

## ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE TETRACICLINA USANDO NANOTUBOS DE CARBONO INCORPORADO COM FERRITA

Guilherme Oliveira Vargas<sup>1</sup>; Leonardo Vidal Zancanaro<sup>2</sup>, Franciele da Silva Bruckmann<sup>3</sup>, Theodoro da Rosa Salles<sup>4</sup>, Sergio Roberto Mortari<sup>5</sup> e Cristiano Rodrigo Bohn Rhoden<sup>6</sup>

### RESUMO

A utilização de medicamentos cresce exponencialmente no mundo e, por vezes, devido ao seu metabolismo incompleto, são excretados de forma ativa, como a tetraciclina. Paralelamente, as técnicas de tratamento de efluentes atualmente empregadas mostram-se ineficientes à remoção deste microcontaminante, permitindo que retorne ao consumo. Assim, a adsorção utilizando nanomateriais, como os Nanotubos de Carbono (CNTs), mostra-se uma alternativa à remoção desse micropoluentes aquático. A incorporação de nanopartículas magnéticas na estrutura dos CNTs possibilita eliminar etapas, como centrifugação e filtração, tornando a adsorção um excelente processo para o tratamento de água. O presente trabalho visa realizar um estudo cinético de remoção de tetraciclina, utilizando CNTs e CNTs magnéticos (CNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) com diferentes proporções de magnetita incorporada. Inicialmente, observou-se, que os CNTs apresentaram uma cinética mais rápida em relação às amostras magnéticas, concluindo-se, que a maior quantidade de ferro influencia diretamente aos parâmetros cinéticos, como à capacidade de absorção.

**Palavras-chave:** Nanopartículas magnéticas, Nanomateriais, Fármacos.

**Eixo Temático:** Tecnologia, Inovação e Desenvolvimento Sustentável (TIDS).

### 1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é um campo científico emergente, que envolve projetos de engenharia de nanopartículas de vários materiais. De acordo com a definição da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), nanotecnologia é

<sup>1</sup> Autor/Apresentador – Acadêmico do curso de Engenharia Química– Universidade Franciscana-UFN. E-mail: [guilhermevargas2727@gmail.com](mailto:guilhermevargas2727@gmail.com)

<sup>2,3,4</sup> Colaboradores. Acadêmicos do curso de Engenharia Química- Universidade Franciscana-UFN. E-mail: [leo.jvidal@gmail.com](mailto:leo.jvidal@gmail.com), [theodoro.rsalles@gmail.com](mailto:theodoro.rsalles@gmail.com), Mestranda do Programa de Pós-graduação em Nanociências- Universidade Franciscana-UFN. E-mail [francielebruckmann2@gmail.com](mailto:francielebruckmann2@gmail.com) e

<sup>5</sup>Professor do Programa de Pós-graduação em Nanociências- Universidade Franciscana-UFN [mortari@ufn.edu.br](mailto:mortari@ufn.edu.br)

<sup>6</sup>Orientador – Professor do Programa de Pós-graduação em Nanociências- Universidade Franciscana-UFN. E-mail: [cristianorbr@gmail.com](mailto:cristianorbr@gmail.com)

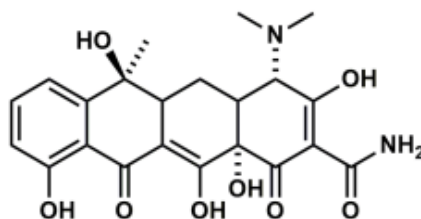
definida como "a criação e a utilização de estruturas, dispositivos e/ou sistemas com novos recursos e funções devido ao seu tamanho reduzido" (KHARE *et al.*, 2014).

O Programa Nacional de Nanotecnologia (NNI, 2010) retrata a nanotecnologia como “compreensão e controle da matéria entre aproximadamente 1 e 100 nanômetros”. Presumindo-se, que cerca de 16% dos produtos manufaturados na área da saúde das ciências da vida, além de 50% das aplicações eletrônicas e de tecnologia da informação incluirão nanomateriais (KHARE *et al.*, 2014).

A aplicação em larga escala e o surgimento de cepas microbianas super resistentes inclui os antibióticos no topo de problemas emergentes. O descarte inadequado relacionado aos métodos com pouca eficiência de descontaminação em águas residuárias, desencadeia riscos não somente à saúde humana, como também possibilita desequilíbrio à microbiota ecológica (NORVILL *et al.*, 2017).

A tetraciclina (TC) (figura 1) é um antibiótico de amplo espectro, sendo um dos fármaco mais consumidos no mundo. A maior parte das tetraciclinas de primeira geração, incluindo a própria tetraciclina, são pouco metabolizadas no organismo tendo grandes partes excretadas na forma ativa (SONG; MA; LI, 2019). Desta forma, a tetraciclina têm sido encontrada em solos e em águas superficiais e subterrâneas (AGWUH & MACGOWAN, 2006).

**Figura 1** – Estrutura química da tetraciclina



Fonte: Construção do autor.

Os nanotubos de carbono são conceitualmente estruturados por folhas de grafite enroladas em uma forma cilíndrica equivalente a “um átomo de espessura”. Em suas superfícies há alta estabilidade química, logo, poucos átomos e moléculas podem interagir diretamente com suas paredes. Ademais, sua elevada área superficial e estrutura química permitem novas funcionalizações , tornando o CNT uma boa opção para adsorver contaminantes e conduzir fármacos e/ou genes (BAO *et al.*, 2011; CHENG *et al.*, 2015; DE MARCHI *et al.*, 2018).

Um protocolo de adsorção pode ser desenvolvido considerando-se diferentes fatores experimentais: concentração do adsorvente, dosagem do adsorvente, propriedades do adsorvato e do adsorvente, pH, temperatura e presença de outros contaminantes. Os testes de adsorção podem ser realizados em batelada ou em fluxo contínuo, seguindo as coletas em processos pré-determinados. Existem vários modelos utilizados, sendo os mais comumente usados: modelo de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Raduzhkevich, realizando a cinética analisada através da energia livre, da entalpia, da entropia e da energia de ativação (BERGAOUI *et al.*, 2018; BUFFA; MANDLER, 2019; HONG *et al.*, 2018; ZHUANG; RONG; WANG, 2019).

## 2. METODOLOGIA

Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada, com temperatura ambiente e concentração inicial de tetraciclina igual a 50 mg L<sup>-1</sup> e 50 mg dos adsorventes, em volume de 100 mL da solução. Durante os testes, as alíquotas foram coletadas em momentos pré-determinados (0, 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150 e 180 minutos) e quantificados, através de espectroscopia na região ultravioleta ( $\lambda = 380$  nm) (RHODEN *et al.*, 2021). Anteriormente às análises, os nanotubos de carbono magnéticos (CNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) foram separados de suas devidas soluções utilizando-se um ímã (BRUCKMANN *et al.*, 2021).

As amostras cinéticas foram determinadas pelo software Statistica 10 (versão 10, Statsoft, USA), por regressão não linear.

Para avaliar a cinética de adsorção dos experimentos, foram utilizados os modelos de Pseudo-Primeira Ordem (PFO) e Pseudo-Segunda Ordem (PSO). (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A cinética de pseudo-primeira ordem baseia-se na não-competição de moléculas por um sítio ativo (relação 1:1) e faz-se expressa pela equação (1).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 \cdot t \quad (1)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade máxima de soluto adsorvido na superfície sólida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g<sup>-1</sup>);

$q_t$  = quantidade de soluto adsorvido na superfície sólida no tempo  $t$  (mg.g<sup>-1</sup>);

$k_1$  = constante cinética de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

A cinética de pseudo-segunda ordem, no entanto, considera a competição entre as moléculas de adsorvato para um sítio ativo (relação 2:1) e é expressa pela equação (2).

$$1/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e) - t/q_e \quad (2)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade máxima de soluto adsorvido na superfície sólida por massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$q_t$  = quantidade de soluto adsorvido na superfície sólida no tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$k_2$  = constante cinética de pseudo-segunda ordem ( $\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$ );

$t$  = tempo de contato (min).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os experimentos cinéticos foram realizados para avaliar o percentual de remoção de tetraciclina utilizando CNT.Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com diferentes quantidades de ferrita incorporada. Portanto, a partir dos modelos cinéticos foi plausível definir o melhor ajuste dos dados experimentais. Os parâmetros cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem estão representados na tabela abaixo.

Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
Adsorvente	$q_1$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_2$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ )	$R^2$
CNT	47.364	6.125	0.8315	47.363	0.0509	0.9418
CNT 1:1	49.445	0.077	0.9204	54.713	0.0021	0.9743
CNT 1:5	44.002	0.232	0.7721	47.775	0.0051	0.8386
CNT 1:10	62.269	0.495	0.9710	63.397	0.0213	0.9783

Por meio dos modelos cinéticos obtidos, foi possível perceber que os modelos de PSO apresentaram melhor ajuste nos dados experimentais, considerando maiores coeficientes de correlação ( $R^2$ ). Com base nisso, observa-se, que os CNTs apresentaram uma cinética mais rápida em relação às amostras magnéticas, já que

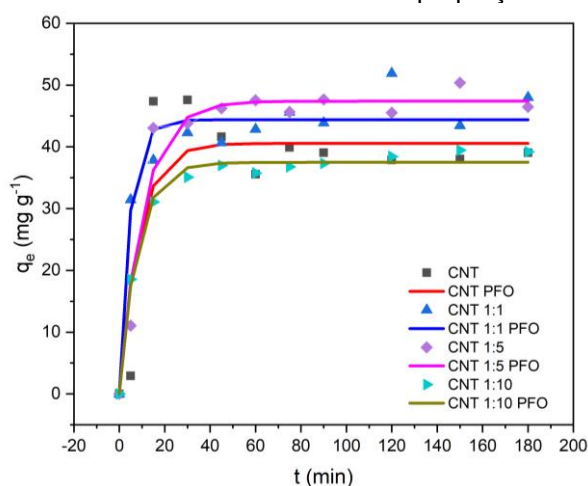


a maior quantidade de ferro influencia diretamente aos parâmetros cinéticos, como à capacidade de absorção.

Ademais, pelo modelo de pseudo-segunda ordem, é perceptível que o processo de adsorção de TC acontece por mecanismos predominantemente químicos.

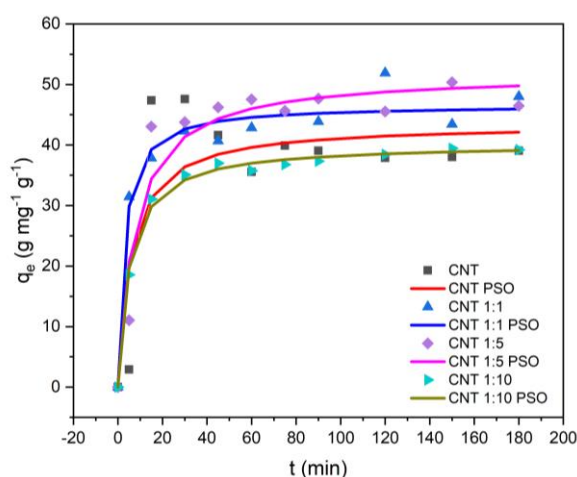
Abaixo nas figuras 2 e 3, estão representados os modelos cinéticos pseudo-roimeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO), respectivamente.

**Figura 2-** Cinética de PFO de CNTs com diferentes proporções de ferrita incorporada.



Fonte: Construção do autor.

**Figura 3-** Cinética de PSO de CNTs com diferentes proporções de ferrita incorporada



Fonte: Construção do autor.

Com a visualização das figuras, é possível observar que à medida que ocorre o aumento da quantidade de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na superfície do CNT, acontece uma redução na

capacidade de adsorção, em virtude da redução da área específica do nanomaterial (RHODEN *et al.*, 2021).

#### 4. CONCLUSÃO

Observou-se, mediante o estudo cinético, que o modelo pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, sendo possível perceber que o processo de adsorção da tetraciclina ocorre por mecanismos predominantemente químicos. Com base nisso, é possível verificar que os CNTs apresentaram uma cinética mais rápida em relação às amostras magnéticas, uma vez que a quantidade de ferro incorporada na estrutura dos nanomateriais influencia diretamente aos parâmetros cinéticos, como à capacidade de adsorção. No entanto, observa-se que os compostos magnéticos têm maior capacidade de adsorção em comparação com os CNTs não magnéticos.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, a CNPq, a FAPERGS e ao Laboratório de materiais magnéticos nanoestruturados (LaMMaN).

#### REFERÊNCIAS

BAO, H.; PAN, Y.; PING, Y.; SAHOO, N. G.; WU, T.; LI, L.; LI, J.; GAN, L. H. Chitosan functionalized graphene oxide as a nanocarrier for drug and gene delivery. **Small**, v. 7, n. 11, p. 1569-1578, 2011.

BRUCKMANN, F.S.; SALLES, T.R.; REIMANN, M.T.W.; FERNANDES, L.S.; SILVA, I.Z.; MORTARI, S.R.; RHODEN, C.R.B. Fácil e rápida obtenção de celulose nanocristalina magnética. **Disciplinarum Scientia**, v. 21, n. 2, p. 103-113, 2020.

CHENG, Z.; LIAO, J.; HE, B.; ZHANG, F.; HUANG, X.; ZHOU, L. One-Step Fabrication of Graphene Oxide Enhanced Magnetic Composite Gel for Highly Efficient Dye Adsorption and Catalysis. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 7, p. 1677-1685, 2015.

DE MARCHI, L.; PRETT, C.; GABRIEL, B.; MARQUES, P.A.A.P.; FREITAS, R.; NETO, V. An overview of graphene materials: Properties, applications and toxicity on aquatic environments. **Science of Total Environment**, v. 631-632, p. 1440-1456, 2018.

**Encyclopedia of Food Microbiology**: Nanotechnology. 2<sup>a</sup> ed. Estados Unidos: Elsevier, 2014. p. 893-900. v. 2.

FAGUNDES, A. P. **Nanocompósito de polietileno de ultra alto peso molecular com nanohidroxiapatita e bentonita organofílica como adsorvente de tetraciclina em meio aquoso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 136, 2019.

NORVILL, Z. N.; TOLEDO-CERVANTES, A.; BLANCO, S.; SHILTON, A.; GUIEYSSE, B.; MUÑOZ, R. Photodegradation and sorption govern tetracycline removal during wastewater treatment in algal ponds. **Bioresource technology**, v. 232, p. 35-43, 2017.

RHODEN, C.R.B.; BRUCKMANN, F.S.; SALLES, T.R.; JUNIOR, C.G.K.; MORTARI, S.R. Study from the influence of magnetite onto removal of hydrochlorothiazide from aqueous solutions applying magnetic graphene oxide. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102262, 2021. ISSN 2214-7144.

SONG, Z.; MA, Y.; LI, C. The residual tetracycline in pharmaceutical wastewater was effectively removed by using MnO<sub>2</sub>/ graphene nanocomposite. **Science of the Total Environment**, v. 651, p. 580-590, 2019.