



ADSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO OFLOXACINO EM SISTEMA DINÂMICO DE LEITO FIXO EMPREGANDO A ARGILA VERDE-LODO COMO ADSORVENTE ALTERNATIVO

Caio H. de O. Costa, Raissa Antonelli, Meuris G. C. da Silva, Melissa G. A. Vieira

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Av. Albert Einstein, 500, 13083-852, Campinas, Brasil

1. Resumo

O presente projeto de iniciação científica visou investigar a remoção do antibiótico ofloxacino, utilizando o método de adsorção empregando a argila Verde-lodo como adsorvente não convencional e de baixo custo. Os ensaios foram efetuados em sistema dinâmico de leito fixo, seguido de modelagem matemática ajustada aos dados das curvas de ruptura. Ademais, argila pré e pós processo adsorativo foi caracterizada com a finalidade de identificar possíveis mudanças no material argiloso após a adsorção do fármaco.

2. Introdução

Fármacos, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), são substâncias químicas ativas com finalidades medicinais, sendo que os antibióticos correspondem à maior categoria de fármacos utilizados na medicina humana e veterinária. Dentre os mais utilizados contra atividade bacteriana tem-se o antibiótico ofloxacino, muito utilizado no tratamento de infecções do trato urinário e respiratório em humanos e animais (GOYNE, et al. 2004).

Os compostos farmacêuticos relacionados às atividades humanas no meio ambiente foram reconhecidos como contaminantes emergentes (DAUGHTON; TERNES, 1999). Com isso, antibióticos vêm sendo detectados em matrizes ambientais e biológicas em concentrações baixas, na ordem de ng.L^{-1} , mas potencialmente capazes de causar efeitos adversos ecológicos e sobre a saúde humana, além de exercer possível influência na propagação da resistência de microrganismos aos agentes antibióticos (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

Nesse intuito, o processo de adsorção é considerado uma alternativa promissora no tratamento de efluentes (ALI, et al. 2012; JEDLI, et al. 2018). Com isso, surgem as argilas, que são vistas como adsorventes alternativos em potencial, já que são de baixo custo, possuem elevada área superficial e são abundantes na natureza (LOFRANO, 2012).

Diante do exposto, a pesquisa tem como objetivo avaliar a adsorção do antibiótico ofloxacino pela argila Verde-lodo Calcinada em sistema contínuo de leito fixo, avaliando-se o efeito da vazão e concentração inicial de adsorbato, e modelagem das curvas de ruptura da coluna, além de efetuar a caracterização do material adsorvente antes e depois ao processo de adsorção, através de análises termogravimétricas, de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e do potencial de carga zero.

3. Materiais e Metodologia

3.1. Materiais

A argila bentonítica Verde-lodo empregada neste estudo foi fornecida na forma bruta pela empresa Dolomil Industrial LTDA (Boa Vista/PB). O adsorvente foi moído e classificado por peneiramento em peneiras Tyler (Granutest, Brasil) para obtenção de diâmetro médio de partícula de 0,855 mm. Em seguida, a argila foi submetida à calcinação em mufla a 500 °C por um período de 24 horas.



A solução sintética do antibiótico ofloxacino, fornecido pela empresa EMS Farmacêutica (Campinas\SP), foi preparada utilizando água ultrapura de osmose reversa (modelo OS20LXE, Gehaka, Brasil) e a concentração residual do antibiótico foi determinada por espectrofotometria UV-Visível (modelo Mini 1240, Shimadzu).

3.2. Ensaio em sistema contínuo

Nos ensaios em sistema dinâmico de leito fixo do antibiótico ofloxacino, a argila foi empacotada em uma coluna de vidro (7 cm de altura e 0,7 cm de diâmetro), na qual uma bomba peristáltica promoveu o fluxo ascendente de solução de antibiótico através da coluna até que um estado próximo ao de saturação do material adsorvente fosse atingido. As amostras foram coletadas na saída do leito periodicamente por um coletor de frações programável. Com isso, pode-se avaliar a influência da vazão no processo adsorvivo. Para isso, foram avaliadas as vazões de 1,0; 0,7 e 0,4 mL/min. Os experimentos foram realizados com concentração inicial do antibiótico de 1,0 mmol/L. Além disso, o efeito da concentração inicial de ofloxacino também foi investigado, nesse caso foram testadas soluções de 1,0; 0,6; 0,2 e 0,05 mmol/L. Dessa maneira, com os dados experimentais foi determinado os parâmetros que descrevem as curvas de ruptura tais como a quantidade total removida até o ponto de exaustão (q_t) (Eq. 1), quantidade útil removida até o ponto de ruptura (q_u) (E. 2), a porcentagem de remoção total obtida até o ponto de exaustão ($\%R_t$) (Eq. 3), a porcentagem de remoção útil obtida até o ponto de ruptura ($\%R_u$) (Eq. 4) e o comprimento da zona de transferência de massa (Eq. 5), com a finalidade de analisar a influência da vazão e da concentração.

$$q_t = \frac{C_o \cdot Q}{m} \cdot \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) \cdot dt \quad (1) \quad q_u = \frac{C_o \cdot Q}{m} \cdot \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) \cdot dt \quad (2) \quad R_t = \left(\frac{q_t \cdot m}{C_o \cdot Q \cdot t_e}\right) \cdot 100 \quad (3)$$

$$\%R_u = \left(\frac{q_u \cdot m}{C_o \cdot Q \cdot t_r}\right) \cdot 100 \quad (4) \quad h_{ZTM} = \left(1 - \frac{q_u}{q_t}\right) \cdot H_L \quad (5)$$

Sendo, C_o a concentração inicial de soluto na alimentação do leito (mmol/L); C a concentração de soluto na saída do leito no instante t (mmol/L); m a massa de adsorvente na coluna (g); Q a vazão do sistema (mL/min); t_r o tempo de ruptura do leito obtido experimentalmente (min); t_e o tempo de exaustão do leito obtido experimentalmente (min) e H_L a altura do leito (cm).

3.3. Modelagem matemática

Os modelos matemáticos de Thomas (1944) (Eq. 6), de Yoon e Nelson (1984) (Eq. 7), de Clark (1987) (Eq. 8 e 9) e de Yan et al. (2001) (Eq. 10) foram empregados descrever as curvas de ruptura do processo de adsorção. A avaliação do ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais foi realizada através do coeficiente de correlação linear (R^2) (Eq. 11) e do critério de Akaike corrigido (AICc) (Eq. 12). Dessa maneira, o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o modelo com menor valor de AICc (BONATE, 2011) e o valor de R^2 mais próximo de 1.

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{K_{TH} \cdot q_{TH} \cdot m}{Q} - K_{TH} \cdot C_o \cdot t\right)}} \quad (6) \quad \frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{[K_{YN}(t^* - t)]}} \quad (7) \quad \frac{C}{C_o} = \frac{1}{(1 + A_c \cdot e^{-rt})^{\frac{1}{n-1}}} \quad (8)$$

$$r = \frac{kc \cdot v}{G_s} \cdot (n - 1) \quad (9) \quad \frac{C}{C_o} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_o \cdot Q}{q_y \cdot m} \cdot t\right)^{A_y}} \quad (10)$$

Em que K_{TH} é a constante de taxa de adsorção de Thomas (L/mmol.min), q_{TH} é a capacidade máxima de adsorção estimada (mmol/g), K_{YN} é a constante da taxa de adsorção do modelo Yoon-Nelson (min^{-1}), t^* é o tempo necessário para remoção de 50% de OFL (min), A_c é a constante do modelo de Clark, r é um parâmetro do modelo de Clark (min^{-1}), kc é o coeficiente de transferência de massa (min^{-1}), n é o expoente da isoterma de Freundlich, G_s é o fluxo do leito fixo (cm/min), v é a velocidade da superfície no leito fixo (cm/min), A_y é a constante do modelo de Yan et al. e q_y é a capacidade de adsorção máxima estimada (mmol/g).



$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (11) \quad AICc = N \cdot \ln \left[\frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{N} \right] + 2p + \frac{2p(p+1)}{N-p-1} \quad (12)$$

Em que N é o número de experimentos, Y_i é o valor observado experimentalmente, \hat{Y}_i é o valor predito pelo modelo, \bar{Y} é a média dos valores observados e p é o número de parâmetros do modelo + 1 (variância).

3.4. Caracterização do adsorvente

A caracterização do material argiloso adsorvente antes e após a adsorção do antibiótico ofloxacino é uma etapa importante de forma a conhecer as propriedades do adsorvente e verificar eventuais mudanças que o processo de adsorção pode acarretar na estrutura do sólido. Com isso, foram feitos alguns testes como a determinação de grupos funcionais através da técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) (Nicolet 6700), a estabilidade térmica da argila Verde-lodo calcinada foi avaliada por análises termogravimétricas (TG) e por fim, foi analisado o pH em que a carga superficial do material adsorvente é nulo (pHZPC), utilizando o equipamento Zeta Analyser (Anton Paar, Áustria).

4. Resultados e Discussão

4.1. Ensaio em sistema contínuo

Os ensaios da avaliação da influência da vazão (Figura 1 (a)) demonstraram que a menor vazão (0,4 mL/min) foi a condição que atingiu o maior nível de remoção dentre as demais condições avaliadas, apresentando uma taxa de remoção útil de 93,06 % (Tabela 1). Além disso, foi observada na curva de ruptura mais de uma etapa de exaustão, sugerindo recuperação da capacidade adsorptiva da argila devido à formação de multicamadas, como já reportado na literatura (MESQUITA, 2018).

A vazão de 0,4 mL/min foi selecionada para os ensaios da avaliação de influência de concentração inicial (Figura 1 (b)), sendo a menor concentração (0,05 mmol/L) a condição que atingiu o maior nível de remoção, apresentando uma taxa de remoção útil de 99,29% (Tabela 2). Diante do exposto, o fato de o sistema ter removido praticamente 100% do antibiótico sugere que a argila é promissora para estudos envolvendo concentrações ainda mais baixas, relatadas no ambiente (cerca de ng/L).

Figura 1: (a) Curvas de ruptura para o estudo fluidodinâmico da adsorção de ofloxacino em argila Verde-lodo. (b) Curvas de ruptura para a avaliação da concentração inicial de ofloxacino em argila Verde-lodo.

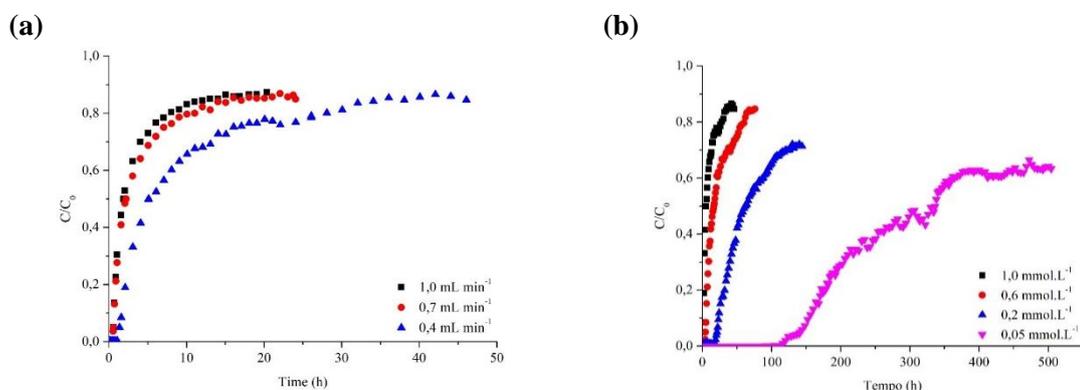




Tabela 1 - Parâmetros de eficiência da argila VLC na remoção de OFL no estudo fluidodinâmico com concentração inicial fixa de 1 mmol/L.

Vazão (mL/min)	h_{ZPC} (cm)	q_u (mmol/g)	q_t (mmol/g)	%R _c	%R _u
1,0	6,13	0,012	0,094	30,86	91,47
0,7	6,27	0,008	0,079	30,17	88,90
0,4	6,25	0,012	0,111	32,67	93,06

Tabela 2 - Parâmetros de eficiência da argila VLC na remoção de OFL na avaliação da concentração inicial com vazão fixa em 0,4 mL/min.

Vazão (mL/min)	h_{ZPC} (cm)	q_u (mmol/g)	q_t (mmol/g)	%R _c	%R _u
0,05	3,66	0,070	0,147	73,72	99,29
0,2	5,06	0,042	0,152	56,67	98,45
0,6	5,87	0,026	0,164	39,91	97,28
1,0	6,25	0,012	0,111	32,67	93,06

4.2. Modelagem matemática

Analisando os dados calculados, verificou-se que o modelo de Yan foi o modelo que melhor se ajustou com os dados experimentais, com valores de coeficiente de correlação linear muito próximos de 1 ($R^2 > 0,97$) e baixos valores do critério de Akaike corrigido (AICc), uma vez que este modelo prevê a saturação de adsorção nas relações C/C_0 inferiores a 1 enquanto nos modelos de Thomas, Yoon e Nelson e Clark, a razão C/C_0 tende a 1 quando o tempo tende ao infinito.

4.3. Caracterização do adsorvente

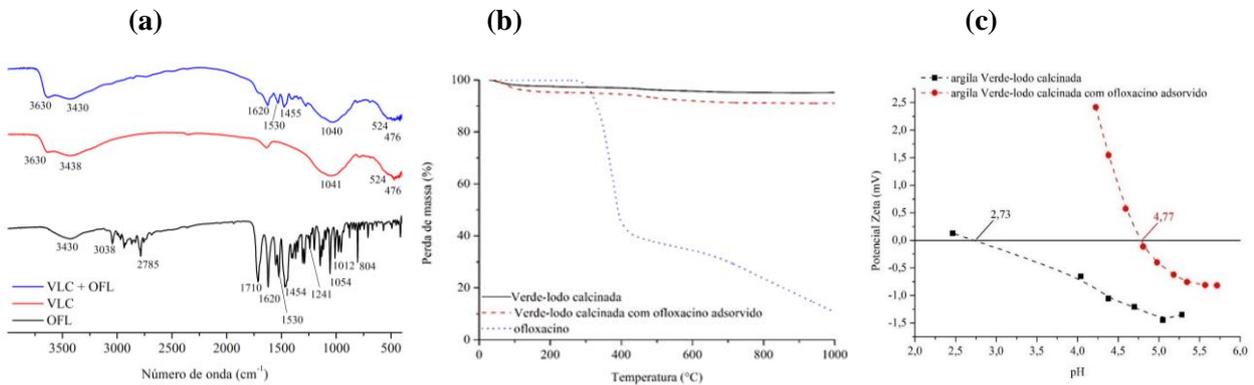
A análise de Espectroscopia de Infravermelho (Figura 2 (a)) forneceu informações sobre as ligações químicas, identificação de grupos funcionais e de possíveis modificações químicas. Nesse sentido, observou-se que o espectro da argila com o antibiótico é semelhante ao da argila sem contaminantes, diferindo em alguns picos que são característicos de grupos funcionais do ofloxacino. Portanto, verifica-se a adsorção do fármaco pela argila. Ademais, o desaparecimento de alguns picos do fármaco na amostra da argila com o ofloxacino e a similaridade com o espectro da argila podem ser indicativos de alteração da estrutura da argila com formação de ligações de natureza química, indicando um processo de quimissorção.

Na avaliação da estabilidade térmica da argila (Figura 2 (b)), constata-se que a maior perda corresponde à degradação do fármaco, condizente com a sua temperatura de decomposição. Desse modo, a argila contaminada apresentou maior perda de massa (10,13%) do que argila não contaminada (4,82%). Essa perda foi identificada na região de degradação do fármaco, ou seja, devido à presença de ofloxacino na amostra.

Por fim, a análise do pH do ponto de carga zero (Figura 2 (c)) observou-se que a argila Verde-lodo calcinada possui um pH_{ZPC} em torno de 2,7, indicando que para valores de pH muito ácidos a argila possui em sua superfície potenciais positivos, sendo favorável a adsorção de moléculas com cargas negativas. Em relação à curva obtida para a argila contaminada, verifica-se o ponto de carga zero (pH_{ZPC}) em torno de 4,8. Dessa maneira, para valores de pH superiores a 4,8, a argila contaminada possui em sua superfície cargas negativas. Esse resultado exerce influência direta na capacidade de remoção de cátions ou ânions, preferencialmente. Com isso, pode-se inferir a influência na carga superficial da argila pelo fármaco.



Figura 2: (a) Análise FTIR do Ofloxacino (OFL) e da argila Verde-lodo antes (VLC) e após a adsorção de Ofloxacino (VLC+OFL). (b) Análise termogravimétrica da argila Verde-lodo. (c) Análise pH do ponto de carga zero da argila Verde-lodo antes e após a adsorção de OFL.



5. Conclusão

A curva de ruptura com vazão de 0,4 mL/min e concentração de 0,05 mmol/L forneceu os melhores parâmetros de remoção do fármaco. Além disso, conforme modelagem matemática o modelo de Yan et al. (2001) foi o que melhor representou os dados experimentais. Em relação à caracterização da argila antes e depois do processo adsorptivo, os resultados indicam que o fármaco foi adsorvido na superfície da argila, comprovado pela análise de FT-IR. A TGA comprovou a estabilidade térmica da argila e a presença do antibiótico devido à perda de massa expressiva na faixa de temperatura de degradação do ofloxacino. O pH de carga zero revelou a mudança de carga na superfície da argila, apresentando um valor de pH_{ZPC} maior após o processo de adsorção. Assim, a utilização de argila Verde-lodo calcinada no processo de remoção do fármaco ofloxacino mostrou-se uma alternativa possivelmente viável e eficaz.

6. Referências

- ALI, I., ASIM, M., KHAN, T.A., "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater." *Journal of Environmental Management*, v. 113, p. 170-183, 2012.
- ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Denominação Comum brasileira (DCB) - RDC nº 84/2002. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/dcb/conceitos-e-definicoes>>. Acessado em: 06 de agosto.
- AQUINO, S.F., BRANDT, E.M.F., CHERNICHARO, C.A.L., "Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura". *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.
- BONATE, P. L. *Pharmacokinetic and Pharmacodynamic Modeling and Simulation*. Springer. 2nd Edition. 2011.
- CLARK, R. M. Evaluating the Cost and Performance of Field-Scale Granular Activated Carbon Systems. *Environmental Science & Technology*, n.21, pp. 573–580, 1987.
- DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, v.107, p.907-938, 1999.
- GOYNE, KEITH W., CHOROVER, JON, KUBICKI, JAMES D., ZIMMERMAN, ANDREW R., BRANTLEY, SUSAN. Sorption of the antibiotic ofloxacin to mesoporous and nonporous alumina and sílica. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.283, p. 160-170, 2004.
- JEDLI, H., BRAHMI, J., HEDFI, H., MBAREK, M., BOUZGARROU, S., SLIMI, K., "Adsorption kinetics and thermodynamics properties of Supercritical CO₂inactivated clay." *Journal of Molecular Liquids*, v. 256, p. 395-407, 2018.
- LOFRANO, G. *Emerging compounds removal from wastewater: Natural and Solar Based Treatments*. Dordrecht: Springer, 2012.
- MESQUITA, P. DA L., SOUZA, C. R., SANTOS, N.T.G., ROCHA, S.D.F. Fixed-bed study for bone char adsorptive removal of refractory organics from electrodialysis concentrate produced by petroleum refinery, *Environ. Technol. (United Kingdom)*. 39 (2018) 1544– 1556.
- YAN, G., VIRARAGHAVAN, T., CHEN, M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. *Adsorption Science & Technology*, n. 19, pp. 25–43, 2001.
- YOON, Y. H., NELSON, J. H. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. *American Industrial Hygiene Association*, n. 45, pp. 509–516, 1984.