



ADSORÇÃO DE OFLOXACINO EM MEIOS AQUOSOS ATRAVÉS DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS E SINTETIZADOS VIA ROTA VERDE

Palavras-Chave: Antibiótico; Adsorção; Nanotubos de carbono

Autoras:

Ana Beatriz de Oliveira Lin, FEQ - UNICAMP

MSc. Mariana Gomes Oliveira, (Coorientadora), FEQ - UNICAMP

Prof^a. Dr^a. Melissa Gurgel Adeodato Vieira, (Orientadora), FEQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Nas últimas décadas, houve um aumento da poluição do meio aquoso, por conta da ampliação do uso de produtos farmacêuticos, seus descartes indevidos e ineficiência da remoção deste tipo de contaminante nas estações de tratamento. Isso tem ocasionado a bioacumulação desses contaminantes orgânicos nos organismos, trazendo prejuízos para os seres humanos e meio ambiente (NATARAJAN et al., 2022). O ofloxacino é um antibiótico do grupo fluoroquinolona comumente utilizado no tratamento de doenças bacterianas. Os antibióticos são medicamentos residuais que não são completamente metabolizados pelo corpo humano e acabam sendo eliminados pelo organismo e atingindo os recursos hídricos, devido ao tratamento ineficaz das estações (DENG et al., 2022). Neste contexto, pesquisas têm sido feitas para remover efetivamente esses fármacos nas estações de tratamento usando métodos simples, confiáveis, econômicos e eficientes (NATARAJAN et al., 2022).

A adsorção é um método de alta eficiência, em que há a remoção seletiva dos poluentes de uma solução aquosa que ficam retidos em uma superfície sólida de uma substância, sendo um método de baixo custo e simples operação, se comparado com os demais métodos como nanofiltração, processos oxidativos avançados, entre outros (AWAD et al., 2020). O método é associado à aplicação de nanomateriais, como os nanotubos de carbono (NTCs) que são estudados para a remoção de componentes orgânicos (YU et al., 2014), por serem materiais estáveis e com propriedades morfológicas que o tornam um bom adsorvente de compostos tóxicos. Os NTCs podem ser funcionalizados, agregando diferentes funcionalidades à superfície do nanomaterial, mas esse procedimento pode utilizar reagentes prejudiciais ao ambiente (DUARTE et al., 2022). Assim, a síntese verde que deposita partículas metálicas de sais de ferro na superfície do NTCs usando biomassa residual como agente redutor é uma forma mais sustentável desse processo (DIEL et al., 2021).

METODOLOGIA:

1.1 Adsorvente

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (MWCNT-OH/COOH) foram adquiridos na empresa Nano View de Minas Gerais/Brasil, com grau de pureza >95%.

1.1.2 Adsorbato

O ofloxacino foi fornecido pela empresa EMS de Campinas-SP/Brasil, com grau de pureza >99%, fabricado por Zhejiang East Asia, Lote: C-001-1803004-1. Soluções com diversas concentrações serão preparadas utilizando água deionizada.

1.2 Síntese Verde

Para a síntese verde, os nanotubos de carbono de parede múltipla foram sintetizados por impregnação com nanopartículas de sal de ferro e biomassa vegetal, baseado na literatura (DIEL et al., 2021; GALAN et al., 2018; WANG et al., 2014). Para realizar a extração de biomassa das folhas de eucalipto, 30 g de biomassa foram misturadas a 500 mL de água ultrapura e mantida sob agitação mecânica por 1h a 80°C. Após este período, a solução foi filtrada e reservada. A solução metálica é preparada com sal de ferro (FeSO₄·7H₂O), diluído a 1,5% (volume de massa). Após estes processos, 0,5 g do nanotubo (MWCNT-OH/COOH) é misturado à solução metálica e o extrato de biomassa, numa proporção de 2:1 (10 mL de solução metálica e 20 mL de extrato). Esta mistura foi mantida sob agitação constante em *Shaker* durante 24h a 160 rpm e 25 °C. Depois, a mistura foi separada em centrífuga (3.000 rpm e 5-10 min), e o material sólido foi seco em estufa a 50°C e armazenado.

1.3 Estudo de banho finito

A capacidade máxima de adsorção de um adsorvente em relação a um contaminante depende de alguns fatores, como condições de processo, aspectos do adsorvente e do adsorbato. Outros aspectos importantes a serem considerados no processo de adsorção são propriedades, além de estudos de equilíbrio, cinética, e termodinâmica, que irão estabelecer um padrão apropriado para a remoção de poluentes de soluções aquosas (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016; MOZAFFARI MAJD et al., 2022).

1.3.1 Cinética de adsorção

Para avaliar a cinética do processo de adsorção, frascos com 60 mL de soluções com C₀ = 0,1, 0,3 e 0,4 mmol/L e dosagem de 1,5 g/L de MWCNT-OH/COOH-E foram mantidos sob agitação magnética por 120 minutos a 25 °C. As amostras foram retiradas em tempos predeterminados. A quantidade remanescente de OFL foi quantificada por UV-vis e a capacidade de adsorção em cada ponto foi calculada pela Equação 1. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem (PPO) (Equação 2) (LAGERGREN, 1898) e pseudo-secunda-ordem (PSO) (Equação 3) (HO; MCKAY, 1999) foram ajustados aos dados experimentais obtidos.

$$q = \frac{C_0 - C_f}{m \cdot V} \quad (1)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3)$$

Onde: q = capacidade de adsorção (mmol/g); C_f = concentração final (mmol/L); C₀ = concentração inicial (mmol/L); m = massa do nanotubo (g); V = volume da solução de ofloxacino (L). q_e: quantidade de adsorbato retida pela massa de adsorvente no equilíbrio (mmol/g); k₁: constante de velocidade de primeira ordem (h⁻¹); t: tempo (h) e k₂: constante de velocidade de segunda ordem (g mmol⁻¹ h⁻¹);

1.3.2 Equilíbrio e isothermas de adsorção

Para os ensaios de equilíbrio, foram avaliadas as temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C. Para cada temperatura, 10 mL das soluções e 1,5 g/L de MWCNT-OH/COOH-E foram mantidos em agitador sob agitação contínua (200 rpm) por 6 horas, a fim de garantir o equilíbrio do sistema. A concentração final também foi medida em UV-vis a 290 nm e a capacidade foi calculada pela Equação 1. Os modelos isotérmicos de Langmuir (Equação 4) (LANGMUIR, 1916) e Freundlich (Equação 5) (FREUNDLICH, 1906) foram ajustados aos dados.

$$qe = \frac{q_{L,max}K_L C_e}{(1+K_L C_e)} \quad (4)$$

$$qe = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Onde $q_{L,max}$: Capacidade máxima de adsorção de Langmuir (mmol/g); K_L : Constante da isoterma de Langmuir ($L \text{ mmol}^{-1}$); C_e : concentração de CFZ em solução em equilíbrio (mmol/L); K_F : Constante da isoterma de Freundlich (mmol/g).($L \text{ mmol}^{-1}$) $^{1/n}$; n : Fator de heterogeneidade de Freundlich (-);

1.3.3 Termodinâmica de adsorção

Na análise termodinâmica, a variação de entalpia (ΔH°), a variação da energia de Gibbs (ΔG°), e as alterações de entropia (ΔS°) foram calculadas pela Equação 6, para as 3 temperaturas avaliadas no estudo de equilíbrio. Esses parâmetros definem a espontaneidade das reações e a tendência ao equilíbrio.

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (6)$$

Onde T = temperatura (K); K = constante de equilíbrio termodinâmico; e R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

2.1 Estudo Cinético

Para avaliar o processo de adsorção em sistema de banho finito do ofloxacino utilizando nanotubos de carbono funcionalizados e sintetizados via rota verde foi realizado o estudo cinético. Desta forma, foram obtidos os dados de capacidade de adsorção, q (mmol/L) em função do tempo (Figura 1).

Pode-se observar que, para concentrações maiores de ofloxacino, maior é a capacidade de adsorção, assim, mais quantidade do fármaco será adsorvido até chegar à saturação dos sítios ativos do adsorvente. Além disso, de modo geral, foi constatado que para as concentrações de ofloxacino analisadas, a cinética de adsorção ocorre de maneira rápida, uma vez que leva cerca de 30 minutos para se atingir o equilíbrio.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem (PPO) e pseudo-segunda-ordem (PSO) foram ajustados aos dados experimentais e foram obtidos os valores de R^2 e AICc, que indicam qual modelo melhor descreve os dados.

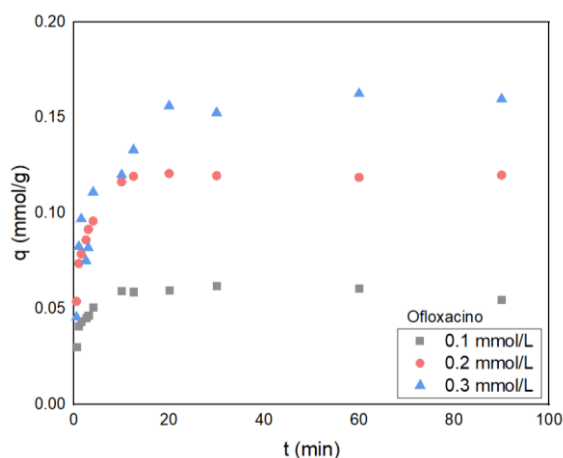


Figura 1 – Curvas cinéticas do OFL.

Modelo	Parâmetro	C_0 (mmol L $^{-1}$)		
		0,1	0,2	0,3
Experimental	q_e (mmol g $^{-1}$)	0,06216	0,12082	0,1626
PPO	q_e (mmol g $^{-1}$)	0,05862	0,11659	0,14667
	k_1 (min $^{-1}$)	0,66053	0,66968	0,40909
	R^2 (-)	0,72605	0,78279	0,59228
	AICc (-)	-111,042	-100,425	-83,608
PSO	q_e (mmol g $^{-1}$)	0,06089	0,12255	0,15799
	k_2 (min $^{-1}$)	1,38202	1,18511	0,60546
	R^2 (-)	0,83854	0,94325	0,77496
	AICc (-)	-74,38	-64,589	-60,866

Tabela 2 – Parâmetros dos modelos cinéticos.

Para comparar os modelos, foram analisados os maiores valores de R^2 e os menores de AICc. Assim, pela Tabela 1, é possível identificar que o modelo de PSO tem os maiores valores de R^2 , mas o modelo de PPO tem os menores valores de AICc. Como o q_e do PSO está mais próximo do experimental, então é o que melhor se ajusta ao estudo cinético, sugerindo que a quimissorção é o mecanismo de adsorção predominante.

2.2 Estudo de equilíbrio

Além do estudo cinético, foi realizado o estudo de equilíbrio, por isotermas de adsorção em diferentes temperaturas. Os dados obtidos são observados na Figura 2.

Na Figura 2, observa-se que as curvas das diferentes temperaturas analisadas apresentaram perfis similares. As isotermas apresentaram comportamento favorável (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005) no processo de adsorção do ofloxacino em nanotubos de carbono funcionalizados e sintetizados via rota verde.

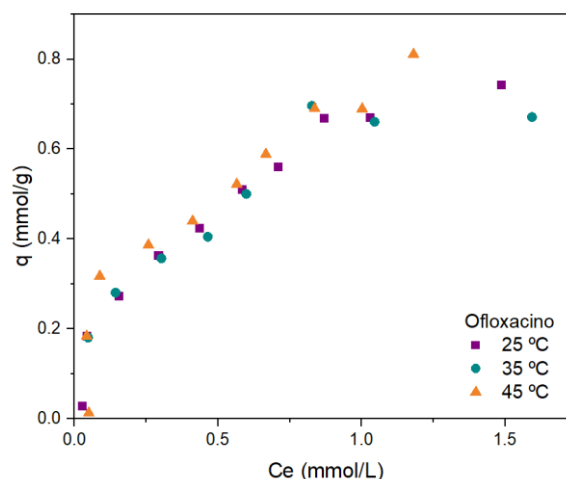


Figura 2 – Isotermas de equilíbrio do OFL.

Para o equilíbrio, foi analisado o maior valor de R^2 ao se analisar o ajuste dos modelos. Dessa forma, pela Tabela 2, é possível observar que o modelo da isoterma de Freundlich tem o melhor ajuste aos dados experimentais do ofloxacino, para as três temperaturas analisadas, sugerindo uma superfície heterogênea de um sorvente para a quimissorção e a adsorção em multicamadas (Hu et al., 2019).

Antibiótico	Modelo	Parâmetro	Temperatura		
			25°C	35°C	45°C
OFL	Experimental	q_{max} (mmol/g)	0,74313	0,67124	0,81121
		q_{max} (mmol/g)	0,96051	0,85473	1
	Langmuir	K_L (Lmmol)	2,18248	2,80817	2,39015
		R^2	0,96483	0,8966	0,90819
	Freundlich	K_F (mmol/g)	0,6539	0,61738	0,72553
		$(L/mol)^{1/n}$			
		n	0,47515	0,39557	0,50899
		R^2	0,96955	0,90675	0,93114

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos isotérmicos.

2.3 Estudo da termodinâmica

A partir do estudo de equilíbrio em 3 diferentes temperaturas, é possível determinar as gradezas termodinâmicas para a faixa de valores avaliada. Os dados obtidos podem ser observados na Tabela 3.

T(K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
298	-14,86		
308	-15,64	-77,39	-8,21
318	-15,41		

Tabela 4 – Parâmetros do estudo termodinâmico.

Na Tabela 3, pode-se observar que para todas as temperaturas analisadas, a variação da energia de Gibbs (ΔG) foi negativa, indicando a espontaneidade do processo. O valor da variação da entalpia da reação (ΔH) indica um comportamento exotérmico e os valores negativos para a variação de entropia (ΔS) indicam uma redução no grau de desordem do sistema.

CONCLUSÕES:

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que a cinética de adsorção do ofloxacino ocorre de forma rápida, cerca de 30 minutos. Com relação ao estudo de equilíbrio, foi constatado que as isotermas apresentaram comportamento favorável. Com a modelagem matemática foi possível inferir que o modelo de PSO é o que melhor se adequa aos dados experimentais, sugerindo quimissorção. Ao analisar o equilíbrio, o modelo de Freundlich teve o melhor ajuste aos dados, sugerindo uma superfície heterogênea de um sorvente para quimissorção. Ao avaliar a termodinâmica do processo, verificou-se que o processo é de natureza exotérmica, ocorre espontaneamente e temos uma diminuição no grau de desorção com o aumento da temperatura do processo.

REFERÊNCIAS:

- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. **Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?** *Journal of Molecular Liquids*, v. 218, p. 174–185, jun. 2016.
- AWAD, A.M., JALAB, R., BENAMOR, A., NASSER, M.S., BA-ABBAD, M.M., EL-NAAS, M., MOHAMMAD, A.W., 2020. **Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: an overview.** *J. Mol. Liq.* 301, 112335
- DIEL, J.C., FRANCO, D.S.P., IGANSI, A.V., CADAVAL, T.R.S., PEREIRA, H.A., NUNES, I., DOS, S., BASSO, C.W., ALVES, M. DO C.M., MORAIS, J., PINTO, D., DOTTO, G.L., 2021a. **Green synthesis of carbon nanotubes impregnated with metallic nanoparticles: characterization and application in glyphosate adsorption.** *Chemosphere* 283.
- DENG, Y., DEBOGNIES, A., ZHANG, Q., ZHANG, Z., ZHOU, Z., ZHANG, J., SUN, L., LU, T., QIAN, H., 2022. **Effects of ofloxacin on the structure and function of freshwater microbial communities.** *Aquatic Toxicology* 244, 106084.
- DUARTE, E.V., OLIVEIRA, M.G., SPAOLONZI, M.P., COSTA, H.P.S., da SILVA, T.L., da SILVA, M.G.C., VIEIRA, M.G.A., 2022. **Adsorption of pharmaceutical products from aqueous solutions on functionalized carbon nanotubes by conventional and green methods: A critical review.** *Journal of Cleaner Production*, 372, 133743.
- GALAN, C. R. et al. **Green synthesis of copper oxide nanoparticles impregnated on activated carbon using Moringa oleifera leaves extract for the removal of nitrates from water.** *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 96, n. 11, p. 2378–2386, nov. 2018.
- HU, Y.M., GUO, X., CHEN, C., WANG, J.L., 2019. **Algal sorbent derived from Sargassum horneri for adsorption of cesium and strontium ions: equilibrium, kinetics, and mass transfer.** *Appl. Microbiol. Biot.* 103, 2833–2843.
- FREUNDLICH, H. *Über die adsorption in Lösungen (Adsorption in solution).* **Z. Phys. Chem**, v. 57, p. 384–470, 1906.
- HO, Y. ; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, jul. 1999.
- LAGERGREN, S. Zurtheorie der sorptionen an adsorptionen gelöststoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.
- LANGMUIR, I. The Evaporation, Condensation and Reflection of Molecules and the Mechanism of Adsorption. **Physical Review**, v. 8, n. 2, p. 149–176, 1 ago. 1916.
- MCCABE, W.; SMITH, J.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** [s.l.] McGraw-Hill Science, 2005.
- MOZAFFARI MAJD, M. et al. **Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020).** *Science of The Total Environment*, v. 812, p. 151334, mar. 2022.
- NASCIMENTO, R. F. DO et al. **ADSORÇÃO: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 2. ed. Fortaleza: [s.n.].
- NATARAJAN, R., SAIKIA, K., PONNUSAMY, S.K., RATHANKUMAR, A.K., RAJENDRAN, D.S., VENKATARAMAN, S., TANNANI, D.B., ARVIND, V., SOMANNA, T., BANERJEE, K., MOHIDEEN, N., VAIDYANATHAN, V.K., 2022. **Understanding the factors affecting adsorption of pharmaceuticals on different adsorbents – a critical literature update.** *Chemosphere* 287, 131958.
- WANG, T. et al. **Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater.** *Science of The Total Environment*, v. 466–467, p. 210–213, jan. 2014
- YU, J.-G., ZHAO, X.-H., YANG, H., CHEN, X.-H., YANG, Q., YU, L.-Y., JIANG, J.-H., CHEN, X.-Q., 2014. **Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes.** *Sci. Total Environment*. 482, 241–251