

# ADSORÇÃO DE OFLOXACINO EM COLUNA DE LEITO-FIXO ATRAVÉS DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS E SINTETIZADOS VIA ROTA VERDE

**Palavras-Chave:** Adsorção, Ofloxacino, Nanotubos de Carbono

**Autores(as):**

**LARA CAETANO [UNICAMP]**

**Co-orientadora: MSc. MARIANA GOMES OLIVEIRA[UNICAMP]**

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> MELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA [UNICAMP]**

---

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento significativo nos investimentos destinados ao desenvolvimento de novos tratamentos para remoção de contaminantes emergentes, incluindo produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs), está correlacionado com o crescimento da contaminação de meios aquosos por efluentes provenientes de estações de tratamento de águas residuais. Isso é agravado pela complexidade na remoção desses compostos por meio de tecnologias convencionais, uma vez que se encontram em concentrações extremamente reduzidas. (KHAN et al., 2021; WANG et al., 2021). Nesse cenário, ofloxacino destaca-se como um dos principais antibióticos consumidos e identificados em estações de tratamento e águas superficiais, ressaltando a importância de adotar ações para a sua remoção (KOVALAKOVA et al., 2020). É importante salientar que os impactos para os seres humanos são diversos, como a desregulação endócrina, alterações hormonais, a mutação de bactérias resistentes e o desenvolvimento de doenças crônicas (RASHEED et al., 2020).

Assim, diante das baixas concentrações dos PPCPs, bem como o ofloxacino, destaca-se a adsorção como um dos processos mais eficazes para promover a eliminação desses poluentes (LU et al., 2020). Essa técnica envolve a separação dos componentes de um fluido, concentrando o contaminante na superfície de um sólido específico, que apresenta a propriedade de interagir com esse material (RUTHVEN, 1984). As colunas de leito fixo destacam-se como uma escolha eficaz para a execução deste procedimento, por conta da sua eficiência no tratamento de grandes volumes de efluentes (SOUSA et al., 2007; LODEIRO et al., 2006). A aplicação do método de adsorção requer a seleção criteriosa de um adsorvente ideal, caracterizado por atributos como sustentabilidade, baixo custo e seletividade (BASKAR et al., 2022; VINAYAGAM et al., 2022). Nesse contexto, os nanomateriais destacam-se por oferecerem ampla área superficial e volume de poros, favorecendo uma adsorção mais eficaz. Para este projeto, os nanotubos de carbono (NTCs) foram escolhidos devido à sua estabilidade mecânica, química e à possibilidade de funcionalização (GOPINATH et al., 2021). A funcionalização envolve a introdução de grupos químicos nas paredes dos NTCs, melhorando suas propriedades físico-químicas (SHAN et al., 2018; WANG et al., 2021) e modificando suas características mecânicas e elétricas (GUPTA et al., 2019; HIRSCH, 2002). Além disso, a utilização de extratos de biomassa residual como agentes redutores segue uma abordagem sustentável (SILVA et al., 2022; SPAOLONZI et al., 2022), tornando o processo mais ecologicamente sustentável e economicamente vantajoso.

Em síntese, este estudo visa analisar a adsorção de ofloxacino em leito-fixo através de nanotubos de carbono, utilizando a funcionalização por rota verde, sendo a biomassa vegetal proveniente das folhas de eucalipto (*Corymbia citriodora*). Assim, para uma maior compreensão, investigou-se a influência tanto da

vazão quanto da concentração inicial da solução contendo o fármaco, buscando otimizar a eficácia na remoção do ofloxacino.

## 2. METODOLOGIA

O adsorvente utilizado consiste em nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (MWCNT-OH/COOH), adquiridos na empresa Nano View – Nanotecnologia de Minas Gerais/Brasil, com um grau de pureza superior a 95%. O fármaco utilizado como adsorbato foi o ofloxacino, doado pela empresa EMS de Campinas-SP/Brasil, com um grau de pureza superior a 99%, fabricado por Zhejiang East Asia, Lote: C-001-1803004-1. Ademais, o material foi caracterizado para investigar suas propriedades físico-químicas usando várias técnicas: FTIR (faixa de 400 a 4500  $\text{cm}^{-1}$  com 45 varreduras), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 100 a 10000 vezes, análise por energia dispersiva de raios X (EDS), e termogravimetria (TG) na faixa de temperatura de 30 a 1000  $^{\circ}\text{C}$ , com taxa de aquecimento de 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$ . As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos (LRAC) da FEQ/UNICAMP e nos laboratórios LEA/LEPA, onde a pesquisa está sendo desenvolvida (OLIVEIRA et al., 2024; SPAOLONZI et al., 2022).

### 2.1. Funcionalização via rota verde

A síntese por rota verde foi realizada através da impregnação de nanopartículas de ferro e extrato de folhas de eucalipto nos nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT-OH/COOH). Inicialmente, 30 g de folhas de eucalipto foram fragmentadas e combinadas com 500 mL de água deionizada, mantidas sob agitação mecânica e aquecimento constante por 1 hora a 80 $^{\circ}\text{C}$ . Após filtração, 0,5 g de nanotubo foram adicionados a 10 mL da solução metálica de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  diluída a 1,5% e 20 mL da solução da biomassa. A mistura foi agitada por 24 horas a 160 rpm e centrifugada a 4000 rpm por 2 ciclos de 5 minutos. O processo de lavagem foi repetido, seguido por secagem na estufa por 24 horas, reservando o material para futuros procedimentos.

### 2.2. Leito fixo

Neste projeto, utilizou-se uma coluna com diâmetro interno de 1 mm e altura de 100 mm, conectada a uma bomba peristáltica Masterflex para fluxo ascendente. A coluna foi preenchida com lã de vidro, areia purificada, e uma mistura de adsorvente e areia, para evitar o possível arraste do material de estudo (MWCNT-OH/COOH). Um coletor automático de amostras (FC203 Fraction Collector) coletou alíquotas para análise. As amostras foram quantificadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC, Shimadzu) usando uma coluna C18 e uma fase móvel de tampão fosfato (pH 6,8) e acetonitrila (60:40 v/v), com vazão constante de 1,2 mL/min.

Após a coleta das amostras, foram determinados parâmetros a partir da curva de ruptura. A análise inicial utilizou as Equações 1 e 2 para calcular a capacidade adsortiva até o ponto de ruptura ( $q_r$ ), e a quantidade removida até o ponto de exaustão ( $q_e$ ). Foram também calculadas as percentagens de remoção nos pontos de ruptura (Equação 3) e exaustão (Equação 4), bem como a zona de transferência de massa (ZTM), definida pela Equação 5.

$$q_r = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad (1) \quad \%REM_e = \left(\frac{q_e m}{C_0 Q t_e}\right) \times 100 \quad (4)$$

$$q_e = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad (2) \quad ZTM = \left(1 - \frac{q_r}{q_e}\right) H_t \quad (5)$$

$$\%REM_r = \left(\frac{q_r m}{C_0 Q t_r}\right) \times 100 \quad (3)$$

### 2.3 Estudo da vazão e da concentração inicial

O estudo da vazão foi realizado com ensaios no sistema de leito fixo, variando as vazões em 0,2, 0,4 e 0,6 mL/min, enquanto a concentração inicial do ofloxacino foi mantida em 0,2 mmol/L, para determinar a vazão mais eficaz. Após definir a vazão ideal, o estudo da concentração inicial foi conduzido, variando entre 0,2, 0,4 e 0,5 mmol/L, avaliando a eficácia em cada concentração para identificar os melhores resultados.

### 2.4 Modelagem matemática

Aos dados experimentais foram aplicados os modelos de Yoon-Nelson (1984), Thomas (1944), Clark (1987) e Yan et al. (2001). A seleção do modelo mais apropriado será feita utilizando os softwares Origin 8 e Maple 17, com base na análise dos parâmetros de eficácia de cada modelo.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Caracterização do adsorvente

A caracterização inicial dos nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT-E) foi realizada por meio de FTIR, identificando várias unidades funcionais, incluindo  $CO-O$  ( $1070,15\text{ cm}^{-1}$ ),  $C-O$  ( $118,48\text{ cm}^{-1}$ ),  $O-H$  ( $3423,84\text{ cm}^{-1}$ ),  $C=C$  ( $1556,41\text{ cm}^{-1}$ ) e  $C-H$  ( $2921,23$  e  $2839,04\text{ cm}^{-1}$ ). Após a adsorção de ofloxacino, a transmitância diminuiu, indicando uma forte ligação intermolecular. Com relação a análise SEM/EDS, está revelou que os MWCNT-E apresentavam aglomerações de partículas devido às nanopartículas de ferro, mas tornaram-se mais dispersos após a adsorção. A composição elementar pós-adsorção mostrou um aumento no teor de carbono e uma redução na porcentagem de ferro, destacando a importância do ferro nos processos de adsorção. Ademais, a análise TGA indicou um aumento na resistência térmica do adsorvente devido ao antibiótico, e as curvas DTG mostraram mudanças na perda de massa antes e após a adsorção, indicando a decomposição do ofloxacino (OLIVEIRA et al., 2024; SPAOLONZI et al., 2022).

### 3.2. Estudo da vazão e da concentração inicial

Na Figura 1a, são apresentadas as curvas de ruptura para uma concentração inicial fixa de 0,2 mmol/L, variando a vazão entre 0,2, 0,4 e 0,6 mL/min. Na Figura 1b com a vazão otimizada de 0,2 mL/min, foram analisadas as concentrações iniciais de 0,2, 0,4 e 0,5 mmol/L, evidenciando a eficiência do processo.

Desse modo, analisando os parâmetros de eficiência estão detalhados na Tabela 1, nota-se que a vazão de 0,2 mL/min demonstrou a maior eficiência na adsorção do ofloxacino pelos nanotubos de carbono, com uma zona de transferência de massa (ZTM) de 2,75 cm, indicando menor resistência à transferência de massa e maior eficiência na remoção do fármaco. Essa vazão mais baixa resultou em um tempo de retenção prolongado do ofloxacino (1256,39 minutos), facilitando interações mais eficazes entre as moléculas e os grupos funcionais dos nanotubos.

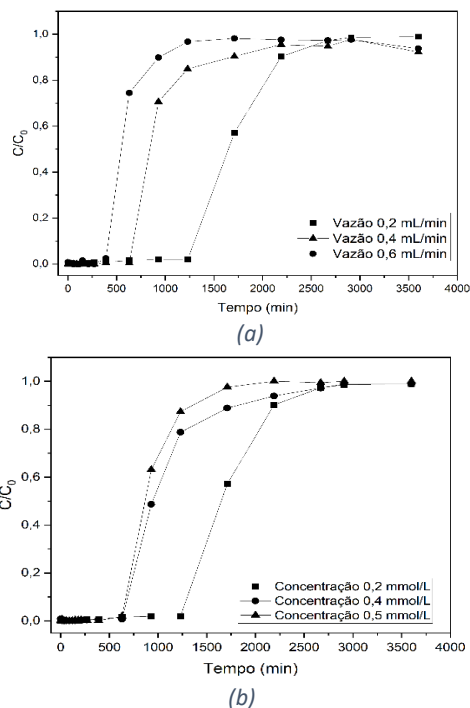


Figura 1: Curva de ruptura do estudo fluidodinâmico para (a) variando a vazão (b) variando a

Em relação à concentração inicial, verificou-se que concentrações mais baixas, como 0,2 mmol/L, demonstraram uma eficiência superior na remoção do contaminante, caracterizada pela redução da zona de transferência de massa. Isso indica uma adsorção mais eficaz no sistema. Além disso, ao analisar o tempo de ruptura revela-se que concentrações mais elevadas levaram a uma saturação mais rápida do adsorvente, resultando em tempos de ruptura e de saturação reduzidos, o que compromete a eficácia do processo de adsorção. Portanto, concentrações menores mostraram-se mais adequadas para otimizar a eficiência do processo. Observou-se também uma alta porcentagem de remoção do fármaco até o ponto de ruptura para concentrações mais baixas, alcançando 98,64%.

Tabela 1: Parâmetros de eficiência do estudo fluidodinâmico.

Vazão (mL/min)	0,2	0,4	0,6	0,2	0,2
Concentração (mmol/L)	0,2	0,2	0,2	0,4	0,5
$t_r$ (min)	1256,39	649,53	398,78	656,738	645,272
$t_e$ (min)	2670	2190	1230	2670	1710
$q_r$ (mmol/g)	0,627	0,713	0,654	0,57	0,658
$q_e$ (mmol/g)	0,865	1,082	1,006	0,962	0,965
ZTM (cm)	2,75	3,41	3,5	4,08	3,18
% $REM_r$	98,64	99,54	99,13	99,35	99,32
% $REM_e$	63,98	44,79	49,46	41,26	54,94

Esses resultados, da escolha da vazão e da concentração, estão alinhados com estudos anteriores que utilizaram nanotubos de carbono em colunas de leito fixo para a remoção de compostos como sulfametoxazol e sulfapiridina (TIAN et al., 2013), destacando a importância de selecionar cuidadosamente as condições operacionais para maximizar a eficiência da remoção de contaminantes por adsorção com nanotubos de carbono.

### 3.3. Modelagem matemática

Para a condição otimizada, onde a vazão foi fixada em 0,2 mL/min e a concentração inicial em 0,2 mmol/L, os parâmetros derivados da modelagem matemática para cada modelo estão detalhados na Tabela 2. Além disso, as curvas de ruptura correspondentes a cada modelo estão apresentadas na Figura 2.

Para identificar o modelo que melhor previu o comportamento do sistema, foram analisadas as capacidades de adsorção, que devem se aproximar dos valores obtidos empiricamente, além do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e do Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc), os quais devem se aproximar de 1 e apresentar valores menores, respectivamente. Desse modo, todos os quatro modelos estudados (Yoon-Nelson, Thomas, Clark e Yan et al.) apresentaram bons ajustes aos dados experimentais, com  $R^2$  superiores a 0,98. No entanto, o modelo de Yan et al. destacou-se com os valores mais próximos de 1, especialmente para a vazão de 0,2 mL/min e a concentração de 0,2 mmol/L, onde o  $R^2$  atingiu 0,9990.

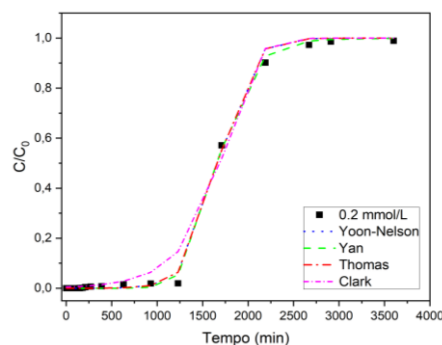


Figura 2: Modelos matemáticos para a vazão de 0,2 mL/min e concentração inicial de 0,2 mmol/L.

Quanto ao AICc, o modelo de Yan et al. também apresentou os menores valores, com um AICc de -238,4210 para a mesma vazão e concentração, indicando o melhor ajuste. Embora os modelos de Yoon-Nelson e Thomas tenham apresentado capacidades adsorptivas próximas aos valores experimentais e valores satisfatórios de  $R^2$  e AICc, o modelo de Yan et al. demonstrou uma previsão superior do comportamento dos sistemas nas condições analisadas.

Tabela 2: Parâmetros a partir do ajuste dos os modelos matemáticos para a vazão de 0,2 mL/min e concentração inicial de 0,2 mmol/L.

Yoon-Nelson					Yan et al.			
$K_{YN}(1.min^{-1})$	$q_{YN}(mmol/g)$	$\tau$ (min)	$R^2$	AICc	$a_Y$	$q_Y(mmol/g)$	$R^2$	AICc
0,006	0,6702	1675,48	0,9978	-217,4072	9,3926	0,6676	0,999	-238,421
Thomas				Clark				
$K_{TH}(L.mmol^{-1}.min^{-1})$	$q_{TH}(mmol/g)$	$R^2$	AICc	A	$r(mg^{-1})$	$R^2$	AICc	
0,0302	0,6702	0,9978	-217,4073	3E+06	0,0078	0,9916	-185,122	

## 4. CONCLUSÕES

A vazão de 0,2 mL/min foi considerada a mais eficaz para a adsorção, devido ao tempo de ruptura prolongado (1256,39 minutos) e à menor zona de transferência de massa (2,75 cm). Para estudar a influência da concentração inicial (0,2, 0,4 e 0,5 mmol/L), utilizou-se essa vazão. A menor concentração (0,2 mmol/L) mostrou-se mais eficiente, com melhor tempo de ruptura e menor zona de transferência de massa. Em relação aos modelos matemáticos avaliados (Yoon-Nelson, Thomas, Clark e Yan et al.), embora todos tenham apresentado resultados satisfatórios, o modelo de Yan et al. destacou-se por se ajustar melhor aos dados experimentais, oferecendo uma previsão mais precisa do comportamento de adsorção. Portanto, conclui-se que o estudo da remoção do ofloxacino por meio de nanotubos de carbono funcionalizados via rota verde se mostra promissor. Os resultados foram satisfatórios, e sua aplicação em escala industrial também é viável, dado que os modelos matemáticos utilizados apresentaram resultados positivos.

## REFERÊNCIAS

- BASKAR, Arun V. et al. Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review. *Science of the Total Environment*, v. 822, p. 153555, 2022.
- De Farias, M.B., Spaolonzi, M.P., Silva, M.G.C., Vieira, M.G.A., 2021. Fixed-bed adsorption of bisphenol A onto organoclay: characterisation, mathematical modelling and theoretical calculation of DFT-based chemical descriptors. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 106103
- GOPINATH, Kannapan Panchamoorthy et al. Environmental applications of carbon-based materials: a review. *Environmental chemistry letters*, v. 19, p. 557-582, 2021.
- GUPTA, Nikita; GUPTA, Shipra Mital; SHARMA, S. K. Carbon nanotubes: Synthesis, properties and engineering applications. *Carbon Letters*, v. 29, p. 419-447, 2019.
- HIRSCH, Andreas. Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 41, n. 11, p. 1853-1859, 2002.
- KHAN, Fahad Saleem Ahmed et al. A comprehensive review on micropollutants removal using carbon nanotubes-based adsorbents and membranes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 6, p. 106647, 2021.
- KOVALAKOVA, Pavla et al. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. *Chemosphere*, v. 251, p. 126351, 2020.
- LU, Zheng-Yang et al. A critical review of antibiotic removal strategies: Performance and mechanisms. *Journal of Water Process Engineering*, v. 38, p. 101681, 2020.
- OLIVEIRA, M. G. et al. Adsorption of ciprofloxacin and ofloxacin onto green multi-walled carbon nanotubes in single and multi-component systems: Equilibrium study and machine learning modeling. *Journal of cleaner production*, v. 456, n. 142414, p. 142414, 2024.
- RASHEED, Tahir et al. Environmental threatening concern and efficient removal of pharmaceutically active compounds using metal-organic frameworks as adsorbents. *Environmental research*, v. 185, p. 109436, 2020.
- RUTHVEN, Douglas M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, 1984.
- SHAN, Danna et al. Intercalation of rigid molecules between carbon nanotubes for adsorption enhancement of typical pharmaceuticals. *Chemical Engineering Journal*, v. 332, p. 102-108, 2018.
- SOUSA, Francisco W. et al. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. *Química Nova*, v. 30, p. 1153-1157, 2007.
- SPAOLONZI, M. P. et al. Green-functionalized carbon nanotubes as adsorbents for the removal of emerging contaminants from aqueous media. *Journal of cleaner production*, v. 373, n. 133961, p. 133961, 2022.
- THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *Journal of the American Chemical Society*, v. 66, n. 10, p. 1664–1666, out. 1944.
- TIAN, Yuan et al. Removal of sulfamethoxazole and sulfapyridine by carbon nanotubes in fixed-bed columns. *Chemosphere*, v. 90, n. 10, p. 2597-2605, 2013.
- YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. *Adsorption Science & Technology*, v. 19, n. 1, p. 25–43, 7 fev. 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 Journal*, v. 45, n. 8, p. 509–516, 4 ago.1984.