https://eventos.utfpr.edu.br//sicite/sicite2020

Biossorção da tetraciclina em água residuária sintética por biomassa de macrófita aquática *Pistia stratiotes*

Biosorption of tetracycline in synthetic wastewater using aquatic macrophyte biomass *Pistia stratiotes*

Roberta Sofia de Alcântara Losso
robertasofia@live.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Ismael Laurindo Costa Junior
isma_jr@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.
Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.

RESUMO

A presença de fármacos residuais encontrados no meio ambiente tem se tornado corriqueiro, mesmo que em baixas concentrações, o que acaba tornando as bactérias resistentes a esse tipo de medicamento. Neste estudo, avaliou-se a remoção do antibiótico tetraciclina por meio do processo de biossorção. O material utilizado foi a biomassa da macrófita aquática *Pistia stratiotes*, produzido através de tratamentos físicos e químicos. Para a otimização do processo de adsorção, analisou-se o efeito das variáveis pH e massa do biossorvente por meio de delineamento composto central rotacional 2^2 (DCCR). A cinética e isotermas do processo foram avaliados por meio de ensaios de adsorção em bateladas que demonstrou melhor condição em meio alcalino, com remoção superior a 30%. No estudo cinético, a adsorção do fármaco se ajustou melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. Tanto o modelo de Langmuir quanto o de Redlich-Petersen descrevem melhor o processo de adsorção, onde os dados do equilíbrio foram bem ajustados. O valor máximo de TCT adsorvido pela biomassa foi de q_m= 6,2 mg g^{-1} , mediante ao tratamento de 300°C. Conclui-se que a biomassa estudada é promissora para a biossorção da tetraciclina em meio aquoso.

PALAVRAS-CHAVE: Biossorvente. Fármacos. Antibióticos. Poluentes. Adsorção.

ABSTRACT

The presence of residual drugs found in the environment has become commonplace, even at low concentrations, which ends up making bacteria resistant to this type of medication. In this study, the removal of the antibiotic tetracycline through the biosorption process was evaluated. The material used was the biomass of the aquatic macrophyte Pistia stratiotes, produced through physical and chemical treatments. For the optimization of the adsorption process, the effect of the pH and mass variables of the biosorbent was analyzed using a central rotational composite design 2^2 (DCCR). The kinetics and isotherms of the process were evaluated by batch adsorption tests that showed better condition in alkaline medium, with removal greater than 30%. In the kinetic study, the drug adsorption was better adjusted to the pseudo-second order model. Both the Langmuir and Redlich-Petersen models better describe the adsorption process, where the equilibrium data was well adjusted. The maximum value of TCT adsorbed by biomass was q_m = 6.2 mg g^{-1}, by treating 300 ° C. It is concluded that the biomass studied is promising for the biosorption of tetracycline in aqueous medium.

KEYWORDS: Biosorbent. Drugs. Antibiotics. Pollutants. Adsorption.

INTRODUÇÃO

Os antibióticos são fármacos amplamente usados, sendo desenvolvidos para serem persistentes. Ultimamente, este tipo de fármaco tem sido encontrado com frequência no meio ambiente por não serem totalmente metabolizados pelo organismo humano. O mau uso desses antibióticos causa, em alguns microrganismos, uma resistência ao medicamento. As tetraciclinas são eficazes contra um grande número de bactérias gram-positivas e gram-negativas e são muito usadas na medicina humana e veterinária. “Uma grande quantidade deste antibiótico é excretada pelas fezes e pela urina, o traço da concentração de tetraciclina presente em dejetos animais varia até 216 mg L^{-1}” (KUMAR, 2005, p. 2082-2085). A biossorção é uma maneira eficaz e alternativa que auxilia na remoção destes microcontaminantes, com um bom custo/benefício em comparação a outros métodos. Neste contexto, propõem-se a aplicação dessa biomassa visando a remoção do antibiótico tetraciclina em meio aquoso.

MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico: ácido nítrico 65% (Alphatec), hidróxido de sódio 99% (Alphatec), ácido clorídrico 37% (Anidrol), Cloreto de Sódio 99% (Dinâmica) e Tetracilcina (TCT) (Sigma-Aldrich) padrão analítico para cromatografia com pureza de 99,98%. O comprimento de onda máxima de absorção da tetraciclina foi determinado através do Espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis de varredura com feixe duplo, marca PerkinElmer, modelo Lambda 45, realizando uma varredura ao longo da faixa espectral do visível (400 a 700 nm). A quantificação ocorreu por meio da curva de calibração gerada através da leitura da absorbância de soluções com concentrações conhecidas (2 a 26 mg/L).

As macrófitas foram coletadas no Reservatório de Itaipu, na cidade de São Miguel do Iguaçu no Paraná. As plantas foram higienizadas e utilizou-se apenas as folhas, que foram secas a 80°C na estufa. Em sequência, foram trituradas até a obtenção de um sólido fino e ativadas por meio de tratamento químico com HNO_3 0,5 mol/L. Separou-se 3 porções da biomassa e levou-se cada parte à mufla nas temperaturas 100, 200 e 300°C, posteriormente acondicionadas em recipientes fechados;

As análises foram realizadas para determinação do teor de umidade, cinzas, matéria orgânica volátil e densidade aparente, sendo apresentados os resultados médios (Instituto Adolfo Lutz, 2008). A quantidade de grupos ácidos e básicos dos biossorventes foi avaliada pelo método de Boehm (2002, p.145–149). A caracterização das cargas superficiais foi realizada determinando-se o pHPCZ das biomassas in natura e pré-tratadas. Para isso, adicionou-se 0,5g do biossorvente em 50mL de solução de cloreto de sódio 0,1M, sob condições de pH inicial de 2 a 12, ajustados com solução de ácido clorídrico 0,1 M para a faixa ácida e hidróxido de sódio 0,1M para os valores de pH básico. Após 24h de agitação na incubadora Shaker modelo LAC-2000 da marca Lactea, a 200 rpm, realizou-se a leitura do pH final onde os valores obtidos foram expressos em um gráfico da variação do pH inicial em função do final;

Um planejamento fatorial 2^2 foi utilizado com a finalidade de verificar a influência dos fatores pH e massa de cada biossorvente na remoção do TCT, usando o *software Statistica 7.0*. Realizou-se ensaios com batelada sob agitação de 300 rpm durante 24h à 25°C, utilizando 50 mL a 20 mg L^{-1} de TCT com pH ajustado e massa definida para cada ensaio de acordo com o delineamento. Com o objetivo de otimizar as condições obtidas com a modelagem inicial, utilizou-se um DCCR²com 3 repetições no ponto central, totalizando 12 ensaios (Tabela 1).

Tabela 1. Fatores experimentais e variáveis codificadas do DCCR para biossorção da TCT

Fatores Experimentais	Variáveis e Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
pH	7,2	8	10	12	12,8
massa (mg)	11,8	20	40	60	68,2

Fonte: autoria própria (2020)

Os experimentos para o estudo das isotermas de adsorção que melhor descrevem o processo foram conduzidos no melhor pH e temperatura obtidos na otimização. Foram preparadas bateladas em duplicata com dez concentrações na faixa de 1 a 30 mg/L. Após o equilíbrio de 12 horas à temperatura de 25°C foram feitas as medidas de concentração na fase aquosa. Os dados cinéticos de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson (AMUDA, 2007, p.174-18; KANITZ, 2009, p.643-650; BARROS, 2001, p.89).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na tabela 2, são apresentados os resultados obtidos com base nas análises de caracterização.

Tabela 2. Características físico-químicas da biomassa

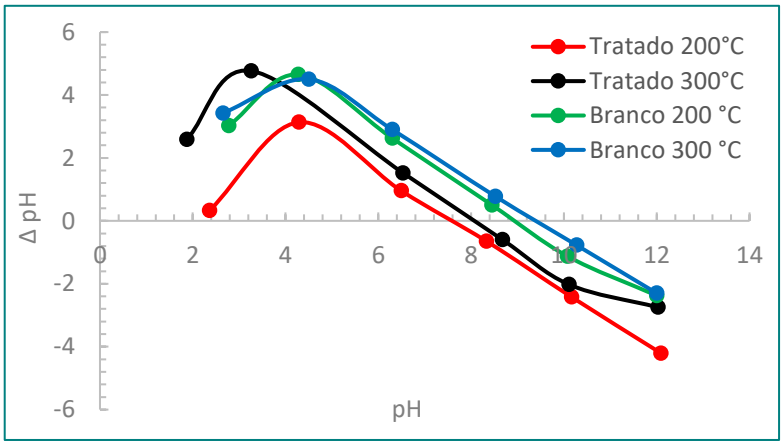
Parâmetro	Químico a 200°C	Químico a 300°C	Branco a 200°C	Branco a 300°C
Cinzas (%)	39,74%	34,27%	21,22%	14,63%
Umidade (%)	3,94%	3,52%	1,51%	1,21%
Voláteis(%)	20,61%	15,82%	28,86%	35,55%
Densidade (g/ cm^3)	0,11	0,12	0,21	0,18
Grupo ácido (mEq g^{-1})	4,78	4,15	2,85	2,00
Grupo básico (mEq g^{-1})	2,48	3,03	3,52	3,80

Fonte: autoria própria (2020)

Os biossorventes preparados pelo tratamento químico são compostos majoritariamente por matéria mineral (34,27 a 39,74%) enquanto os obtidos por tratamento térmico apresentam maior conteúdo orgânico (28,86 a 35,55%). Isso se deve ao ataque do HNO_3 que consome parte da composição orgânica. As superfícies das biomassas tratadas quimicamente possuíram maior quantidade de grupos ácidos (4,78 e 4,15 mEq g^{-1}) e menores densidades (0,11 e 0,12 g/cm^3). Estes valores foram superiores ao obtidos para os grupos ácidos na biomassa sem tratamento (2,00 e 2,85 mEq g^{-1}) e inferiores as densidades (0,18 e 0,21 g/cm^3). A quantidade de grupos básicos foi semelhante em todos os tratamentos (2,48 e 3,80 mEq g^{-1}).

O ponto de carga zero é o valor no qual um sólido apresenta carga nula em sua superfície, sendo importante pois nos permite presumir a carga na superfície do adsorvente em função do pH. Os valores obtidos estão representados na Figura 1.

Figura 1. Ponto de carga zero para os diferentes tipos de biossorvente preparado com biomassa de macrófita



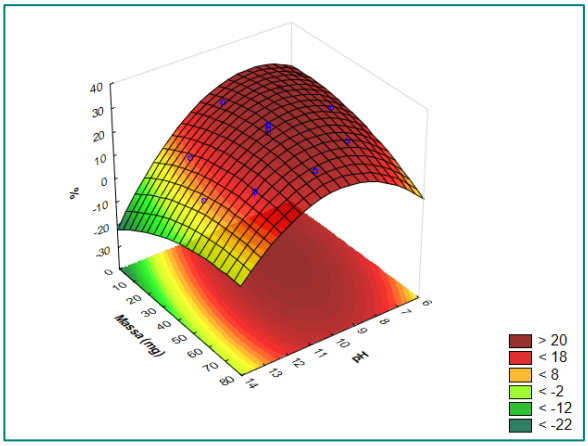
Fonte: autoria própria (2020)

Foi verificado que os valores são de aproximadamente 8,3 para a biomassa tratada a 200°C, 8,7 para a biomassa a 300°C, 10,0 para o branco a 200°C e 10,2 para o branco a 300°C. Abaixo destes valores o sólido apresenta uma carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de ânions e acima deste valor, a superfície está carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions.

A aplicação do delineamento experimental 2^2 como planejamento inicial apontou necessidade de deslocamento nas faixas de pH e massa para melhora da remoção. Então, realizou-se o deslocamento do planejamento inicial por meio do DCCR 2^2 (Tabela 1). Os biossorventes que tiveram uma melhor remoção foram os que receberam tratamento químico e térmico a 200 e 300°C, removendo até 56% da tetraciclina em solução. A combinação no tratamento com HNO_3 e aquecimento a 300°C possivelmente favorecem a mineralização da biomassa, propiciando uma estrutura menos amorfa e com potencialização dos sítios de sorção. Este biossorvente foi selecionado para a otimização da massa e do pH de trabalho das etapas seguintes do estudo.

A inspeção da superfície de respostas (Figura 2) e da análise de variância (ANOVA) permitiu observar que a maior remoção por biossorção de TCT no ensaio número 6 (pH=6 e massa=40mg) com remoção superior a 30% e pH alcalino.

Figura 2. Superfície de resposta para a remoção (%) da TCT de acordo com o DCCR 2^2

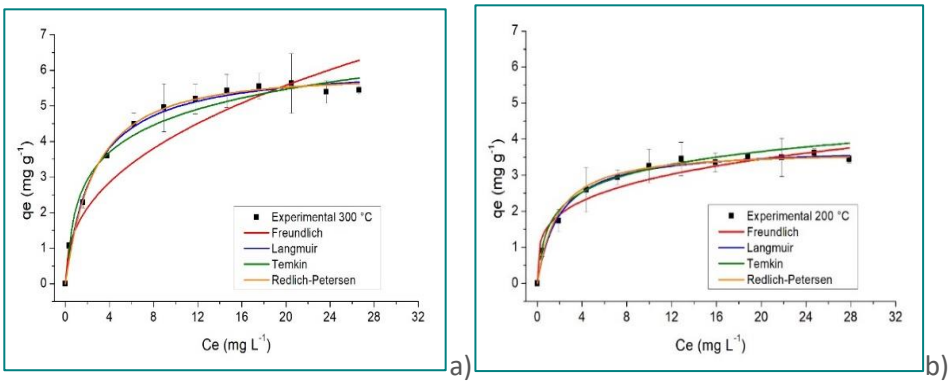


Fonte: autoria própria (2020)

Verificou-se que com menores quantidades de biossorvente e pHs mais elevados, obtém-se maior remoção do antibiótico tetraciclina. A remoção sugerida para a biomassa com tratamento químico e térmico (200 e 300°C) foi superior a 30%, ocorrendo em pH alcalino (entre 7 e 12) e massa em torno de 20 e 70 mg.

Os dados experimentais e ajustes dos modelos de isoterma utilizados no estudo do equilíbrio de sorção são apresentados na Figura 3 (a) e (b);

Figura 3. Isoterma de biossorção da TCT química e termicamente a 200°C (a) e a 300°C



Fonte: autoria própria (2020)

A inspeção dos gráficos permite inferir que todos os modelos tendem a se ajustar os dados experimentais. Os parâmetros de equilíbrio ajustados pelos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Petersen, para o corante reativo temperatura de 25°C, bem como seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) são apresentados na Tabela 3. Os valores foram estimados a partir de regressão não linear utilizando o método simplex no software Origin 8.

Tabela 3. Parâmetros isotérmicos para ajuste dos dados experimentais de adsorção da TCT em biomassa tratada

Tratamento	Langmuir			Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2
Químico 200°C	3,8±0,1	0,5±0,05	0,99	1,6±0,1	3,9±0,5	0,95
Químico 300°C	6,2±0,2	0,4±0,04	0,99	2,4±0,2	3,5±0,5	0,95
Tratamento	Temkin			Redlich-Petersen			
	B	k_T	R^2	a_R	k_R	β	R^2
Químico 200°C	0,7±0,03	9,3±1,5	0,98	0,5±0,1	2,0±0,4	1,0±0,1	0,99
Químico 300°C	1,1±0,06	7,2±1,8	0,98	0,3±0,1	2,2±0,3	1,1±0,05	0,99

Fonte: autoria própria (2020)

Verificou-se que os melhores ajustes ocorreram para o modelo de Langmuir e de Redlich-Petersen, ambos apresentando R^2 de 0,99 para as biomassas tratadas a 200°C e 300°C. A capacidade máxima de biossorção (q_m) da biomassa, considerando o modelo de Langmuir, variam de 6,2 a 3,8 mg g^{-1} de acordo com cada tratamento. Este modelo considera que o adsorvente possui número limitado de posições na superfície. As moléculas podem ser adsorvidas até o ponto em que todos os sítios superficiais sejam ocupados, sendo que adsorção somente ocorrerá em sítios livres e quando o equilíbrio é atingido não ocorrem mais interações entre as moléculas adsorvidas, nem entre elas e o meio.

O modelo de Ridleich-Petersen também obteve resultado satisfatório, apresentando um ajuste favorável a adsorção da tetraciclina em ambos os tratamentos com R^2 de 0,99. Este modelo prevê um comportamento heterogêneo na superfície do adsorvente.

CONCLUSÃO

O objetivo desta pesquisa foi avaliar o processo de biossorção da tetraciclina empregando como biossorvente a biomassa de macrófita aquática sob diferentes tratamentos térmicos.

A melhor condição experimental obtida para essa biomassa foi em pH alcalino, com percentual de remoção superior a 56%.

Para a isoterma de adsorção, os modelos de Langmuir e Redlich-Petersen descreveram de maneira satisfatória os dados experimentais, indicando o valor máximo adsorvido (q_m) de 6,2 para a biomassa de 300°C.

Portanto, a utilização de biomassa de macrófita aquática no processo de adsorção da TCT mostrou-se eficiente conforme os resultados obtidos.

REFERÊNCIAS

AMUDA, O.S.; GIWA, A.A.; BELLO, I.A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. **Biochemical Engineering Journal**. v. 36, n. 2, p.174-18, 2007.

BARROS, A.R.B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes.** Florianópolis, 2001. 89p. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. 2001

BOEHM, H P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, p.145–149, 2002.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análises de alimentos. 4ª ed. (1ª Edição digital), 2008. 1020 p

KANITZ JÚNIOR, O.; GURGEL, L.V.A.; DE FREITAS, R.P.; GIL, L.F.; Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.643-650; 2009.

Kumar K.; Gupta S. C.; Baidoo S. K.; Chander Y.; Rosen C. J. Antibiotic Uptake by Plants from Soil Fertilized with Animal Manure, **J. Environ. Qual**, 2005; 34: 2082–2085.