



Heteroestruturas de CeO₂/palygorskita como adsorventes eficientes do fármaco ciprofloxacina

Vanessa N.S. Campos¹; Josefa D. P. Santos¹; Rebecca J. Araújo¹; Pedro Lopes²; Marco S. Garcia¹; Alex Rojas³; Cicero W. Bezerra¹; Mayara M. Teixeira¹ e Ana C. S. Alcântara¹.

1 Grupo de Pesquisa em Materiais Híbridos e Bionanocompósitos – Bionanos, Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Química, São Luís - MA, Brasil.

2 Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), Departamento de Química, UFSCar-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 13565-905, Brasil

3 Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais-PPGEM, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Monte Castelo, Avenida Getúlio Vargas, São Luís 65030-005, Brasil

Palavras-Chave: céria; palygorskita; ciprofloxacina; adsorção; heteroestrutura

Introdução

A contaminação de compostos farmacêuticos em ambientes aquáticos é um problema global crescente, com concentrações variando de ng L⁻¹ a µg L⁻¹. Medicamentos amplamente utilizados, como antibióticos, anti-inflamatórios não esteroides, hormônios sintéticos e medicamentos psiquiátricos, são frequentemente encontrados em águas superficiais, residuais e tratadas. Esses contaminantes apresentam riscos biológicos para organismos aquáticos, cujas consequências a longo prazo ainda são pouco compreendidas (Omufere et al., 2022). A ciprofloxacina (CIP), uma fluoroquinolona amplamente utilizada, destaca-se pela persistência ambiental e pelo risco de promover resistência bacteriana. Estudos indicam que a CIP pode causar efeitos genotóxicos e toxicidade crônica em várias espécies aquáticas. Nesse contexto, a adsorção se destaca como uma técnica eficaz de remoção de contaminantes, especialmente para moléculas orgânicas presentes em baixas concentrações. A eficiência dessa técnica depende de fatores como propriedades do adsorvente, tamanho das partículas do poluente, tempo de contato e pH (Pham et al., 2020).

O uso de argilas, como a palygorskita, tem se mostrado promissor na remoção de compostos farmacêuticos. Esse mineral, também conhecido como atapulgita, pertence à classe dos filossilicatos e apresenta alta área superficial, devido à sua estrutura fibrosa e microporosa. Sua capacidade de adsorção pode ser aumentada por meio da modificação com óxidos metálicos, como TiO₂, ZnO e, mais recentemente, óxido de cério (CeO₂) (Bencherif et al., 2021). Por outro lado, o CeO₂ tem atraído grande interesse devido às suas propriedades redox, estabilidade térmica e alta área superficial, sendo aplicado em catálise e adsorção de poluentes. A combinação de palygorskita e CeO₂ resulta em materiais compósitos com potencial catalítico e adsorvente, que podem ser usados em tratamento de água e purificação de gases (Lian et al., 2022).

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar materiais híbridos baseados na impregnação de nanopartículas de CeO₂ na palygorskita. A caracterização desses materiais será realizada por diversas técnicas físico-químicas, e sua eficiência será avaliada na adsorção de ciprofloxacina. A análise cinética será utilizada para entender os mecanismos de adsorção, visando o desenvolvimento de tecnologias mais eficazes para a remediação de águas contaminadas. Esta pesquisa é justificada pela necessidade urgente de soluções sustentáveis para a descontaminação de águas, dado o crescente acúmulo de compostos farmacêuticos no

ambiente aquático e seus impactos ecológicos. O desenvolvimento de novos materiais adsorventes, como o compósito CeO₂/palygorskita, pode oferecer alternativas eficientes e sustentáveis para mitigar esses impactos.

Material e Métodos

Síntese de Óxido de Cério (CeO₂)

O CeO₂ foi sintetizado por método hidrotérmico. Em um recipiente de Teflon (80 mL), 35 mL de água deionizada, 0,868 g de Ce(NO₃)₃·6H₂O e 9,6 g de NaOH foram adicionados e agitados por 1 h. A solução foi transferida para uma autoclave de Teflon (80 mL) e mantida a 180 °C por 24 h. Após resfriamento, a pasta amarelo-clara resultante foi lavada com 15 mL de água deionizada e 15 mL de etanol, centrifugada a 4000 rpm por 5 min, e seca a 60 °C por 12 h.

Síntese de Material Híbrido (CeO₂/Paly)

A síntese do CeO₂ suportado em palygorskita (Paly) foi realizada por impregnação úmida, na proporção 1:1. 0,1302 g de Paly foi disperso em 50 mL de água deionizada por 1 h e gotejado lentamente sobre 50 mL de solução contendo 0,1302 g de CeO₂, mantida sob agitação por 24 h. O material foi centrifugado a 4000 rpm e seco a 60 °C por 12 h.

Caracterização

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) com intervalo de varredura de 2° a 70°, e espectroscopia FTIR foi utilizado KBr no intervalo de 4000 a 500 cm⁻¹. A área de superfície específica e a distribuição do tamanho dos poros foram determinadas pelo método BET, com degaseificação a 100 °C por 4 h. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no equipamento com Philips XL-30 FEG operando com um feixe de elétrons de 5 kV e sonda I de 150 pA. Os espectros de fotoemissão de raios X (XPS) foram adquiridos usando Al K α como fonte de radiação, e os dados foram analisados no software CasaXPS.

Ponto de Carga Zero

O pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado usando solução de KCl 0,1 mol·L⁻¹, variando o pH inicial de 2 a 11. A variação de pH foi medida após 24 h de agitação.

Estudos de Adsorção

Os estudos de adsorção de ciprofloxacina foram realizados em modo de lote a 25 °C, variando pH, concentração inicial e tempo de contato. As amostras foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis a 270 nm. A eficiência de remoção (%) e quantidade adsorvida (qt, mg·g⁻¹) foram calculadas pelas equações apropriadas.

Resultados e Discussão

O material CeO_2/Paly foi sintetizado e caracterizado por diversas técnicas, como DRX FTIR, análise de adsorção/dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de fotoemissão (XPS) e além de estudos de ponto de carga zero (pHPCZ). A caracterização estrutural via difração de raios-X (DRX) (Figura 1 A), demonstrou a preservação das fases individuais de CeO_2 e palygorskita, evidenciando a formação de um híbrido onde o óxido de cério (CeO_2) exibe picos de difração característicos de uma estrutura cúbica (Fm3m), enquanto a palygorskita apresenta uma estrutura ortorrômbica (Pncn) com pequenas impurezas de quartzo. O espectro de FTIR (Figura 1 B) confirmou a presença de grupos funcionais característicos de ambos os materiais, validando a interação vibracional entre eles. O espectro XPS de CeO_2 (Figura 1 C) revelou uma composição superficial analisada com uma função de fundo Tougaard U2 e uma função de forma de linha LF para ajustar picos 3d 5/2 e 3d 3/2. Os picos foram atribuídos a dupletos representando Ce^{4+} (60,1%) e Ce^{3+} (39,8%), indicando uma distribuição predominante de Ce^{4+} na superfície estudada.

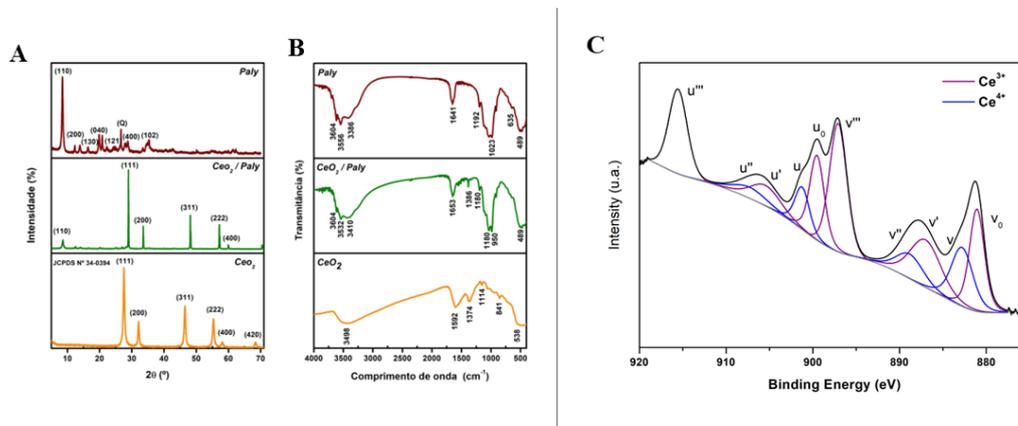


Figura 1 (A) Padrões de DRX para amostras de CeO_2 Paly e CeO_2/Paly , (B) Espectros FTIR dos materiais CeO_2 , Paly e CeO_2/Paly e (C) Espectro XPS para o CeO_2 .

A análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (Figura 2 A), revelou isotermas do tipo IV para CeO_2 e CeO_2/Paly , com um aumento significativo da área superficial específica para o material híbrido (443,3 m^2/g) em comparação ao CeO_2 (91,5 m^2/g) e Paly (306 m^2/g), demonstrando melhorias nas propriedades texturais e adsorção. O comportamento mesoporoso foi destacado, sendo interessante para reações de superfície. O estudo morfológico por MEV (Figura 2 B), indicou que as nanopartículas de CeO_2 agem como aglutinantes para as fibras de palygorskita, modificando a textura do material. Adicionalmente, a análise de pHPCZ (Figura 2 C), mostrou que CeO_2 e CeO_2/Paly têm pHPCZ de 6,11 e 6,13, respectivamente, o que implica em uma carga de superfície negativa quando o pH da solução é maior que esses valores, favorecendo interações eletrostáticas durante a adsorção. Em contrapartida, a palygorskita apresentou um comportamento distinto, com carga superficial permanentemente negativa, o que pode ser atribuído ao seu caráter básico. Essas propriedades indicam que o material híbrido CeO_2/Paly tem potencial aprimorado para aplicações em processos de adsorção e catálise.

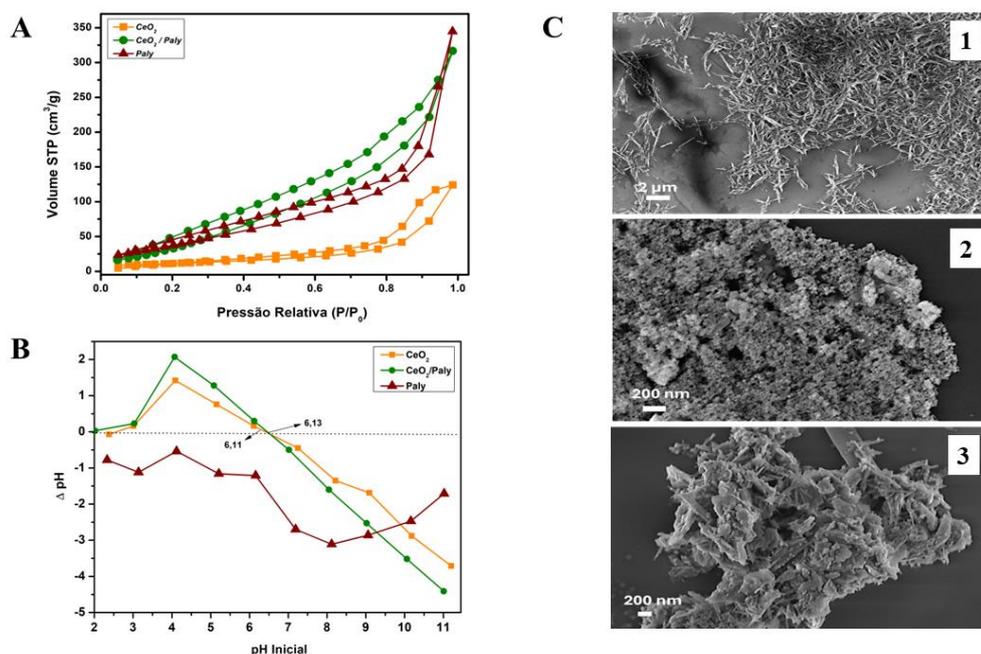


Figura 2 (A) Comportamento de adsorção-dessorção de N_2 , (B) Análise de pH_{PCZ} dos materiais sintetizados e (C) Micrografias MEV de (1) Paly, (2) CeO_2 e (3) $CeO_2/Paly$.

Os experimentos de adsorção foram realizados para avaliar a influência de pH, concentração de ciprofloxacina e tempo de contato nos materiais adsorventes CeO_2 , Paly e $CeO_2/Paly$. O efeito do pH na eficiência de adsorção foi examinado em soluções com valores de pH variados (3, 7 e 9) a uma concentração constante de ciprofloxacina de 10 ppm. Os resultados mostraram que a eficiência de remoção variou com o pH, sendo máxima a pH 7, onde a ciprofloxacina está na sua forma zwitteriônica. A taxa de remoção foi 25% para CeO_2 , 75% para Paly e 94% para $CeO_2/Paly$. A pH 9, as eficiências de remoção foram 54% para Paly e 90% para $CeO_2/Paly$, com uma maior taxa de remoção para CeO_2 devido à interação potencial de $Ce(IV)$. A pH 3, a taxa de remoção foi 22% para CeO_2 , 91% para Paly e 81% para $CeO_2/Paly$, com a ciprofloxacina predominantemente catiônica, mostrando alta eficiência de adsorção para CeO_2 e $CeO_2/Paly$. O material $CeO_2/Paly$ exibiu maior eficiência de remoção a pH 7, indicando seu potencial superior. A influência da concentração de ciprofloxacina na adsorção foi investigada em pH 7, com concentrações variando de 6 a 14 ppm. O material $CeO_2/Paly$ mostrou capacidades de adsorção consistentes e altas taxas de remoção, alcançando aproximadamente 94% de remoção para todas as concentrações. O material híbrido $CeO_2/Paly$ apresentou uma capacidade de adsorção estável e superior em comparação a CeO_2 e Paly sozinhos. Os estudos de tempo de contato revelaram uma rápida adsorção inicial em 15 min, com a capacidade de adsorção aumentando gradualmente até alcançar o equilíbrio em 120 min. O $CeO_2/Paly$ alcançou uma capacidade de adsorção de $9,43 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto CeO_2 e Paly apresentaram capacidades menores de $2,54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e $7,107 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. A eficiência de remoção foi de 94% para $CeO_2/Paly$, 25% para CeO_2 e 71% para Paly, destacando a eficácia superior do material heteroestrutura.

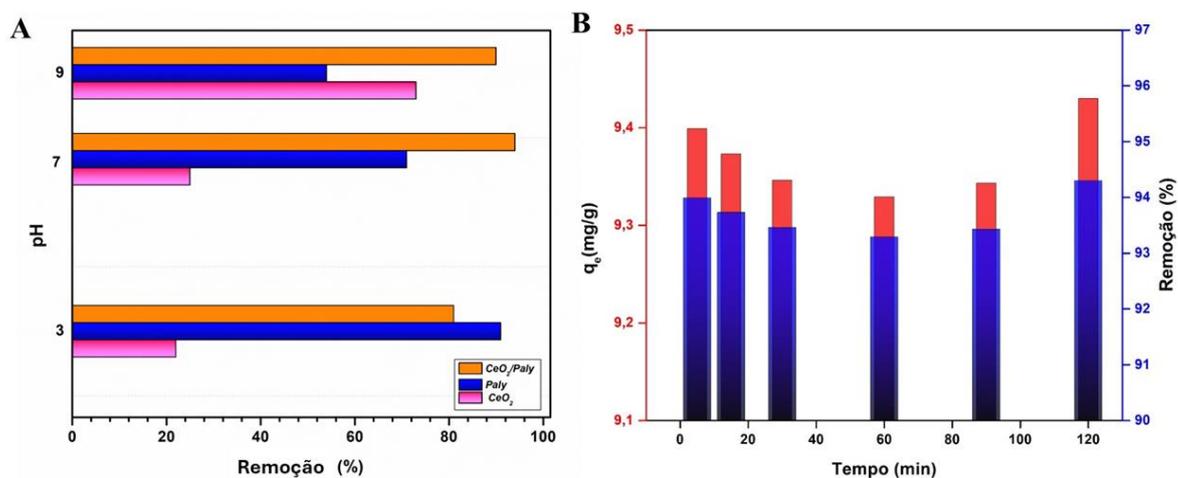


Figura 3 (A) Relação entre pH do adsorbato e taxa de remoção usando CeO₂, Paly e CeO₂/Paly (B) Quantidade adsorvida e taxa de remoção de ciprofloxacina (10 ppm) ao longo do tempo

Conclusões

Este estudo demonstrou a síntese e caracterização de um material híbrido baseado na impregnação úmida de nanopartículas de CeO₂ em argila palygorskita, marcando um avanço significativo na busca por soluções eficazes e sustentáveis para a remoção de contaminantes orgânicos em recursos hídricos. A análise de DRX confirmou que ambas as fases foram preservadas durante a associação das nanopartículas de CeO₂ com a palygorskita. A combinação do semicondutor com o silicato no material CeO₂/Paly resultou em um aumento na área superficial e volume de poros, indicando a formação de uma nova estrutura porosa. Imagens de MEV confirmam a formação de uma nova textura, onde as nanopartículas de CeO₂ atuam como ligantes das fibras de palygorskita. A eficiência de adsorção da ciprofloxacina pelo material CeO₂/Paly em diferentes valores de pH mostrou uma maior eficiência de remoção a pH 7, devido à interação entre as superfícies negativamente carregadas dos adsorventes e a forma zwitteriônica da ciprofloxacina.

Agradecimentos

Agradecemos a CAPES, CNPQ, FAPEMA pela concessão das bolsas dos alunos envolvidos nos projetos.

Referências

- Bencherif, S. D., Gallardo, J. J., Carrillo-berdugo, I., Bahmani, A., & Navas, J. (2021). Synthesis, characterization and photocatalytic performance of calcined zinc-layered double hydroxides. *Nanomaterials*, *11*(11). <https://doi.org/10.3390/nano11113051>
- Lian, J., Liu, P., & Liu, Q. (2022). *Nano-scale minerals in-situ supporting CeO₂ nanoparticles for off-on colorimetric detection of L – penicillamine and Cu²⁺ ion*. 433(March).
- Omufere, L. O., Maseko, B., & Olowoyo, J. O. (2022). Occurrence of antibiotics in wastewater from hospital and convectional wastewater treatment plants and their impact on the effluent receiving rivers: current knowledge between 2010 and 2019. *Environmental Monitoring and*



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

Assessment, 194(4). <https://doi.org/10.1007/s10661-022-09846-4>

Pham, T. D., Vu, T. N., Nguyen, H. L., Le, P. H. P., & Hoang, T. S. (2020). Adsorptive removal of antibiotic ciprofloxacin from aqueous solution using protein-modified nanosilica. *Polymers*, 12(1). <https://doi.org/10.3390/polym12010057>