

PROCESSO COMBINADO DE ADSORÇÃO, DESSORÇÃO E OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FÁRMACOS EM MEIO DE METANOL.

Mariane Moreira Mendanha; William Santacruz Parra

Artur de Jesus Motheo

Universidade de São Paulo

marianemendanha@usp.br

Objetivos

Analisar a oxidação eletroquímica associada a processo de adsorção com carvão ativo, seguido de dessorção com metanol (MeOH), como uma estratégia viável para a remoção e degradação de fármacos (e.g. tetraciclina (TC)) encontrados em concentrações baixas em meios aquosos, visando aprimorar os tratamentos de água

Métodos e Procedimentos

As determinações das isotermas de adsorção do carvão ativo granulado empregaram frascos âmbar contendo, cada um deles, entre 0,10 e 1,5 g de carvão e solução de 100 mg L⁻¹ de TC em água. Todas as soluções foram mantidas sob agitação magnética por 24h para garantir o equilíbrio termodinâmico. Foram tiradas amostras em vários intervalos de tempo para observar o decaimento da concentração da TC. Foi utilizada cromatografia líquida de alta eficiência para fazer o monitoramento da concentração da TC.

O processo de adsorção/dessorção foi realizado em uma coluna de vidro preenchida com carvão ativado granulado, a solução foi mantida em fluxo constante usando uma bomba peristáltica acoplada à coluna. Assim, inicialmente uma solução de TC foi circulada por 7 h para

promoção da adsorção no carvão. Com esse mesmo sistema, a dessorção foi feita utilizando MeOH como solvente.

Por outra parte, foram feitos experimentos de eletro-oxidação em soluções de 100 mg L⁻¹ de TC contendo ácido sulfúrico como eletrólito suporte. Foi usando um ânodo de mistura de óxidos metálicos (MOM) de composição nominal Ti/Ti_{0.7}Ru_{0.3}O₂ e um cátodo de aço. A densidade de corrente aplicada foi de 10 mA cm⁻² fornecido por um potenciostato. Antes de cada eletrólise o ânodo foi ativado por 20 min em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ a 40 mA cm⁻² para remover impurezas no eletrodo.

Resultados

Os testes de adsorção usando diferentes massas de carvão foram usados para calcular as isotermas e determinar algumas características do carvão ativo. A partir das concentrações de equilíbrio da TC adsorvida no carvão foram calculadas diferentes isotermas (Langmuir, Freundlich e BET), sendo que o melhor ajuste ocorreu para a isoterma de Langmuir.

Foi implementada uma coluna de adsorção/dessorção para pré-concentrar a TC como etapa previa da oxidação eletroquímica. A adsorção de TC nessa coluna alcançou

porcentagens de remoção de 54% do contaminante, isto devido a que o tamanho da coluna era pequeno, e ao cobrir todos os sítios de adsorção, não foi possível conseguir uma porcentagem maior de adsorção, no entanto, a implementação de uma coluna de tamanho maior ajudará a aumentar a concentração de TC adsorvida. Os testes de dessorção levaram a obtenção de concentração maior do poluente em MeOH, para o tratamento eletroquímico ser mais efetivo (Mello et al., 2022).

Para a oxidação eletroquímica foram realizadas eletrólises de 100 mg L⁻¹ de TC em água usando um anodo de mistura de óxidos metálicos. Foram avaliadas a vazão do sistema (200-600 mL min⁻¹), força iônica (20-80 mmol L⁻¹) e eletrólito suporte (NaCl, HCl e H₂SO₄). Com o aumento na vazão aumenta a porcentagem de remoção da TC até 64%. Foi estudado a influência da força iônica no sistema com diferentes concentrações do eletrólito suporte H₂SO₄, obtendo uma melhor remoção ao incrementar a força iônica, no entanto, após 40 mmol L⁻¹ a porcentagem de remoção não teve uma variação significativa. Por fim, vários eletrólitos suporte foram testados com melhores resultados para NaCl e HCl, com remoções de até 99%, conforme sugerido na literatura (Santacruz et al., 2022).

Com os parâmetros otimizados, foi analisada a degradação em meio de metanol e avaliando também a influência que tem uma pequena proporção de água no meio de metanol. Foi possível observar que uso de metanol como solvente para a eletrólise de TC melhorou a eficiência de degradação, alcançando maiores remoções do contaminante (Figura 1).

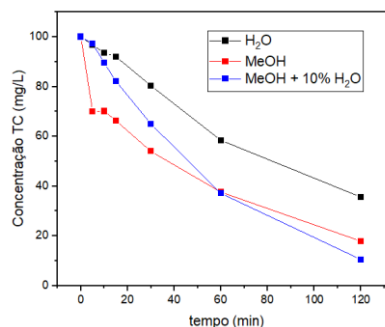


Figura 1. Decaimento da concentração de TC durante a oxidação eletroquímica ($I = 40 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, Vazão = 600 mL min^{-1}).

No momento de realizar a dessorção, podem ficar retidas pequenas porcentagens de água, assim, ao avaliar o efeito de uma pequena porcentagem de água no MeOH, foi observado que melhorou levemente a alcançando uma remoção 90% de TC.

Conclusões

Foi possível concluir que os testes de adsorção mostram um melhor ajuste na isoterma de Langmuir, que é possível realizar de forma eficiente a degradação de TC em meio de MeOH, sendo grande parte da remoção é devido as espécies oxidativas formadas a partir do MeOH e do eletrólito suporte e, que o uso do processo combinado é promissor para o tratamento de efluentes.

Referências

- G.L. Dotto, M.L.G. Vieira, J.O. Gonçalves, L.A. A. Pinto. Química Nova. 34, 7, 1193-1199 (2011).
- R. de Mello, A.J. Motheo, C. Sáez, M.A. Rodrigo. Electrochimica Acta. 425, 140681 (2022).
- W. Santacruz, I. Fiori, R. de Mello, A. J. Motheo. Chemosphere.307, 4, 136157 (2022).