



Remoção do antibiótico doxiciclina em águas através de adsorção em carbonos mesoporosos dopados com nitrogênio

Palavras chaves: Adsorção, carbono mesoporoso, doxiciclina, contaminantes emergentes

Bolsista: Thayna Andrade Reis – UNICAMP - FT

Co-orientador: Rafael L. Oliveira - Institute of Physical Chemistry, Warsaw, Poland

Orientadora: Profa. Dra. Patrícia Prediger - UNICAMP - FT

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Poluentes como os produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCPs) têm sido identificados em baixas concentrações em águas e efluentes ($\mu\text{g/L}$ a ng/L), representando riscos para a saúde humana e a organismos não alvos, afetando toda a cadeia de seres vivos que dependem desses corpos hídricos (Y. Zhang et al., 2018). Estudo recente relata a ocorrência de 187 PPCPs em amostras de água potável, com 35% delas contendo pelo menos 3 tipos diferentes dessas substâncias, apresentando um sério risco para a saúde humana (Wang et al., 2021). Nesse contexto, a nanotecnologia aplicada aos tratamentos de águas e efluentes oferece uma oportunidade para o aperfeiçoamento tecnológico. Nanomateriais como nanomembranas, nanoadsorventes e nanocatalisadores destacam-se por suas propriedades únicas de adsorção de poluentes em águas.

Entre os nanoadsorventes, os carbonos mesoporosos (MPCs), os quais possuem tamanho de poro entre 2 e 50 nm, destacam-se devido à sua grande área superficial e eficiência na adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos (Joseph et al., 2021). A produção convencional de nanoadsorventes pode envolver processos caros e substâncias químicas tóxicas, tornando-se necessária a busca por nanomateriais baseados nos princípios da química verde. A dopagem de MPCs é uma estratégia comumente utilizada para melhorar o desempenho de adsorção do material (Paixão et al., 2022). Assim, o objetivo deste trabalho foi a síntese de novos MPCs dopados com nitrogênio a partir da quitosana (N-MPC-Ch) e a glucosamina (N-MPC-Glu) como fonte natural de carbono e caracterizados por diversas técnicas. Os materiais sintetizados foram aplicados na remoção do antibiótico doxiciclina em água, e seu potencial de adsorção foi avaliado sob a influência de diversos parâmetros.

2. METODOLOGIA

O MPC sem dopagem e os dopados com N (N-MPC-Ch e N-MPC-Glu) foram preparados no Institute of Low Temperature and Structure Research na Polônia, pelo colaborador deste trabalho, prof. Dr. Rafael L. Oliveira, seguindo-se a metodologia descrita por (Oliveira et al., 2023). Os ensaios foram realizados em batelada e em triplicatas, utilizando soluções de doxiciclina em água ultrapura e agitação em shaker orbital. Após o contato com o MPC, as soluções foram filtradas e a concentração de doxiciclina foi medida em espectrofotômetro modelo 700 Plus da marca FEMTO em comprimento de onda de 267 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterizações

Foram conduzidas análises de fisissorção de nitrogênio usando o método BET para avaliar todos os materiais. As isotermas de fisissorção de N₂ foram classificadas como tipo IV de acordo com a Classificação IUPAC (Alothman, 2012), o que indica a presença de condensação capilar e o preenchimento de mesoporos uniformes por moléculas de N₂ (Fig. 1). A Tabela 1 apresenta os dados obtidos na análise de BET, destacando-se a maior área superficial de 1087 m²/g para o MPC sem dopagem, seguido pelo MPC-Ch (904 m²/g) e MPC-Glu (873 m²/g).

Material adsorvente	Área superficial (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Volume de microporo (cm ³ /g)
MPC	1087	2,95	0,08
N-MPC-Glu	873	2,29	0,08
N-MPC-Ch	904	2,81	0,065

Tabela 1. Dados obtidos pelas análises de fisissorção de nitrogênio.

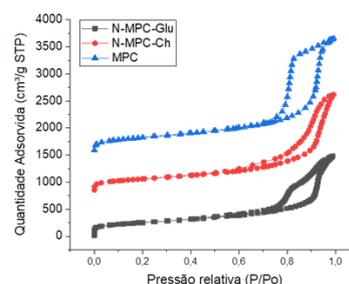


Figura 1. Análises de BET do MPC-Glu, MPC-Ch e MPC.

3.2. Ensaios de adsorção

3.2.1. Ensaio de afinidade

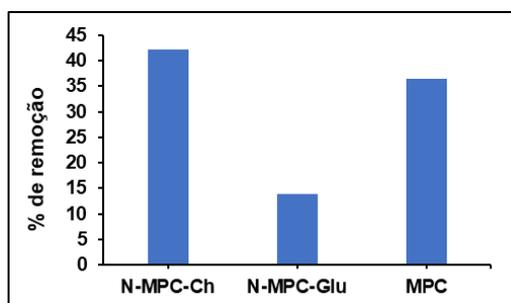


Figura 2. Ensaios preliminares de afinidade entre doxiciclina e os MPCs preparados.

Testes preliminares de remoção do antibiótico doxiciclina foram realizados utilizando-se os três MPCs sintetizados (Fig. 2). Os resultados obtidos para 100 mg/L mostraram que N-MPC-Ch apresentou a maior afinidade na remoção de doxiciclina, com uma capacidade de remoção de 214 mg/g (42%). Em contrapartida, o N-MPC-Glu e o MPC apresentaram capacidades de adsorção de 70 e 186 mg/g, respectivamente. Apesar do MPC apresentar a maior área superficial, a capacidade de adsorção obtida foi inferior

aos materiais dopados com N. Dentre os materiais dopados, N-MPC-Ch apresentou uma área superficial superior. Acredita-se que a presença de átomos de N no N-MPC-Ch, culminado com a alta área superficial, contribui para sua maior capacidade de adsorção. A presença de N no material pode atuar como centro coordenante na remoção de doxiciclina em água. Portanto, o adsorvente N-MPC-Ch foi selecionado como o melhor adsorvente para prosseguir com a etapa de otimização do processo de adsorção.

3.2.2. Variação de parâmetros no processo de adsorção

A variação de pH, massa de adsorvente e tempo de contato foram analisados no processo de adsorção da doxiciclina por N-MPC-Ch.

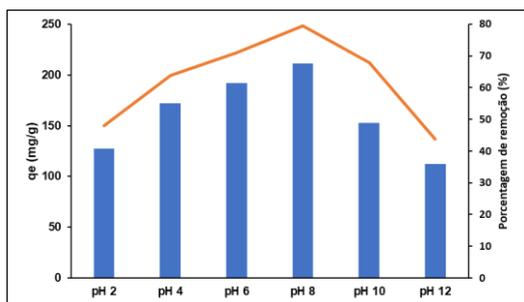


Figura 3. Variação de pH.

A influência do pH na adsorção da doxiciclina foi estudada variando-se o pH entre 2 e 12 na concentração de 50 mg/L, os resultados estão apresentados na Fig. 3. A capacidade de adsorção máxima foi alcançada em pH 8 (211,33 mg/g), enquanto em pH 6 a capacidade de adsorção foi de 191,85 mg/g (71%). O N-MPC-Ch contém grupos pirróis e piridínicos com pKa em torno de -3,8 e 5,1, respectivamente (Lõkov et al., 2017; Perrin, 1965). Nos pH 6 e 8, onde a melhor capacidade de adsorção foi observada, esses grupos estão em forma neutra. A doxiciclina está na forma zwitteriônica com grupo N(CH₃)₂ protonado e grupo fenólico desprotonado como fenolato. Os grupos NH(CH₃)₂⁺ da doxiciclina podem interagir com os grupos pirróis e piridínicos básicos do N-MPC-Ch por meio de interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio. Assim, decidiu-se seguir com o pH 6, por ser mais facilmente encontrado nas águas do meio ambiente.

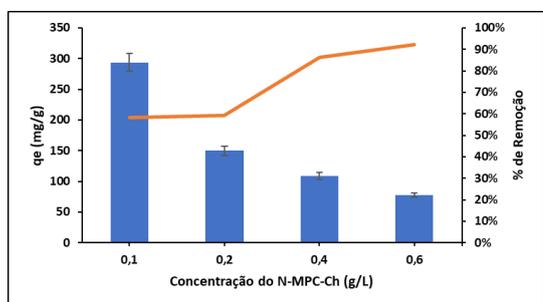


Figura 4. Variação da concentração de adsorvente.

A variação da concentração de adsorvente foi estudada na faixa de 0,1 a 0,6 g/L e os resultados são apresentados na Fig. 4. Pode-se observar que a concentração de 0,1 g/L forneceu um alto qe de 294 mg/g (58%), enquanto na concentração de 0,6 g/L chegou apresentou um qe de 77 mg/g com alta porcentagem de remoção (92%). A capacidade de adsorção de doxiciclina em 0,4 g/L de N-MPC-Ch foi de 109 mg/g (86%). É esperado que o qe diminua com o aumento da massa de adsorvente (Neves et al., 2022). E com relação à porcentagem de remoção, sabe-se que há uma tendência de que o aumento da taxa de adsorção ocorre com o aumento da concentração do adsorvente no meio. Assim, estes resultados estão de acordo com o esperado.

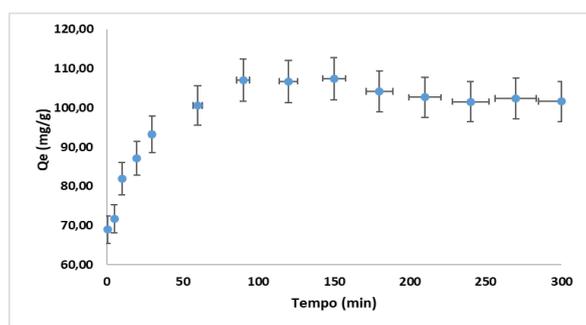


Figura 5. Tempo de contato.

Para avaliar a influência do tempo de contato entre o adsorvente e a doxiciclina, variou-se o tempo de 0,5 a 300 minutos na concentração de 50 mg/L Fig. 5. Observou-se um aumento contínuo na adsorção da doxiciclina até o tempo de 90 minutos, onde a capacidade de adsorção alcançou 107 mg/g (88%). Após esse período, a capacidade de adsorção se estabilizou, independentemente do tempo decorrido.

3.3. Estudos cinéticos

Os dados de cinética de adsorção da doxiciclina foram analisados variando sua concentração inicial de 10 a 400 mg/L. O modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor aos dados experimentais com valores de correlação variando de 0,9989 a 0,9997. Esses resultados indicam fortes ligações e interações significáveis entre adsorvato e o adsorvente, além do mais, a cinética do processo é influenciada tanto pela difusão externa quanto pela intra-partícula (Jedynak et al., 2019).

Tabela 2. Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção da doxiciclina por N-MPC-Ch.

		Concentração de doxiciclina (mg/L)					
		10	50	100	200	300	400
Experimental	q _e	26,47482	103,1475	123,6511	202,3381	166,3669	245,054
Pseudo-primeira ordem	k ⁻¹	0,01336	0,02925	-	0,02004	-	-
	q _e	4,12003	20,3189	-	19,2221	-	-
	R ²	0,9655	0,9743	N/A	0,9565	N/A	N/A
Pseudo-segunda ordem	k ⁻¹	0,06583	0,02082	0,02422	0,02273	0,00298	0,0036
	q _e	26,0417	99,0099	136,986	200	232,558	270,27
	R ²	0,9990	0,9994	0,9992	0,9997	0,9989	0,9989
Difusão Intrapartícula	k ⁻¹	0,8877	2,5525	4,0897	3,0829	5,2074	-8,3891
	R ²	0,9755	0,9925	0,9585	0,914	0,9923	0,8473

3.4. Estudos isotérmicos

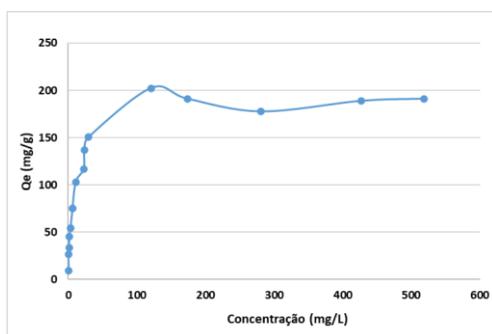


Figura 6. Isoterma de adsorção da doxiciclina.

Estudos isotérmicos foram realizados variando a concentração inicial da doxiciclina de 5 a 600 mg/L. De acordo com a classificação de Giles, a isoterma de adsorção segue o modelo L2 (Fig. 6), ou seja, sua curvatura inicial é direcionada para baixo devido à redução da disponibilidade dos sítios ativos, possuindo saturação da superfície onde o adsorvato tem mais ligação pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas (Terzyk et al., 2008). Além do mais, o modelo de isoterma de Redlich-Peterson se adequou aos

dados experimentais com valor de correlação de 0,9892. Este modelo é aplicável a sistemas heterogêneos e/ou homogêneos (Dotto et al., 2011). A capacidade máxima de adsorção foi alta, de 202 mg/g.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram preparados novos carbonos mesoporosos (MPCs) a partir de quitosana, glucosamina e sacarose. Os materiais apresentaram alta área superficial e uma estrutura tridimensional de poros interconectados. O MPC derivado da quitosana destacou-se como o melhor adsorvente para o antibiótico doxiciclina, sendo escolhido para os ensaios de adsorção. O N-MPC-Ch alcançou uma capacidade de adsorção de doxiciclina de 202 mg/g, o que é um valor alto se comparado com a literatura. A cinética de adsorção foi classificada como pseudo segunda-ordem, controlada por difusão externa e intrapartícula, indicando uma natureza de interação química. A isoterma foi classificada como Redlich-Peterson, sugerindo adsorção por quimissorção e multicamadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (311419/2022-4), ao Fundo de Apoio às Atividades de Ensino, Pesquisa e Extensão (FAPEPEX) (2207/23, 2529/23), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (2022/14834-0).

REFERÊNCIAS

Ahmed, M. J. (2017). Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. *Journal of Environmental Management*, 190, 274–282. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.12.073>

- Alothman, Z. A. (2012). A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5(12), 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
- Dotto, G. L., Luiza, M., Vieira, G., Oliveira Gonçalves, J., Antônio, L., & Pinto, A. (2011). REMOÇÃO DOS CORANTES AZUL BRILHANTE, AMARELO CREPÚSCULO E AMARELO TARTRAZINA DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO, TERRA ATIVADA, TERRA DIATOMÁCEA, QUITINA E QUITOSANA: ESTUDOS DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA. *Quim. Nova*, 34(7), 1193–1199.
- Jedynak, K., Szczepanik, B., Rędzia, N., Slomkiewicz, P., Kolbus, A., & Rogala, P. (2019). Ordered mesoporous carbons for adsorption of paracetamol and non-steroidal anti-inflammatory drugs: Ibuprofen and naproxen from aqueous solutions. *Water (Switzerland)*, 11(5). <https://doi.org/10.3390/W11051099>
- Joseph, S., Saianand, G., Benzigar, M. R., Ramadass, K., Singh, G., Gopalan, A. I., Yang, J. H., Mori, T., Al-Muhtaseb, A. H., Yi, J., & Vinu, A. (2021). Recent Advances in Functionalized Nanoporous Carbons Derived from Waste Resources and Their Applications in Energy and Environment. *Advanced Sustainable Systems*, 5(1), 2000169. <https://doi.org/10.1002/ADSU.202000169>
- Lököv, M., Tshepelevitsh, S., Heering, A., Plieger, P. G., Vianello, R., & Leito, I. (2017). On the Basicity of Conjugated Nitrogen Heterocycles in Different Media. *European Journal of Organic Chemistry*, 2017(30), 4475–4489. <https://doi.org/10.1002/EJOC.201700749>
- Neves, T. de F., Comparotto, N. G., Brião, G. de V., Mastelaro, V. R., Dantas, R. F., Vieira, M. G. A., & Prediger, P. (2022). Graphene oxide-safranin modified polyacrylonitrile membranes for water purification: Reuse and mechanism based on theoretical calculations and XPS analysis. *Journal of Water Process Engineering*, 50, 103248. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.103248>
- Oliveira, R. L., Pisarek, M., Ledwa, K. A., Pasternak, G., & Kepinski, L. (2023). Enhanced activation of persulfate improves the selective oxidation of alcohols catalyzed by earth-abundant metal oxides embedded on porous N-doped carbon derived from chitosan. *Reaction Chemistry & Engineering*, 8(5), 1061–1071. <https://doi.org/10.1039/D2RE00566B>
- Paixão, G. R., Comparotto, N. G., Brião, G. de V., Oliveira, R. de L., Colmenares, J. C., Prediger, P., & Vieira, M. G. A. (2022). Synthesis of mesoporous P-doped carbon and its application in propranolol drug removal: Characterization, kinetics and isothermal studies. *Chemical Engineering Research and Design*, 187, 225–239. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2022.09.009>
- Perrin, D. D. (1965). *Dissociation constants of organic bases in aqueous solution [by] D. D. Perrin.* Butterworths,.
- Terzyk, A. P., Gauden, P. A., & Kowalczyk, P. (2008). *Carbon materials: theory and practice*. 579. https://www.researchgate.net/publication/275023549_Giles_classification_of_solute_adsorption_isotherms_for_binary_non-electrolyte_solutions_via_lattice_DFT_supported_by_experimental_sorption_data_from_aqueous_solutions_on_carbonaceous_materials
- Wang, C., Ye, D., Li, X., Jia, Y., Zhao, L., Liu, S., Xu, J., Du, J., Tian, L., Li, J., Shen, J., & Xia, X. (2021). Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in bottled water and assessment of the associated risks. *Environment International*, 155, 106651. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2021.106651>
- Zhang, J., Zhang, N., Tack, F. M. G., Sato, S., Alessi, D. S., Oleszczuk, P., Wang, H., Wang, X., & Wang, S. (2021). Modification of ordered mesoporous carbon for removal of environmental contaminants from aqueous phase: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 418, 126266. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.126266>
- Zhang, Y., Jiang, F., Huang, D., Hou, S., Wang, H., Wang, M., Chi, Y., & Zhao, Z. (2018). A facile route to magnetic mesoporous core-shell structured silicas containing covalently bound cyclodextrins for the removal of the antibiotic doxycycline from water. *RSC Advances*, 8(55), 31348–31357. <https://doi.org/10.1039/C8RA05781H>