

# DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ADSORVENTES AVANÇADOS PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM MEIO AQUOSO E PRIORITÁRIOS PRESENTES NA “ÁGUA PRODUZIDA”

**Palavras-Chave:** ADSORÇÃO, ANTI-INFLAMATÓRIOS, ANTIBIÓTICOS, ÁCIDOS NAFTÊNICOS.

**Autores(as):**

**KEILA DAYANE DE SOUZA SANTOS (PIBIC-EM), FEQ – UNICAMP**

**LAÍS DE PAULA BERIGO (PIBIC-EM), FEQ – UNICAMP**

**GIOVANNA OLIVEIRA DE MOURA (PIBIC-EM), FEQ – UNICAMP**

**Dr<sup>a</sup>. MARCELA PIRES SPALONZI (coorientadora), FEQ – UNICAMP**

**Dr<sup>a</sup>. MARIANA GOMES OLIVEIRA (coorientadora), FEQ – UNICAMP**

**Dr. THIAGO LOPES DA SILVA (coorientador), FEQ – UNICAMP**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. MELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA (orientadora), FEQ – UNICAMP**

---

## INTRODUÇÃO

A presença de contaminantes orgânicos em corpos hídricos, como fármacos e compostos prioritários derivados da extração petrolífera, tem despertado a preocupação quanto aos respectivos impactos no ambiente e eficiência dos sistemas convencionais de tratamento.

Os fármacos, por sua vez, causam efeitos adversos aos seres vivos expostos. O anti-inflamatório não esteroidal (AINE) diclofenaco de sódio (DIC) e os antibióticos ciprofloxacino (CIP) e ofloxacino (OFL) são alguns dos medicamentos mais utilizados no mundo. A ocorrência desses compostos no meio ocorre devido a fezes e urina de seres humanos e animais que metabolizam apenas parcialmente os fármacos ingeridos (Silva et al., 2022).

Outros tipos de poluentes preocupantes são os gerados na indústria petrolífera. A “água produzida” (AP) é um efluente gerado durante a extração do petróleo que oferece riscos devido à toxicidade apresentada pelos seus compostos dissolvidos. Os ácidos naftênicos (AN) correspondem a uma fração de contaminantes orgânicos prioritários presentes na AP, e, assim como os fármacos, são tóxicos à saúde humana e meio ambiente, devido à sua persistência, baixa biodegradabilidade e complexidade.

Dentre os processos de tratamento, a adsorção é uma alternativa devido à simplicidade e à possibilidade de utilizar sólidos inovadores e/ou de baixo custo, como aqueles provenientes de resíduos agroindustriais. Adsorção é um processo físico-químico no qual ocorre a transferência do poluente de uma fase fluida para a superfície de um sólido adsorvente, o que faz com que a concentração do contaminante se reduza, diminuindo também a toxicidade do meio líquido.

A adsorção em leito fixo é um processo semi-contínuo no qual um adsorvente é inserido numa coluna (leito) e o fluido contaminado é bombeado fazendo com que permeie os espaços entre as partículas descontaminando o líquido. No leito há uma zona de adsorção, onde ocorre a captura do poluente ocorre e à medida que os sólidos são saturados essa zona de transferência de massa ( $h_{ZTM}$ ) se desloca com o tempo, até que na saída da coluna o poluente seja identificado, sendo esse o ponto de ruptura (Doran, 2013). O desempenho da adsorção em leito fixo é avaliado com os estudos de curva de ruptura ou curva de *breakthrough*, investigando-se o ponto de saturação da coluna de adsorção

mediante as condições de alimentação (Silva Neto et al. 2018). Um dos principais fatores que influenciam o processo de adsorção é o material adsorvente.

Nesse sentido, os nanotubos de carbono (NTCs) e o biochar de resíduos lignocelulósicos vêm ganhando destaque, uma vez que apresentam características físico-químicas favoráveis para a remoção de fármacos e ácidos naftênicos do ambiente (Spaolonzi et al., 2022; Singh et al., 2024). Portanto, este projeto teve como objetivo a obtenção de nanotubos de carbono funcionalizados a partir de rota verde para remoção de contaminantes emergentes como diclofenaco, ciprofloxacino e ofloxacino de soluções aquosas, bem como sintetizar o *biochar* para remoção de AN presentes em Água Produzida.

## METODOLOGIA

**Síntese dos nanotubos de carbono:** O processo de síntese verde dos nanotubos de carbono utilizou resíduos florestais (folhas de eucalipto) e sulfato de ferro como sal metálico. Na síntese, 60 g do eucalipto em 1 L de água destilada foi aquecido a 80 °C e mantido em agitação mecânica por 1 h. Foi preparado a solução de Fe na concentração de 1,5% em água destilada. Por fim, 1g de NTCs foram adicionados à solução metálica e ao extrato de eucalipto, e mantido em agitação constante (*Shaker*) por 24 h a 25 °C e 160 rpm. Após 24h, os NTCs foram lavados, centrifugados e secos em estufa a 50 °C por 24 h.

**Síntese de *biochar*:** Para a síntese do *biochar* utilizou-se pseudocaule da bananeira como resíduo lignocelulósico precursor. O *biochar* foi preparado em mufla (degradação térmica) com rampa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>, por 1 h, à temperatura de 600 °C. O *biochar* obtido foi lavado com água deionizada e seco em estufa (65°C) por 24h.

**Teste de afinidade:** Foram empregados o ácido ciclohexanocarboxílico (ACHC) e ácido benzóico (AB) como ácidos naftênicos modelo para a afinidade com o *biochar* desenvolvido. Os testes foram conduzidos a 25°C, com uma concentração inicial de 50 mg/L de cada um dos AN, agitados a 150 rpm em *shaker* a uma dosagem de 1 g/L do material adsorvente, durante 24 h. A quantificação dos AN foi realizada em HPLC sob vazão de 0,8 mL/min<sup>-1</sup>, fase móvel composto por tampão fosfato 20 mmol/L (40%) e acetonitrila (60%), utilizando uma coluna C18 e comprimento de onda em 210 nm.

**Adsorção de fármacos em leito fixo:** Os NTC se apresentam na forma de um pó fino e por isso duas abordagens para imobilizados foram avaliadas. Portanto, para o DIC, os NTCs foram misturados fisicamente com microesferas de vidro durante 72 horas, a fim de garantir a homogeneidade da mistura. Já para o CIP e o OFL, os nanotubos foram misturados com areia inerte. Utilizou-se coluna de vidro com diâmetro interno de 0,7 cm, com altura de leito de 8 cm, e bombeamento para fluxo ascendente. Para evitar o arraste do leito, utilizou-se algodão a extremidade superior. Permeou-se água destilada por 2 h para remoção de qualquer impureza e, posteriormente, a solução com contaminante foi alimentada. Alíquotas foram retiradas em tempos pré-definidos por um coletor automático e a concentração determinada em HPLC (fase móvel contendo tampão fosfato com pH 6,8 e acetonitrila, na proporção de 60:40 (v/v), C18, (Phenomenex/Luna, 5 µm, 150x4,6 mm), vazão de 0,8 mL/min e volume de injeção de 20 µL, no comprimento de onda de 280 nm para os três contaminantes).

Foram avaliados o efeito da vazão e da concentração inicial ( $C_0$ ). Para os ensaios com DIC: o efeito da vazão foi avaliado com 0,1, 0,2 e 0,3 mL/min, mantendo-se a  $C_0$  de 0,2 mmol/L. Já para os ensaios de efeito da concentração inicial, a vazão foi mantida em 0,1 mL/min, e as concentrações iniciais estudadas foram de 0,2, 0,3 e 0,4 mmol/L. Para os ensaios com CIP e OFL: para avaliar o efeito de vazão, a  $C_0$  foi mantida em 0,2 mmol/L e as vazões analisadas foram de 0,2, 0,4 e 0,6 mL/min. Já para os ensaios de efeito da concentração inicial, a vazão foi mantida em 0,2 mL/min, e as  $C_0$  foram de 0,2, 0,4 e 0,5 mmol/L. Foram calculados os parâmetros de capacidade de adsorção no ponto de ruptura ( $q_r$ , mmol/g), capacidade de adsorção no ponto de exaustão ( $q_e$ , mmol/g) e altura da zona de transferência de massa ( $h_{ZTM}$ , cm), através das Equações 1 a 3.

$$q_r = \frac{c_0 Q}{m} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (1) \quad q_e = \frac{c_0 Q}{m} \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (2) \quad h_{ZTM} = \left(1 - \frac{q_u}{q_t}\right) \cdot H_L \quad (3)$$

Em que,  $C_0$  é a concentração inicial do adsorbato (mmol/L);  $C$  é a concentração do adsorbato na saída do leito no instante  $t$  (mmol/L);  $Q$  é a vazão volumétrica do sistema (mL/min);  $m$  é a massa de adsorvente (g);  $t_r$  é o tempo de ruptura do leito obtido experimentalmente (min);  $t_e$  é o tempo de exaustão obtido experimentalmente (min); e  $H_L$  é a altura do leito (cm).

**Fitotoxicidade:** Os ensaios de fitotoxicidade foram realizados com sementes de alface, do tipo *Lactuca sativa* (Feltrin). O teste foi realizado seguindo as diretrizes da USEPA “Seed Germination/Root Elongation Toxicity test” (USEPA, 1996). Os ensaios foram realizados em duplicata e foram realizados testes com uma solução de água destilada (solução controle), soluções de contaminantes antes e após

o processo de adsorção. Os contaminantes avaliados foram diclofenaco (DIC), ciprofloxacino (CIP) e ofloxacino (OFL). A concentração inicial para o DIC foi de 1,5 mmol/L e para o CIP e o OFL foi de 0,2 mmol/L. Os ensaios foram realizados em placas de Petri esterilizadas, contendo 2 mL de cada solução e 5 sementes de alface. As placas foram envoltas com plástico filme e levadas para estuda em temperatura controlada a 22 °C e totalmente fechadas no escuro por 5 dias. Após, as placas foram retiradas da estufa e foi contado o número de sementes germinadas (SG) e foram medidos o comprimento médio do caule (CC) e da raiz (CR). Através dessas medidas, foram calculados os parâmetros do efeito da germinação (EG), o índice de germinação (IG) e a inibição do crescimento do raiz (ICR) e do caule (ICC), através das Equações 4 a 7, respectivamente.

$$EG(\%) = \frac{\overline{SG}}{N^{\circ} \text{ total de sementes}} \times 100 \quad (4)$$

$$ICR(\%) = \frac{\overline{CR}_{\text{controle}} - \overline{CR}_{\text{tratado}}}{\overline{CR}_{\text{controle}}} \times 100 \quad (6)$$

$$IG(\%) = \frac{\overline{CR}_{\text{tratado}} \times \overline{SG}_{\text{tratado}}}{\overline{CR}_{\text{controle}} \times \overline{SG}_{\text{controle}}} \times 100 \quad (5)$$

$$ICC(\%) = \frac{\overline{CC}_{\text{controle}} - \overline{CC}_{\text{tratado}}}{\overline{CC}_{\text{controle}}} \times 100 \quad (7)$$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Teste de afinidade: contaminantes da AP e biochar

Os testes indicaram que o ACHC obteve uma remoção média de 10,8%, enquanto o AB atingiu níveis de 25,3%. Isso demonstra uma maior afinidade do AB pelo *biochar* do que o ACHC, o que pode estar associado à forma espacial, tamanho e estabilidade das moléculas. O AB possui uma estrutura planar, com menor tamanho em relação ao ACHC e elétrons  $\pi$ . Esses fatores podem promover um percurso facilitado pelos poros do material e a interação do tipo  $\pi$ - $\pi$ , o que favorece sua maior remoção. Para o ACHC, no entanto, sua geometria tridimensional e maior tamanho da molécula podem dificultar a percolação intra-poro. Além disso, a ausência de um anel aromático limita interações do tipo  $\pi$ - $\pi$ , o que pode diminuir a afinidade desse contaminante pelo *biochar*.

### Adsorção em leito fixo – diclofenaco

A Figura 1 apresenta as curvas de ruptura obtidas para os ensaios e a Tabela 1 os parâmetros calculados. As condições de 0,3 mmol/L; 0,1 mL/min e 0,1 mL/min; 0,2 mmol/L foram as que mais se aproximaram de um patamar de saturação da coluna, onde  $C/C_0 \sim 1$ .

Figura 1 – Efeito de a) concentração de adsorbato na entrada e b) vazão nas curvas de ruptura.

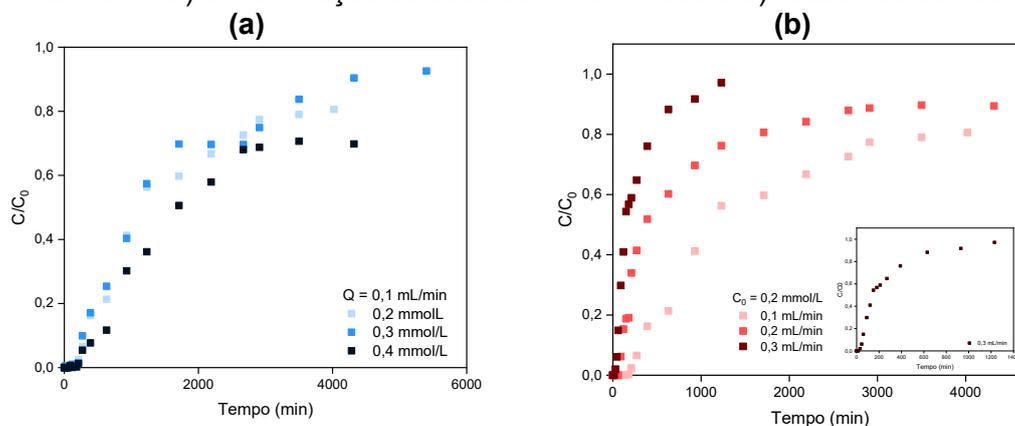


Tabela 1 – Parâmetros de eficiência da coluna e parâmetros de transferência de massa.

$C_0$ (mmol/L)	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4
Q (mL/min)	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1
$q_r$ (mmol/g)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
$t_r$ (min)	40,94	84,20	247,36	234,95	263,73
$q_e$ (mmol/g)	0,10	0,22	0,21	0,28	0,43
$t_e$ (min)	1230	3500	4020	4320	4320
$h_{ZTM}$ (cm)	6,89	7,34	6,87	6,89	7,05

Foi observado que, ao aumentar a vazão, o tempo de residência da solução na coluna diminui, diminuindo também o tempo de ruptura e a eficiência da coluna. Esse comportamento já era esperado, uma vez que o aumento da vazão diminui o tempo de contato do contaminante com a superfície do material, tendo uma transferência de massa menos eficiente. Já ao aumentar a concentração inicial, o tempo de residência da solução na coluna aumentou, assim como o tempo de ruptura e a capacidade

de adsorção do material. Esse comportamento pode estar associado ao gradiente de concentração durante a transferência de massa entre o contaminante na solução e a superfície do material. Por fim, a zona da altura da transferência de massa aumentou tanto com o aumento da vazão quanto com o aumento da concentração, tendo seu menor e melhor valor (6,87 cm) na condição de menor concentração inicial (0,2 mmol/L) e menor vazão (0,1 mL/min), sendo esta, portanto, a melhor condição avaliada, com melhor eficiência da coluna no processo de adsorção do diclofenaco em sistema contínuo.

### Adsorção em leito fixo – ciprofloxacino e ofloxacino

A Figura 2 apresenta as curvas de ruptura obtidas para os ensaios e a Tabela 2 os parâmetros calculados.

Figura 2 – Efeito de a) concentração inicial e de b) vazão nas curvas de ruptura do OFL e CIP.

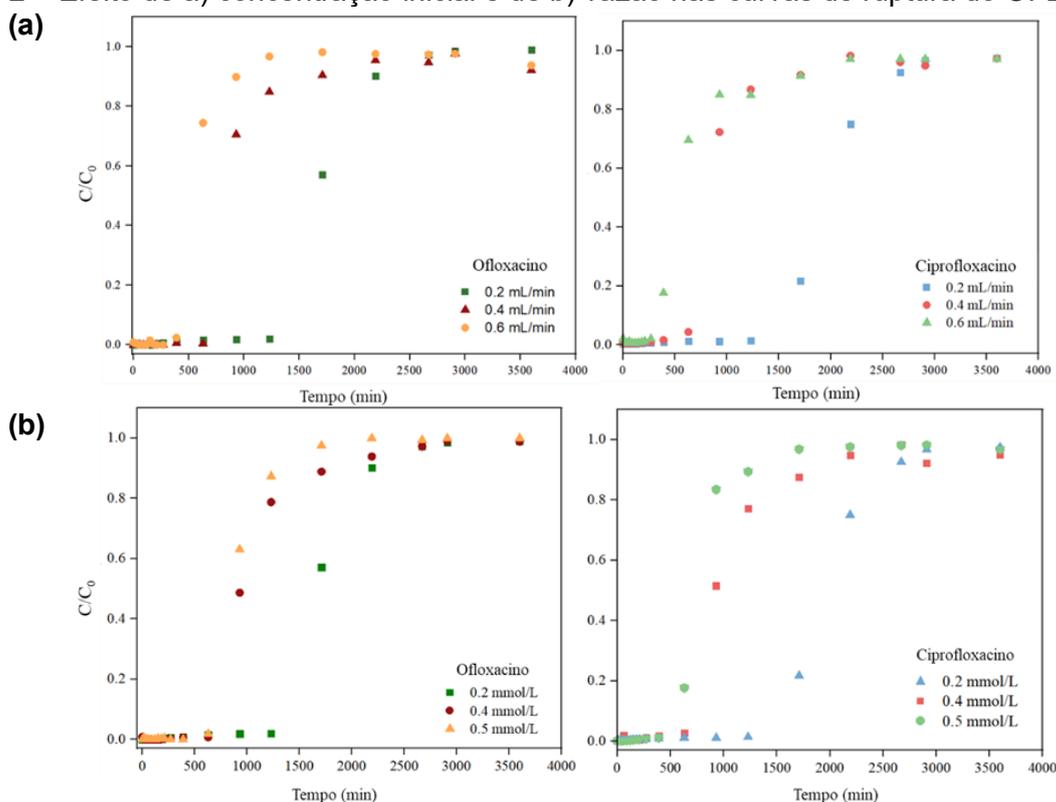


Tabela 2 – Parâmetros de eficiência da coluna em diferentes vazões com  $C_0 = 0,2$  mmol/L.

Antibiótico	Q (mL/min)	$t_r$ (min)	$t_e$ (min)	$q_r$ (mmol/g)	$q_e$ (mmol/g)	$h_{ZTM}$ (cm)
OFL	0,2	1256,39	2670	0,627	0,865	2,75
	0,4	649,53	2190	0,713	1,082	3,41
	0,6	398,78	1230	0,654	1,006	3,50
CIP	0,2	1314,60	2910	0,505	0,770	3,44
	0,4	632,72	2190	0,507	0,767	3,40
	0,6	292,96	2190	0,383	0,938	5,92

Tabela 3 – Parâmetros de eficiência da coluna na influência da concentração inicial

Antibiótico	$C_0$ (mmol/L)	$t_r$ (min)	$t_e$ (min)	$q_r$ (mmol/g)	$q_e$ (mmol/g)	$h_{ZTM}$ (cm)
OFL	0,2	1256,39	2670	0,627	0,865	2,75
	0,4	656,74	2670	0,570	0,962	4,08
	0,5	645,27	1710	0,658	0,965	3,18
CIP	0,2	1314,60	2910	0,505	0,770	3,44
	0,4	644,23	2190	0,500	0,846	4,09
	0,5	445,33	1710	0,450	0,844	4,67

Pela Tabela 2, observa-se que as vazões de 0,2 mL/min e 0,4 mL/min apresentam maior eficiência para ambos os antibióticos. Embora para OFL a vazão de 0,4 mL/min apresente maior

capacidade de adsorção no ponto de ruptura (0,713 mmol/g), a  $h_{ZTM}$  é superior em relação a 0,2 mL/min. Para CIP o valor de  $h_{ZTM}$  das vazões de 0,2 e 0,4 mL/min foram semelhantes. Além disso, uma menor vazão proporciona um maior tempo de retenção dos antibióticos no sistema adsorvente, o que promove uma interação mais significativa entre as moléculas e os grupos funcionais presentes nos nanomateriais.

Analisando a Tabela 3, observa-se que o tempo de ruptura ( $t_r$ ) para as três concentrações iniciais tende a diminuir com o aumento da concentração. Foi verificado que o tempo de ruptura para CIP e OFL foi significativamente reduzido na concentração de 0,4 mmol/L em comparação com a concentração de 0,2 mmol/L. Para a avaliação da  $h_{ZTM}$ , esperava-se obter valores menores para garantir a eficiência do processo. A Tabela 3 mostra que, para a menor concentração, a menor zona de transferência de massa foi alcançada tanto para o CIP (3,44 cm) quanto para o OFL (2,75 cm).

### Fitotoxicidade

De forma geral, foi observado que as sementes de alface em contato com a solução de controle e as soluções dos contaminantes tratadas ocorreu a germinação quase completa das sementes de alface. Já nas soluções brutas dos contaminantes a germinação foi bastante prejudicada. A Tabela 4 apresenta os valores dos parâmetros calculados.

Tabela 4 – Parâmetros de toxicidade do DIC, CIP e OFL avaliados para adsorção em batelada.

Parâmetros	SC	SB DIC	ST DIC	SB CIP	ST CIP	SB OFL	ST OFL
EG (%)	DIC: 70; CIP/OFL: 100	10,00	100	95	100	95	100
IG (%)	100	0,43	100	35,2	58,5	21,7	60,7
ICR (%)	0	97,00	25,19	64,8	41,5	77,1	39
ICC (%)	0	92,27	4,86	9	7,1	21,2	0

SC: solução controle; SB: solução bruta; ST: solução tratada; EG: efeito da germinação; IG: índice de germinação ICR: inibição do crescimento da raiz; E ICC: inibição do crescimento do caule.

As soluções brutas dos contaminantes apresentam valores dos parâmetros calculados muito elevados e distantes dos valores da solução controle, indicando a toxicidade dos fármacos estudados. Já valores mais próximos dos valores obtidos para a solução controle são os ideais, e foram observados para as soluções tratadas com os nanotubos de carbono, indicando a eficiência do processo de adsorção para a diminuição da toxicidade do meio.

### CONCLUSÕES

Os ensaios com AN demonstraram uma melhor afinidade do biochar com AB em relação ao ACHC. Os resultados de adsorção de diclofenaco, ciprofloxacino e ofloxacino em leito fixo utilizando os nanotubos de carbono em leito fixo suportados em microesferas de vidro ou em areia indicaram um processo eficiente de remoção. Além disso, os ensaios de fitotoxicidade revelaram uma redução de toxicidade para a solução tratada via adsorção com NTCs.

### BIBLIOGRAFIA

- DORAN, P. M. **Chapter 11 - Unit Operations - Bioprocess Engineering Principles** (Second Edition), p. 445-595. Academic Press, Elsevier, 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-220851-5.00011-3>
- SILVA, T. L.; COSTA, C. S. D.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Overview of non-steroidal anti-inflammatory drugs degradation by advanced oxidation processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 346, p. 131226, 2022.
- SILVA NETO, H.A., GARCIA, H.L., ARAUJO, R.G.O., GARCIA, C.A.B. Adsorção em coluna de leito fixo aplicada para a pré-concentração de cádmio em amostras de água. **Scientia Plena**, v. 14, n. 6, 2018. 10.14808/sci.plena.2018.064208
- SPAOLONZI, M.P., DUARTE, E.D.V, OLIVEIRA, M.G., COSTA, H.P.S., RIBEIRO, M.C.B., SILVA, T.L., SILVA, M.G.C., VIEIRA, M.G.A. Green-functionalized carbon nanotubes as adsorbents for the removal of emerging contaminants from aqueous media. **Journal of cleaner production**, v. 373, p. 133961, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133961>
- SINGH, R., NAIK, D.V., DUTTA, R.K. *et al.* High surface area biochar for the removal of naphthenic acids from environmental water and industrial wastewater. **Environ Sci Pollut Res**, (2024). <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34127-7>
- USEPA. **Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test**. OPPTS Ecological Effect Guideline. 850 Series, 1996.