

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS FOTOATIVOS A BASE DE HIDROXIAPATITA

Jayne S. Martins¹; Mayara M. Teixeira¹; Natanael S. Sousa¹, Ana C. S. Alcantâra¹

1. Universidade Federal do Maranhão, (UFMA)

Palavras-Chave: Fotocatálise, Heteroestruturas, Ciprofloxacina.

Introdução

A revolução industrial trouxe grandes transformações para o mundo com o surgimento de indústrias têxteis para a produção dos mais diversos tecidos, indústria de alimentos, fármacos ou de cosméticos, fornecendo produtos que são essenciais e não podem faltar em nossa casa. Contudo, o avanço industrial trouxe também impactos ao meio ambiente, pois houve um aumento na produção de poluentes de forma geral, que frequentemente acabam nos sistemas de água devido ao descarte inadequado de resíduos, e quando lançados nos rios e lagos podem afetar diretamente a fauna e flora aquáticas.

Os fármacos que englobam medicamentos e produtos farmacêuticos que frequentemente acabam nos sistemas de água devido ao descarte inadequado podem causar diversos problemas ao meio ambiente como intoxicação aos seres vivos, processo de bioacumulação entre outros. A presença destes na água pode levar ao desenvolvimento de bactérias resistentes a antibióticos, isso ocorre porque a exposição constante a traços de antibióticos na água pode selecionar as bactérias mais resistentes, tornando os antibióticos menos eficazes quando usados para tratar infecções humanas (Cheng et al., 2016; Pucarevic et al., 2017; Srikanth et al. 2017).

A remoção eficaz de corantes e fármacos da água é um desafio, pois muitos desses compostos são persistentes no ambiente e podem resistir aos processos convencionais de tratamento de água, tornando difícil a eliminação completa desses poluentes. Já existem materiais que tem sido amplamente usado para remediação hídrica e/ou produção energética como o carvão ativado, mas tem alto custo e instabilidade durante seu reaproveitamento. Por isso, o desenvolvimento de materiais de baixo custo e que apresenta alta eficiência na degradação de poluentes orgânicos vem ganhando espaço nas pesquisas científicas (PV Bakre et al. 2016; Liu et al., 2017; Sánchez et al. 2017; Wang et al. 2017). Um material que vem sendo estudado recentemente é o silicato magadiíta um material lamelar e cristalino, e a busca por suas propriedades ainda vem sendo desenvolvidas no campo científico e também uma melhor compreensão da sua estrutura (Amêndoa et al., 1988; Fernandes Júnior et al., 2021).

A produção de materiais heteroestruturados pode ser uma boa alternativa para uma melhor aplicabilidade da magadiíta relacionada com a remediação ambiental. No trabalho de Fernandes et al., 2021, é desenvolvido um material baseado na montagem de hidróxido duplo em camadas 2D baseado em metais baratos, como Mg, Al e Zn, com o filosilicato magadiíta sintético 2D, e o autor mostrar como desempenho fotocatalítico é melhorado, além da estabilidade e reciclabilidade da heteroestrutura. Mokhtar et al., 2020, criou esferas compósitas que foram obtidas pelo encapsulamento de uma magadiíta polissilicatada lamelar em quitosana, para a remoção de corantes aniônico e catiônicos, foi observado uma maior capacidade de adsorção.

A preocupação com as consequências do alto índice de descartes inadequado no meio ambiente providos de indústrias que vem crescendo no mundo inteiro, tem motivado pesquisas para o desenvolvimento de novos materiais sustentáveis que são produzidos a partir de elementos abundantes na crosta terrestre que possam ser aplicados para remediação ambiental. Dessa forma, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de material heteroestruturado, como é conhecido a interação de materiais inorgânicos obtidos em escala nanométrica, um desses materiais é o silicato lamelar magadiita (Mag) que será combinada com hidroxiapatita (Hap) para aplicações avançadas voltadas para remediação ambiental para desenvolver um material com baixo custo e simples produção.

Material e Métodos

Para a síntese do material, Hap-Ag, utilizou-se a formação *in situ* da Hap considerando uma proporção de 1% da prata. A síntese foi realizada pelo método de precipitação química, onde nitrato de cálcio tetra-hidratado foi adicionado em 50 mL de H₂O e levado para aquecimento até 90 °C. Em outro recipiente contendo fosfato de sódio foram dissolvidos em 100 mL de água Milli-Q e aquecido até 90 °C, após chegar a temperatura desejada foi adicionado as porções de nitrato de prata (AgNO₃); Os valores de pH ajustados para 9,5-10,0 com NH₄OH. Após, iniciou-se o processo de gotejamento da solução precursora de fosfato sobre a solução precursora de cálcio. Após a precipitação, a solução foi mantida a 90 °C com agitação durante 2 h, lavado diversas vezes com água Milli-Q e etanol e seco a temperatura ambiente.

Após analisar as melhores estruturas partiu-se para montar a estrutura Mag/Hap-Ag 1% em uma proporção 10% de magadiita relacionada com o rendimento da síntese da Hap, seguindo o procedimento da Hap, agora o suporte Mag que foi sintetizado com base no trabalho de Fernandes, 2021, foi disperso em 50 mL de H₂O por ultrassom e em seguida, foi adicionado 10 mmol de nitrato de cálcio tetra-hidratado a prata e após gotejou-se o fosfato de sódio. O precipitado obtido foi lavado e seco a temperatura ambiente.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos a partir dos materiais em pó por meio de um difratômetro de marca Bruker modelo D8-ADVANCE, equipado com fonte de cobre, raios-X gerados por um ânodo de Cu (K α), trabalhando a 40 kV e corrente de 40mA. As análises foram obtidas em um intervalo de ângulo variando de 4° a 80° (2 θ). Para analisar os grupos presentes na superfície da Mag, da Hap e dos híbridos foram identificados pela espectroscopia na região do infravermelho, utilizando-se um espectrômetro de FTIR, modelo IR-Prestige-21 (Shimadzu). Os espectros foram obtidos empregando-se dispersões diluídas das amostras em pastilhas de KBr (~ 2% m/m), no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, número de varreduras igual a 40 e resolução de 4 cm⁻¹ o sinal obtido a partir de KBr puro foi retirado como branco.

Para analisarmos a atividade fotocatalítica dos poluentes em questão utilizou-se um reator de 130 mL sob agitação constante à temperatura ambiente (25°C \pm 0,5°C). Além disso, uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W sem bulbo foi usada como fonte de radiação ultravioleta com uma distância de 15 cm do reator emitindo uma radiação de 354 nm. Para cada experimento, 50 mL da solução de ciprofloxacina (10 mg.L⁻¹) na presença de 30 e 40 mg do fotocatalizador. Inicialmente, o processo de adsorção mantido no escuro durou 60 min, para atingir um ponto de equilíbrio, após incidiu-se a luz durante 90 min. Nesse período retirou-se alíquotas de 2,0 mL em diferentes intervalos de tempo pré-determinadas, centrifugadas a 4000 rpm durante 10 min usando centrífuga. Em seguida foi analisado o sobrenadante em um

espectrofotômetro UV-vis, no comprimento de onda de 274 nm, como uma forma de acompanhar o processo de degradação do poluente.

Resultados e Discussão

Os materiais foram analisados inicialmente por difração de raio X (DRX) para observação das estruturas cristalinas da hidroxiapatita, magadiíta e da formação da heteroestrutura Mag/Hap. O silicato alcalino lamelar hidratado, magadiíta (Fig. 1a), apresentou planos de reflexão característicos de estrutura de acordo com arquivo JCPDS n° 42-1350. Segundo Marler et al. (2023) sua estrutura consiste em camadas densas de silicato sem vista de microcanais. A região intercamada da estrutura tem espaços vagos em forma de octaedros $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})]$ interconectados. A intensidade dos planos de difração (001) e (002), indicam a formação do silicato, além de uma boa cristalinidade que pode ser observado pelos picos com alta intensidade. Observa-se também reflexões de alta intensidade para a Hap pura, os picos correspondentes (002), (211), (300), (310), (222), (213) estão de acordo com os resultados da ficha padrão de referência ICDD n° 09-0432. Segundo, Silva et al. (2019), a Hap é constituída de aglomerados tetraédricos $[\text{PO}_4]$ dispostos em uma estrutura cristalina hexagonal com um grupo espacial $\text{P6}_3/m$.

Para complementar a análise estrutural dos materiais em questão, realizou-se também análises por espectroscopia de infravermelho com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} os quais são destacados na Figura 1b. No espectro referente a Mag é possível observar uma forte banda em 3454 cm^{-1} representa ao grupo O-H na superfície da estrutura e uma pequena banda por volta de 3660 cm^{-1} está relacionada com as ligações Si-OH, já em 1300 e 950 cm^{-1} atribuídas ao alongamento assimétrico das ligações Si-O-Si e ao estiramento simétrico Si-O⁻, respectivamente. (MOURA, 2009; NUNES et al., 2011). Para a estrutura da Hap, pode-se afirmar que os modos vibracionais associados a H_2O estão em 1637 cm^{-1} e na região $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$, enquanto que as bandas típicas da estrutura podem ser identificadas como do $[\text{PO}_4]$ em $473, 564, 604, 963\text{ cm}^{-1}$ e $1033, 1065\text{ cm}^{-1}$. Em 863 cm^{-1} bandas muito fracas aparecem e estão associadas ao CO_3^{2-} . Para comprovar a formação da heteroestrutura analisou características principais de ambos os materiais.

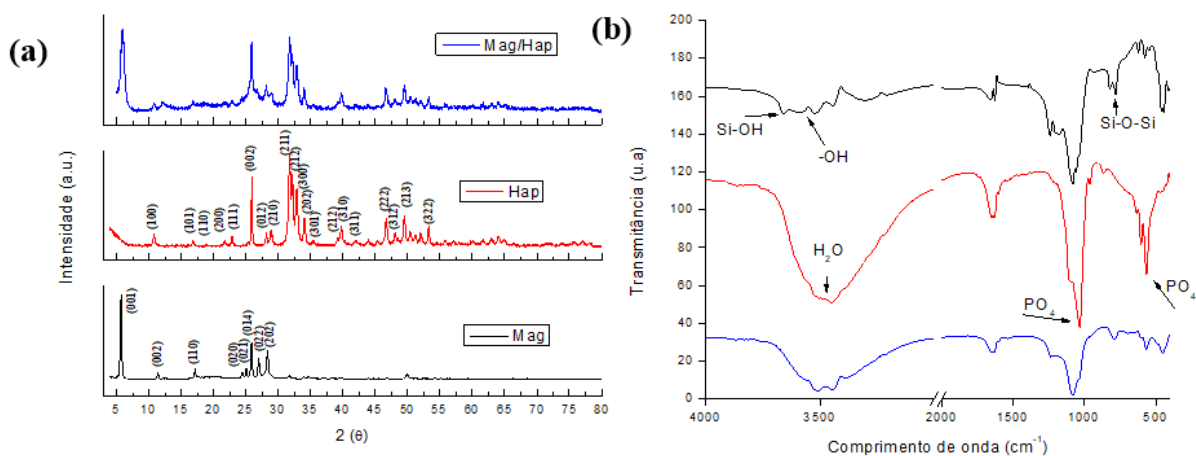


Figura 1 – (a): Padrões de DRX para: (—) Mag, (—) Hap, (—) Mag/Hap (—). (b) padrões de FTIR.

Após a formação da heteroestrutura Mag/Hap, foi realizada uma modificação na Hap com 1% de Ag para aprimorar as propriedades fotocatalíticas deste material, pois segundo trabalho já disposto na literatura por Sebastiammal et al. (2022), a hidroxiapatita consegue comportar diferentes dopagens por cátions, incluindo Ag, Sr^{2+} , Zn^{2+} na rede de sua estrutura. O equilíbrio de adsorção da Hap-Ag 1% foi analisado após um período de 60 min no escuro, e observou-se que não houve adsorção (Fig. 2a). Após as mesmas serem ativadas por uma luz ultravioleta (UV), é possível observar que o material apresentou uma eficiência para a degradação do antibiótico, cerca de 67%. Também foi realizado um estudo de fotólise, onde coloca-se apenas o contaminante em contato com a luz UV e houve uma degradação de aproximadamente 30% do fármaco no mesmo intervalo de tempo das análises anteriores. Assim, com o intuito de usar menor quantidade de prata optou-se em trabalhar com a dopagem de 1% e para aprimorar o processo de adsorção deste material, usou-se um silicato lamelar magadiita como suporte.

A Fig. 2a mostra que houve uma melhora no processo de adsorção para 30mg da heteroestrutura Mag/Hap-Ag1%. Então foi feito um estudo de otimização dos parâmetros de degradação através da variação da concentração da heteroestrutura, sendo considerado uma variação de 40 mg e 30 mg de catalisador para 50 mL de solução de ciprofloxacina 10 ppm. Pode-se observar uma melhora em relação a propriedade de adsorção após os 60 min de ensaio. Pode-se concluir que com o aumento da concentração do material existe uma melhora no processo de adsorção e fotocatalise do antibiótico.

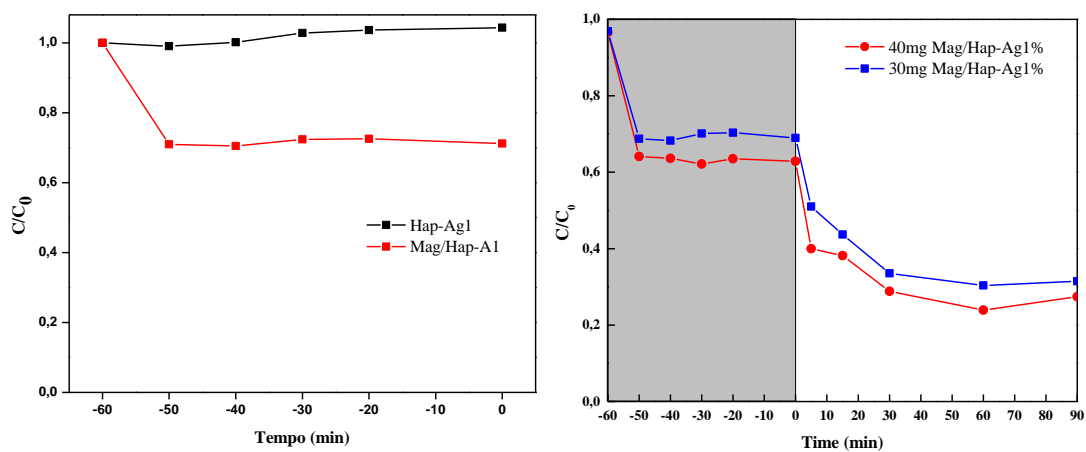


Figura 2 - (a) Comportamento fotocatalítico da amostra Hap-Ag 1% para a degradação da ciprofloxacina e (b) estudo de concentração da heteroestrutura Mag/Hap-Ag 1%.

Conclusões

O presente trabalho traz heteroestruturas bem sintetizadas, isso pode ser confirmado através de uma boa formação cristalina pelos difratogramas de DRX, além das bandas características que afirmam as ligações predominantes de cada material. Assim, o método de coprecipitação *in situ* foi eficiente para a obtenção da heteroestrutura. Além disso, a heteroestrutura Mag/Hap-Ag 1% mostrou-se ser promissora para a remoção de ciprofloxacina em meios aquáticos, pois em apenas 90 min removeu 70% do poluente. Assim, futuros estudos

serão realizados com o objetivo de otimizar os parâmetros necessários para melhorar a atividade fotocatalítica do material em questão.

Agradecimentos

Agradeço a UFMA e as agências de fomento CAPES, CNPQ e FAPEMA.

Referências

- Amêndoa, GG; Harris, R.K.; Franklin, KR Uma consideração estrutural de canemita, octosilicato, magadiíta e queniana. **J. Mater. Química**. 7 (4) , 681687, 1997.
- Bakre, P.V., Volvoikar, P.S., Vernekar, A.A., Tilve, S.G. Influence of acid chain length on the properties of TiO₂ prepared by sol-gel method and LC-MS studies of methylene blue photodegradation. **J. Interface Colóide Sci.**, 474, 2016.
- Brandt, A.; Schwieger, W.; Bergk, K.-H. Desenvolvimento de uma Estrutura Modelo para Hidratos de Folha de Silicato Ilerita, Magadiíta e Queniana. *Cristal. Res. Tecnologia*, 23 (9), 1201-1203, 1988.
- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., & Liu, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review. **Chemical Engineering Journal**, 284, 582-598, 2016.
- Fernandes Júnior, A. J. S.; Sodr , W. C.; Soares, B. E. C. F.; Bezerra, C. W. B.; Rojas, A.; Perez Carvajal, J.; Alc ntara, A. C. S. In situ assembling of layered double hydroxide to magadiite layered silicate with enhanced photocatalytic and recycling performance. **Applied Surface Science**, v. 569, 2021.
- Liu, F., R.; Wang, Y.; Wang, L.; Abdiryim, T.. Photodegradation of methylene blue by photocatalyst of D-A-D type polymer/functionalized multi-walled carbon nanotubes composite under visiblelight irradiation. **Quimosfera**, 168, 2017.
- Marler, B.; Krysiak Y.; Grosskreuz I.; Gies H.; Kolb U. The crystal structure of mineral magadiite, Na₂Si₁₄O₂₈(OH)₂·8H₂O. **American Mineralogist**, 107 (11), 2101-2110. <https://doi-org.ez14.periodicos.capes.gov.br/10.2138/am-2022-8156>, 2022.
- Mokhtar, A., Abdelkrim, S., Djelad, A., ...Sassi, M., Bengueddach, A. Adsorption behavior of cationic and anionic dyes on magadiite-chitosan composite beads. **Carbohydrate Polymers**, 229, 115399, 2020.
- MOURA, A. O.; PRADO, A.G.S. Effects of termal dehydrations and rehydration on Namagadiite structure. **Journal of colloid and Interface Science**. V. 330, p. 392-398, 2001.
- NUNES, A.R.; MOURA, A.O.; PRADO, A.G.S. Calorimetric aspects of adsorption of pesticides 2,4-D, diuron and atrazine on a magadiite surface. **J. Therm. Anal. Calorim.** V. 106, p. 445-452, 2011.
- PUCAREVIC, M.; STOJIC, N.; KUZMANOVSKI, I. Removal of pesticides from water using zeolites. **Kuwait Journal of Science**, v. 44, n. 1, 2017.
- Rocha, R. L. P., Honorio, L. M. C., Bezerra, R. D. D. S., Trigueiro, P., Duarte, T. M., Fonseca, M. G., ... & Osajima, J. A. Light-activated hydroxyapatite photocatalysts: new environmentally-friendly materials to mitigate pollutants. **Minerals**, 12(5), 525, 2022.
- Sánchez-Cantú, M.; Hernández-Torres, M.E.; Castillo-Navarro, A.; CadenaTorres, E.; Rubio-Rosas, E.; Gracia-Jiménez, J.M.; Tzompantzi F. Evaluation of hydrotalcite-like compounds with distinct interlaminar anions as catalyst precursors in methylene blue photodegradation, **Appl Clay Sci.**, 135, 2017.



Shi, C.; Jianyong G.; Ming W.; Jingke F.; Dalin W.; Yingchun Z. Ultra-trace silver-doped hydroxyapatite with non-cytotoxicity and effective antibacterial activity. **Materials Science and Engineering: C**. V. 55, pag. 497-505. 2015.

Silva, J. S.; Machado, T. R.; Martins, T. A.; Foggi, C. C.; Macedo, N. G.; Beltrán-Mir, H.; Cordondilho, E.; Andrés, J.; Longo, E. α -AgVO₃ Decorado por Hidroxiapatita (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂): Ajustando suas Emissões de Fotoluminescência e Atividade Bactericida. **Inorganic Chemistry**, v. 58 (9), 5900-5913, 2019.

Srikanth, B., Goutham, R., Narayan, R. B., Ramprasath, A., Gopinath, K. P., & Sankaranarayanan, A. R. Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. **Journal of environmental management**, 200, 60-78, 2017.

Wang, L.; Gu, H.; He, J.; Zhao, T.; Zhang, X.; Xiao, C. Scale synthesized cubic NaNbO nanoparticles with recoverable adsorption and photodegradation for prompt removal of methylene blue, **Journal of Alloys and Compounds**. 695 2017.