devido à banda de energia favorável e à capacidade de gerar pares de elétrons e lacunas quando excitado por luz UV, além de boa estabilidade química (Santos *et al.*, 2023; Mirqasemi *et al.*, 2020). Além disso, o ZnO proveniente do tratamento térmico da ZIF-8 apresenta uma superfície porosa e menor tamanho nanométrico, que são características promissoras para o processo de fotocatalise (Cui *et al.*, 2018). O processo de calcinação da ZIF-8 torna-se vantajoso, pois a ZIF-8 apresenta uma baixa estabilidade em água, que pode ser aprimorada por meio da funcionalização de sua superfície, a fim de melhorar a sua hidrofobicidade (Heifeng *et al.*, 2015).

Neste contexto, um outro material com características interessantes é o MCM-41 (*Mobil Composition of Matter Number 41*), pois apresenta uma estrutura porosa ordenada com canais hexagonais unidimensionais, alta capacidade de adsorção, estabilidade química e térmica, alta área superficial e composição ajustável. Ademais, a presença de grupos silanóis (Si-OH) em suas paredes permite a ancoragem de grupos orgânicos ou inorgânicos, aumentando a sua versatilidade para desenvolvimento de materiais heteroestruturado (Santos *et al.*, 2024; Kong *et al.*, 2021).

Em suma, o objetivo dessa pesquisa é desenvolver uma heteroestrutura a partir de síntese direta e gradual por coprecipitação *in situ* da ZIF-8 na superfície da MCM-41,

superando as deficiências existentes nas estruturas individuais, desenvolvendo assim um material multifuncional, que por meio do processo de calcinação tem-se a formação da espécie ativa ZnO proveniente da ZIF-8, sendo promissor para a degradação da ciprofloxacina.

## Material e Métodos

### Síntese da Heteroestrutura e formação de ZnO:

A estrutura ZIF-8 foi obtida seguindo o procedimento experimental descrito por Santos *et al.*, 2023, e o suporte mesoporoso de acordo com Cortés *et al.*, 2017. Para a heteroestrutura foi considerado a razão de 1:1 (ZIF-8:MCM-41), em que foram preparados, separadamente, as soluções contendo nitrato de zinco hexaidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e 2-metilimidazol ambos dissolvido em 20 mL de metanol e acrescentado 200 mg de MCM-41 funcionalizada com 3-aminopropil-trietoxissilano (APTES). A mistura foi mantida em constante agitação por 24 horas. O sistema obtido foi centrifugado, lavado e seco a 80°C por 24 horas. Para a formação do ZnO, o material obtido foi calcinado à 550°C por 5h (Santos *et al.*, 2024).

**Caracterização do Material:** Os difratogramas de raios X (DRX) foram realizados com o tubo de radiação  $K\alpha$  do Cu; no intervalo de 1° a 50°. Os espectros de infravermelho (IV) foram registrados faixa de trabalho de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de núcleos  $^{13}\text{C}$  e de  $^{29}\text{Si}$  foi realizada em um espectrômetro Agilent DD2. Adsorção e dessorção de nitrogênio foram avaliadas, utilizando 50 mg das amostras previamente desgaseificadas sob vácuo por 4 horas em 100 °C.

**Fotocatálise:** Nesta etapa da metodologia foi utilizado 125 mL da solução de ciprofloxacina com a concentração de 10 ppm na presença de 20 mg do fotocatalisador, ficando por 30 minutos no escuro para atingir o equilíbrio de adsorção e na sequência a lâmpada ultravioleta foi ativada que permaneceu por 120 minutos. Para avaliar a reciclabilidade, foram realizados três ciclos utilizando o mesmo material, no final de cada ciclo, o material foi centrifugado, lavado, seco e reutilizado nas mesmas condições descritas para o teste fotocatalítico.

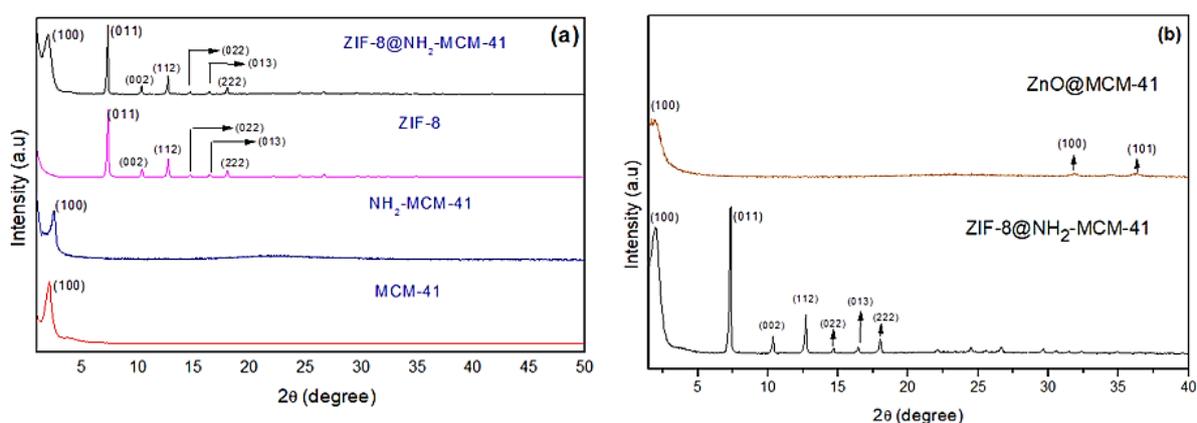
**Teste de inibidores:** Nesse mecanismo, foi utilizado visando inibir as espécies reativas envolvidas no processo fotocatalítico na degradação da ciprofloxacina. Separadamente, 0,1 mmol de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), 0,2 mmol de EDTA e 0,047 mL de álcool isopropílico foram introduzidos no reator como sequestradores de elétrons ( $e^-$ ), lacunas ( $h^+$ ) e radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), respectivamente. Os testes de inibição foram realizados sob as mesmas condições do processo fotocatalítico com a adição de reagentes sequestrantes (Santos *et al.*, 2023).

## Resultados e Discussão

As formações das estruturas cristalinas dos materiais foram comprovadas através da técnica de DRX, conforme podemos observar na Figura 1. O padrão do difratograma da MCM-41 mostra a presença da reflexão do plano (100) de elevada intensidade que surge em ângulo baixo, em  $2\theta$  igual a 2,15°, correspondendo à estrutura hexagonal ordenada do MCM-41 (Figura 1a). Esse resultando se mantém na amostra  $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ , havendo um pequeno deslocamento para maior ângulo e uma diminuição da intensidade de reflexão do plano (100), comprovando a incorporação do grupo amino do APTES (Cortés *et al.*, 2017; Santos *et al.*, 2024). Esse padrão de DRX está presente na heteroestrutura ZIF-8@ $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ , além disso, são observados os que aparecem em  $2\theta$  igual a 7,32°; 10,39°; 12,73°; 14,50°; 16,36°; 18,04° correspondente aos

planos (011); (002); (122); (022); (013); (222) que estão relacionados a ZIF-8 (Liu *et al.*, 2020). Após o processo de calcinação é observado a formação do ZnO (Figura 1b), onde o difratograma mostra os planos em  $2\theta$  igual a  $32^\circ$  e  $36^\circ$ , correspondente as reflexões (100) e (101), esse resultado confirma a remoção dos grupos funcionais orgânicos da estrutura da ZIF-8 (Payra *et al.*, 2019).

**Figura 1:** (a) Padrão de DRX das amostras MCM-41, NH<sub>2</sub>-MCM-41, ZIF-8 e ZIF-8@NH<sub>2</sub>-MCM-41; (b) Padrão de DRX do ZnO@MCM-41.



Autora(2024).

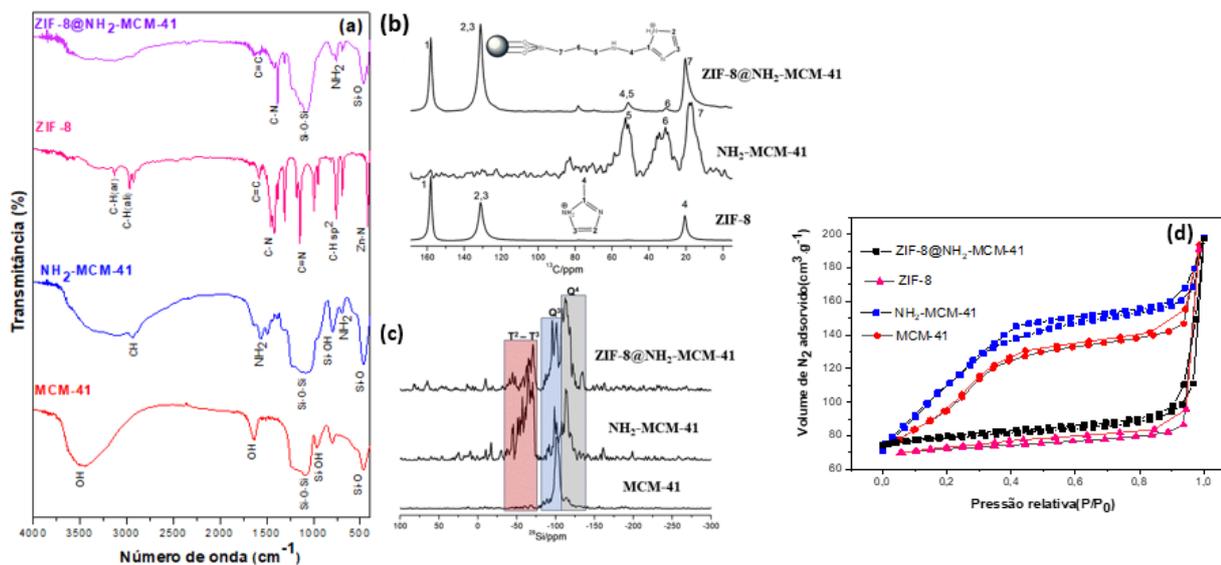
Na análise de infravermelho (Figura 2a) realizada na amostra MCM-41 são observadas as bandas que estão associadas ao estiramento vibracional ( $1312 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) do grupo siloxano (Si-O-Si) e do grupo ( $960 \text{ cm}^{-1}$ ) silanol (Si-OH), essas bandas também são presentes em NH<sub>2</sub>-MCM-41, além das que se referem à deformação angular ( $692 \text{ cm}^{-1}$ ) e simétrica ( $1555 \text{ cm}^{-1}$ ) do grupo NH<sub>2</sub> sugerindo o ancoramento do grupo amino do APTES (Santos *et al.*, 2024). Esses espectros aparecem na heteroestrutura de ZIF-8@NH<sub>2</sub>-MCM-41, mais a que está relacionada ao alongamento de ligação Zn-N em  $420 \text{ cm}^{-1}$ , referente à combinação dos íons do metal e o ligante orgânico para formar a ZIF-8, comprovando a sua presença no composto (Santos *et al.*, 2023).

O espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Figura 2b) da NH<sub>2</sub>-MCM-41 exibe três sinais largos centrados em 17,5 ppm (Si-C7-C), 32,8 ppm (C-C6-C) e 52,5 ppm (C-C5-NH<sub>2</sub>), provenientes dos átomos de carbono com diferentes ambientes químicos do APTES ancorado no MCM-41 (Santos *et al.*, 2024). O espectro da heteroestrutura (ZIF-8@NH<sub>2</sub>-MCM-41) mostra uma variedade de picos na faixa de 5–168 ppm, são referentes aos carbonos associados ao anel de imidazólio (120–140 ppm) (Santos *et al.*, 2024) e as ressonâncias correspondentes aos carbonos pertencentes ao APTES e ao grupo metila substituinte (5–57 ppm).

O espectro de RMN de <sup>29</sup>Si (Figura 2c) da MCM-41 mostra um sinal intenso em -102 ppm relacionado às espécies Q<sup>3</sup> (Si(OH)(OSi)<sub>3</sub>), e uma ressonância fraca em -116 ppm indicando baixa concentração de Q<sup>4</sup> (Si(OSi)<sub>4</sub>). Os materiais NH<sub>2</sub>-MCM-41 e ZIF-8@NH<sub>2</sub>-MCM-41 exibem um aumento na intensidade das espécies Q<sup>4</sup> e redução nas Q<sup>3</sup>, sugerindo a conversão de grupos silanóis em Si(OSi)<sub>4</sub> devido à ancoragem de APTES. Além disso, sinais T na faixa de -38 a -75 ppm confirmam ligações covalentes entre as unidades organofuncionalizadas, ZIF-8 e a superfície de sílica (Santos *et al.*, 2024; Rong *et al.*, 2018).

Na adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (Figura 2d) foram avaliadas as propriedades texturais dos materiais sintetizados. As isotermas de MCM-41 e NH<sub>2</sub>-MCM-41 correspondem a uma isoterma do tipo IV com um loop de histerese do tipo I, típico de materiais mesoporosos (Freitas *et al.*, 2016). A ZIF-8 e ZIF-8@NH<sub>2</sub>-MCM-41 apresentam isoterma do tipo I que é característico de materiais microporosos (Lei *et al.*, 2016).

**Figura 2:** (a) FTIR, (b) RMN de <sup>13</sup>C, (c) RMN de <sup>29</sup>Si, (d) adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>.

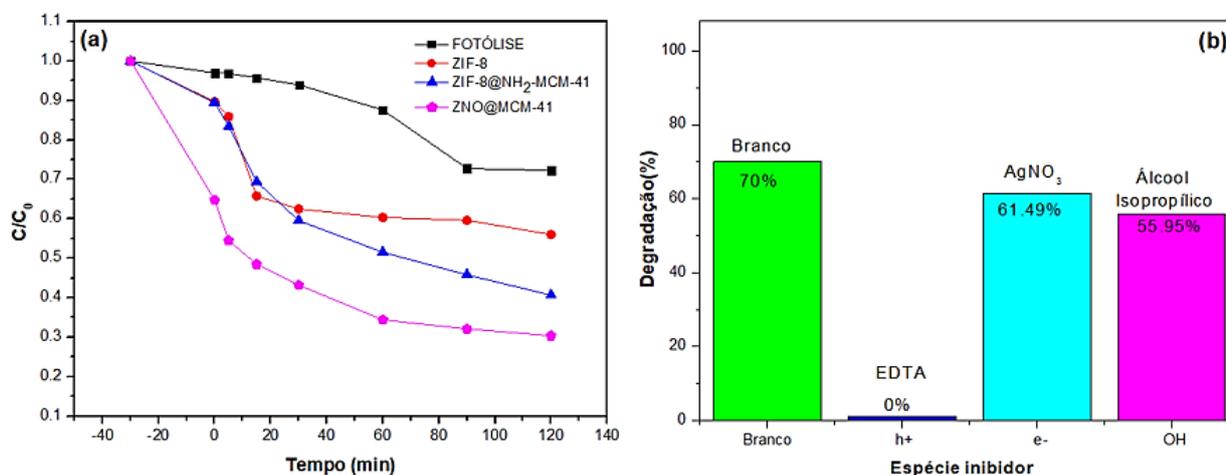


Autora(2024).

O estudo fotocatalítico dos materiais sintetizados foi avaliado frente a degradação do contaminante ciprofloxacina, veja Figura 3a. A ZIF-8 apresentou adsorção de 10% e um total de remoção de 44% após o tempo de 120 min de irradiação, no qual foi observado que houve uma considerável melhora após a formação das heteroestruturas. Podemos observar que a heteroestrutura ZIF-8@NH<sub>2</sub>-MCM-41 apresentou um pequeno comportamento de adsorção em 30 min, em torno de 10%, alcançando o equilíbrio de adsorção-dessorção no escuro. Com a irradiação da luz, observa-se uma taxa de degradação progressiva, reduzindo a concentração do fármaco, atingindo uma taxa de 55%, até o final do processo fotocatalítico em 120 min. Em comparação com a heteroestrutura ZnO@MCM-41 obtida por meio do tratamento térmico, é observado uma maior porcentagem de remoção do contaminante, sendo observado uma porcentagem de adsorção de 35% em 30 min, e com a irradiação da luz, alcançou uma taxa de remoção total de 70% da ciprofloxacina até o final do processo em 120 min. Assim, pode-se notar que a heteroestrutura ZnO@MCM-41 apresentou melhor eficiência de remoção, esse resultado está relacionado com a formação de uma estrutura porosa após o processo de calcinação e liberação dos ligantes orgânicos, como também uma maior distribuição de sítios ativos na superfície da MCM-41 que contribui para a reação de oxirredução, além da boa estabilidade do óxido metálico ZnO na água.

O mecanismo fotocatalítico da melhor heteroestrutura ZnO@MCM-41 foi avaliado usando sequestradores de espécies ativas. A Figura 3b mostra que ao ser adicionado o sequestrador EDTA tem-se uma completa inibição do processo de fotocatalise, indicando que o radical  $h^+$  é a principal espécie que atua na degradação da molécula de ciprofloxacina. Por outro lado, ao ser adicionado os sequestradores álcool isopropílico e AgNO<sub>3</sub> ocorre a

degradação fotocatalítica, diminuindo a concentração da ciprofloxacina, indicando que os radicais ( $\bullet\text{OH}$ ,  $e^-$ ) são espécies que não atua no processo fotocatalítico. A adição desses sequestradores resultou em uma menor interferência na eficiência da degradação, sugerindo que esses radicais têm uma contribuição menor no mecanismo. O material também foi avaliado em



testes de reciclo, onde foi observado que após 3 ciclos houve uma redução na porcentagem de remoção do contaminante, que pode estar relacionado com a perda do material durante o processo de recuperação em cada ciclo.

Autora(2024).

## Conclusão

A heteroestrutura preparada e seus componentes individuais foram caracterizados por várias técnicas físico-químicas, que comprovaram o sucesso no procedimento de síntese em temperatura ambiente. Nesse sentido, os resultados obtidos nas análises do DRX, FTIR e RMN indicaram a flexibilidade dos ligantes da ZIF-8, o que permitiu uma interação eficaz com o radical amino do APTES na sílica mesoporosa funcionalizada e, portanto, a formação da heteroestrutura (ZIF-8@NH<sub>2</sub>-MCM-41). Além disso, as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio exibiram informações sobre as intrigantes interações químicas dentro das heteroestruturas, criando uma nova arquitetura porosa. Todas as amostras apresentaram ausência de dados indesejados demonstrando a sua perfeita formação durante a síntese.

Para os testes fotocatalíticos foi observado que a heteroestrutura ZIF-8@NH<sub>2</sub>-MCM-41 atingiu uma taxa de degradação de 55% da ciprofloxacina no final do processo. Havendo a necessidade de obter ZnO proveniente da ZIF-8 que conteve melhor atividade fotocatalítica, degradando 70% do contaminante, por causa da eficiência de adsorção e da presença de sítios ativos de óxido de zinco para que ocorra a reação de oxirredução.

O teste de inidores indicou que as lacunas  $h^+$  foram a principal espécie da heteroestrutura ZnO@MCM-41 que atua na degradação da molécula de ciprofloxacina, além disso, mesmo após 03 ciclos o material apresentou uma boa reprodutibilidade, continuando a degradar o contaminante.

## Agradecimentos

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão-FAPEMA pela concessão da bolsa durante o período de pesquisa.

Ao Programa de Pós-graduação em Materiais, PPGEM- IFMA e Doutorado Associativo UFMA-IFMA e o grupo BIONANOS.

## Referências

Berktaş, I.; Ghafar, A.N.; Fontana, P.; Caputcu, A.; Menciloglu, Y.; Okan, B.S. (2020). Facile synthesis of graphene from waste tire/silica hybrid additives and optimization study for the fabrication of thermally enhanced cement grouts. **Molecules**, 25(4), 886.doi:10.1039/c5py01775k.

Cortés, Laura Munguía; Hermosillo, Isaac Pérez; López, Reyna Ojeda; Schulz, Juan Marcos Esparza; Mendoza, Carlos Felipe; Uribe, Adrián Cervantes; Ortiz, Armando Dominguez. APTES-functionalization of SBA-15 using ethanol or toluene: textural characterization and sorption performance of carbon dioxide. **J. Mex. Chem. Soc.** 2017, 61(4), 273-281.

Cui, Junwei ; Wang ,Le; Han, Yongqin; Liu, Weiguo; Li , Zhenyun; Guo ,Zheng; Hu , Yuansen; Chang, Zheng; Yuan , Qipeng; Wang , Jinshui. ZnO nano-cages derived from ZIF-8 with enhanced anti mycobacterium-tuberculosis activities. **Journal of Alloys and Compounds** 766 (2018) 619-625. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.339>.

Freitas, L.B.D.O.; Bravo, I.J.G.; Macedo W.A.D.A.; De Sousa E.M.B. (2016). Mesoporous silica materials functionalized with folic acid: preparation, characterization and release profile study with methotrexate. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 77(1), 186-204.doi: 10.1007/s10971-015-3844-8.

HUEIFENG, Zhang; Defei, Liu; Ying, Yao; Baoquan, Zhang; Y.S.Lin. Stability of ZIF-8 membranes and crystalline powders in water at room temperature. **Journal of Membrane Science** 485 (2015) 103–111.

Kong, Xiang-ping; Zhang, Bao-Hua; Wang, Juan. Multiple roles of mesoporous silica in safe pesticide application by nanotechnology: A review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 69, n. 24, p.6735-6754, 2021  
Lei, W.; Wang, J.; Wang, F.; Wu, X.; Huang, Y. Metal–organic framework-based materials for electrochemical energy storage. **Advanced Energy Materials**, 9(1), 1800829 (2019).

Liu, Y.; Wang, Q.; Deng, J.; Zhang, W. A liquid metal composite by ZIF-8 encapsulation. **Chemical Communications**, p.1-4.2020.

Mirqasemi, M. S.; Homayoonfal, M.; Rezakazemi, M. Zeolitic imidazolate framework membranes for gas and water purification. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 1–52, 2020.

Payra, S. *et al.* Probing the photo-and electro-catalytic degradation mechanism of methylene blue dye over ZIF-derived ZnO. **Journal of Hazardous Materials**, v. 373, p.377-388, jul. 2019.

Rong, He; Zhihong, Wang; Lei, Tan; Yi, Zhong; Weiming, Li; Da, Xingi; Chaohai, Wei; Youwen, Tang. Design and fabrication of highly ordered ion imprinted SBA-15 and MCM-41 mesoporous organosilicas for efficient removal of Ni<sup>2+</sup> from different properties of wastewaters. **Microporous and Mesoporous Materials** 257(2018) 212-221.

Santos ,Josefa Dina; Mendonça, Jhonatam P.; Campos, Vanessa N. S.;Teixeira Mayara M., Schwanke, Anderson J.; Gusmão ,Katia Bernardo; Cabral, Aluisio A.; Rodrigues, Samuel F.; Paiva, Antônio E. M.; Alcântara, Ana C. S.; Garcia, Marco Aurélio Suller; Rojas ,Alex. Exploring the Potential of ZIF-8@MCM-41-based Heterostructured Material for Battery-Type Electrodes for Supercapatteries. **New Journal of Chemistry** 2024: 11440546, DOI: 10.1039/D4NJ02596B.



63º Congresso Brasileiro de Química  
05 a 08 de novembro de 2024  
Salvador - BA

Santos, Wemerson D.C., Mayara M. Teixeira, Ingrid R. Campos, Roberto B. De Lima, Angeles Mantilla, Josy A. Osajima, Alan S. De Menezes, Danilo Manzani, Alex Rojas, and Ana C.S. Alcântara. "Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin Using Semiconductor Derived from Heterostructured ZIF-8-based Materials." **Microporous and Mesoporous Materials** 359 (2023): 112657.

Yang, L; Qin, X.; Jiang, X.; Gong, M.; Yin, D.; Zhang, Y.; Zhao, B. SERS investigation of ciprofloxacin drug molecules on TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 27, p. 17809–17815, 2015.