

USO DE MCM-41#OG EM ALGINATO COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE HIDROXICLOROQUINA

Fábio Yuiti Nakasato (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Jean César Marinozi Vicentini (Coorientador), Mara Heloísa Neves Olsen Scaliante (Orientador), e-mail: mhnoscaliante2@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia/Maringá, PR.

Engenharias – Engenharia Química

Palavras-chave: Fármacos, Micropoluentes, Peneira molecular.

Resumo:

O consumo e a consequente emissão do fármaco hidroxiclороquina às matrizes aquáticas sofreu um considerável aumento durante a pandemia do COVID-19. Uma das técnicas existentes para a remoção deste contaminante emergente é a adsorção, que apresenta vantagens como baixo custo, fácil operação e não geração de produtos secundários. Dessa forma, o objetivo do trabalho foi avaliar a remoção do composto hidroxiclороquina, *in natura*, a partir do emprego de pérolas de MCM-41 funcionalizada em grafeno. A composição das pérolas utilizadas foi de 2,0 g.L⁻¹ de MCM-41#OG em alginato. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Observou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor representa o processo de adsorção em questão.

Introdução

Desde março de 2020, a hidroxiclороquina se tornou um dos fármacos mais consumidos devido à sua divulgação como medicamento eficaz no tratamento da COVID-19 (GASMI et al., 2021). Tais fármacos se configuram como contaminante emergente que podem ser removidos por métodos alternativos de tratamento de água, como a adsorção, que apresenta vantagens como a possibilidade de reutilização do adsorvente e a não geração de produtos secundários (AL-KHATEEB, ALMOTIRY E SALAM, 2014).

A MCM-41 é uma peneira molecular de alta relevância e alvo de diversas pesquisas em catálise e adsorção devido às suas propriedades como grande área superficial, volume de poros, capacidade de sorção de hidrocarbonetos, estabilidade térmica e facilidade de síntese. Sua eficiência pode ser incrementada por meio da funcionalização de sua superfície, utilizando o óxido de grafeno (OG), por exemplo, que possui características hidrofóbicas, ampla área superficial e diversos grupos funcionais em sua superfície que favorecem a capacidade de adsorção (AKPOTU E MOODLEY, 2018). Tal combinação resulta em MCM-41#OG, um material em pó que, após ser utilizado em um processo de adsorção, é difícil de ser separado da

água. Para facilitar sua recuperação, portanto, uma boa alternativa é a sua encapsulação com alginato, biopolímero com atributos favoráveis à adsorção e de fácil obtenção (HACHEMAOUI, 2020).

Dessa forma, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a remoção do composto hidroxiclороquina, in natura, a partir do emprego de pérolas de MCM-41 funcionalizada em grafeno, abordando desde a composição da pérola até estudos como cinética de adsorção.

Materiais e Métodos

MATERIAIS

Hidroxiclороquina ($C_{18}H_{26}ClN_{30}$, SigmaAldrich), MCM-41 funcionalizada em óxido de grafeno, alginato de sódio ($(C_6H_7NaO_6)_n$, Dinâmica), cloreto de cálcio ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$, Synth) e água destilada.

A imobilização do MCM-41#OG utilizando o alginato de sódio como matriz polimérica foi inspirada na metodologia de Dalponte (2016). Primeiramente 0,1 g de pó de MCM-41#OG, previamente sintetizado em concentrações de 0,25 a 1,25 $g \cdot L^{-1}$, foi dissolvido em 50 mL de água destilada sob agitação. Posteriormente, foi adicionado alginato de sódio (AS) 2% (m/v) na solução de MCM-41#OG, ainda sob agitação até atingir a homogeneização total, formando uma solução de ALG-MCM-41#OG. Esta solução foi gotejada com auxílio de uma bomba peristáltica, operando a uma vazão de 1,5 $mL \cdot min^{-1}$, em solução de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) 2% (m/v), em banho termostático a 15°C, formando instantaneamente hidrogéis ALG-MCM-41#OG em forma de esferas. A solução $CaCl_2$ contendo as esferas foram mantidas sob refrigeração a 4°C durante 24 horas para maturação. Por fim, foram lavadas abundantemente com água deionizada para remoção do cloreto de cálcio não incorporado.

PROCEDIMENTO DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Uma solução estoque de hidroxiclороquina na concentração de 1000 $mg \cdot L^{-1}$ foi preparada em água ultrapura. A partir da diluição em água ultrapura, foi feita a curva de calibração para o poluente em uma faixa de concentração de 1 a 50 $mg \cdot L^{-1}$ lida respectivamente no comprimento de onda de (λ_{max}) 245 nm. A dosagem do adsorvente utilizado para os ensaios em batelada foi de 40 $g \cdot L^{-1}$, ou seja, uma massa de esferas ALG-MCM-41#OG de 2,0 g foi utilizada em contato com 50 mL de solução contendo a hidroxiclороquina. A mistura foi colocada em Erlenmeyer de 125 mL e posteriormente agitada em incubadora com velocidade de agitação constante de 175 rpm. Após o tempo de contato, as amostras foram coletadas, filtradas em membranas de nitrato de celulose de 0,22 μm e analisadas em espectrofotômetro UV-VIS, modelo Shimadzu UV1800. As curvas cinéticas foram obtidas na concentração inicial de 10 $mg \cdot L^{-1}$ em um intervalo de tempo de 0 a 300 min sob temperatura de 30°C, 40°C e 50°C. Em meio aos testes cinéticos foram realizados também a avaliação do tempo de adsorção em que se atinge o equilíbrio, bem como a porcentagem de remoção do contaminante ao longo desse processo por meio da

Equação 1. A capacidade de adsorção para todos os testes experimentais foi calculada pela Equação 2.

$$\%Remoção = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (1) \quad \text{e} \quad q_t = q_e = \frac{V \cdot (C_0 - C)}{m} \quad (2)$$

Em que q_t corresponde à capacidade de adsorção no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_0 e C são a concentração inicial e as concentrações no tempo t respectivamente, V refere-se ao volume da solução aquosa contendo a hidroxicloroquina (mL) e m é a massa do adsorvente utilizado nos testes de adsorção.

Resultados e Discussão

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Pelo gráfico de porcentagem de remoção de hidroxicloroquina em função do tempo (Figura 1.a), nas temperaturas de 30°C, 40°C e 50°C, verificou-se que quanto menor a temperatura, maior a capacidade de adsorção, o que indica que a reação é exotérmica. Além disso, foi observado que o equilíbrio é atingido aos 270 minutos de adsorção. Ao analisar os dados de ajuste aos modelos cinéticos e o gráfico correspondente (Figura 1.b), notou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, uma vez que apresentou maior valor de coeficiente de determinação ($r^2 = 0,99329$) em comparação com o de pseudo-primeira ordem ($r^2 = 0,96699$). Tal fato sugere que o processo de adsorção é controlado por quimiossorção, envolvendo forças de valência por compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (SHAO, 2014). O valor da capacidade máxima de adsorção encontrada pelo modelo de pseudo-segunda ordem foi de $q_{m\acute{a}x} = 0,37283$.

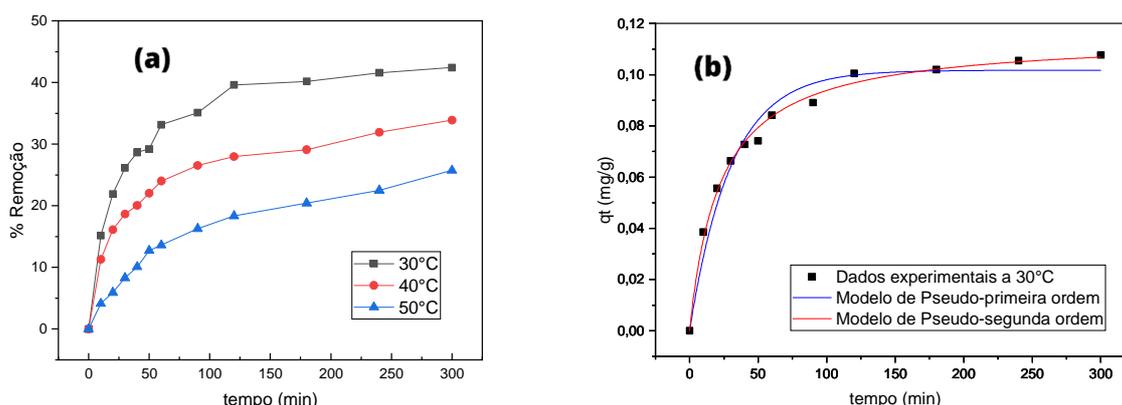


Figura 1 – (a) Porcentagem de remoção de hidroxicloroquina nas três temperaturas (30°C, 40°C e 50°C) e (b) ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados a 30°C.

Conclusão

Constatou-se que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de adsorção, o que sugere que o processo é controlado por adsorção química. Além disso, observou-se que a reação envolvida é exotérmica, uma vez que foram atingidas maiores porcentagens de remoção de hidroxyclorequina nos testes a temperaturas menores. Apesar da porcentagem de remoção atingida no equilíbrio a 30°C não ter sido satisfatória, estando ainda distante de uma remoção total do poluente, a imobilização do MCM-41#OG em pérolas de alginato simplificou a separação dos adsorventes da solução de hidroxyclorequina pós adsorção. Seria válido, portanto, a realização de mais estudos a respeito do adsorvente, explorando possibilidades como a liofilização e reutilização das pérolas.

Agradecimentos

Os autores gentilmente agradecem ao PIBIC/CNPq/FAUEM.

Referências

AKPOTU, S. O.; MOODLEY, B.. Application of as-synthesised MCM-41 and MCM-41 wrapped with reduced graphene oxide/graphene oxide in the remediation of acetaminophen and aspirin from aqueous system. *Journal of environmental management*, v. 209, p. 205-215, 2018.

AL-KHATEEB, L. A.; ALMOTIRY, S.; SALAM, M. A.. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. *Chemical Engineering Journal*, v. 248, p. 191- 199, 2014.

GASMI, A. et al. Chloroquine and hydroxychloroquine in the treatment of COVID-19: the neverending story. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 105, n. 4, p. 1333-1343, 2021.

HACHEMAOUI, M. et al. Composites beads based on Fe₃O₄@ MCM-41 and calcium alginate for enhanced catalytic reduction of organic dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 164, p. 468-479, 2020

SHAO, Y. et al. Application of Mn/MCM-41 as an adsorbent to remove methyl blue from aqueous solution. ***Journal of colloid and interface science***, v. 429, p. 25-33, 2014.