

ADSORÇÃO DE POLUENTE EMERGENTE CLOREXIDINA COM O MOF ZIF-67

Francisco Alex de Sousa Silva ¹
Ana Beatriz de França Silva Araújo ²
Tellys Lins Almeida Barbosa ³
Meiry Gláucia Freire Rodrigues ⁴

RESUMO

A ZIF-67 (Zeolite Imidazolate Framework-67) [Co(mim)₂, mim = 2-metilimidazol] trata-se de uma isoestrutura da ZIF-8 (Zinc Imidazolate Framework-8), ou seja, a estrutura é praticamente idêntica, diferindo apenas no metal ligante, que neste caso é o cobalto. Esta ZIF possui um tamanho de poro de cerca de 0,34 nm. Em geral, o ZIF-67 pode ser sintetizado principalmente por meio do método solvotérmico. A utilização de MOFs como adsorvente na remoção de fármacos tem grandes vantagens, já que essas estruturas híbridas possuem sítios ativos seletivos e estrutura cristalina porosa com grande faixa de variação para diferentes aplicações. A Clorexidina é considerada um agente antimicrobiano de amplo espectro que atua sobre bactérias, aeróbicas e anaeróbicas, fungos e leveduras. A Clorexidina e seus metabólitos chegam até as estações de tratamento de esgoto de diversas formas, entre elas por meio da excreção e descarte indevido. Essas substâncias não são tratadas de forma adequada no sistema de tratamento convencional de esgoto, podendo retornar para consumo humano, quando ocorre a liberação desse esgoto já tratado para o solo, ambiente aquático e outros meios. Além disso a exposição dos organismos a essas substâncias, pode se dar de forma crônica, devido à baixa dose que pode ser absorvida pelo organismo de forma progressiva. O objetivo do trabalho é sintetizar o ZIF-67 e avaliar sua capacidade na remoção da Clorexidina em efluentes aquosos. A síntese do nanomaterial foi realizada pelo método sovotérmico. Foram realizados 11 experimentos em sistema batelada, a partir de um planejamento fatorial 2³ com triplicata no ponto central. As variáveis em estudo foram a concentração inicial da Clorexidina (20, 25 e 30 mg.L⁻¹), o tempo de contato entre o adsorvente e a solução de Clorexidina (1, 3,5 e 6 horas) e a massa (0,04, 0,05 e 0,06 g). Por meio de curva de calibração previamente realizada e utilização de um espectrofotômetro, foi possível a análise das concentrações das soluções de Clorexidina e dos ensaios realizados. A partir desses resultados foram calculados a percentagem de remoção %Rem e a capacidade de remoção q_{eq} em relação à Clorexidina. A caracterização do nanomaterial foi realizada utilizando o método de Difração de raios-X (DRX), e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A estrutura Zeolítica Imidazolada ZIF-67 foi obtida com sucesso, apresentando picos bem definidos, configurando o nanomaterial como cristalino. As capacidades de adsorção da Clorexidina determinada para o ZIF indicaram que o nanoadsorvente é promissor para adsorção do fármaco. O valor de remoção máxima da Clorexidina utilizando o ZIF-67 foi de 91,49 %.

Palavras-chave: Nanotecnologia, ZIF-67, Fármaco, Adsorção.

¹ Graduando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, francisco.sousa@eq.ufcg.edu.br;

² Graduando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, beatriz.franca@eq.ufcg.edu.br;

³ Doutor pelo Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, tellyslins@hotmail.com;

⁴ Professora orientadora: Doutora, Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, meiry.freire@eq.ufcg.edu.br

INTRODUÇÃO

Os fármacos são contaminantes emergentes que possuem características lipofílicas e de pouca biodegradabilidade, as quais podem se acumular nos ecossistemas. Dentre as fontes de fármacos no ambiente, podem-se destacar a liberação de excretas de origem humana e animal, e também o descarte irregular de medicamentos em efluentes e corpos d'água. Com isso, pode haver o comprometimento na qualidade da água para consumo e aumentar a toxicidade dos ambientes aquáticos, pois os tratamentos convencionais de esgoto não são estruturados para a remoção dessas substâncias (ROMANO, 2018).

Os modelos mais difundidos não são totalmente eficazes para remover os “poluentes emergentes” encontrados no meio ambiente, como, por exemplo, os fármacos. Essas substâncias podem atuar como desreguladores endócrinos nos seres vivos e estão relacionadas no rol dos micropoluentes encontrados em corpos d'água em escala de $\mu\text{g/L}$ e ng/L mesmo após passarem pelas Estações de Tratamento (ETE) (VALUVA et al., 2016).

O lançamento não controlado de fármacos nos mananciais hídricos pode ocasionar o desenvolvimento de microorganismos resistentes a medicamentos e causar diversos riscos. Se ingerida essa água, muitos compostos químicos são capazes de interferir no metabolismo, dentre eles, destacam-se os que estão presentes em hormônios, anti-inflamatórios, antidepressivos, hidrocarbonetos poliaromáticos e pesticidas (VALUVA et al., 2016).

Além disso, estes compostos têm causado sérios problemas à fauna aquática, podem causar a feminização de peixes, alteração no desenvolvimento de moluscos e decréscimo de fertilidade em aves (VALUVA et al., 2016).

Desde 1995, uma nova classe de nanomateriais porosos denominados MOFs (Metal Organic Frameworks) tem sido desenvolvida e cada vez mais explorada em diversas áreas, dentre elas destaca-se a adsorção (LIN et al., 2016).

Os MOFs são construídos por íons metálicos ligados entre si e ligantes orgânicos por meio de fortes ligações de coordenação. Existe um grande interesse devido ao alto volume de poros, porosidade regular, alta área superficial, estrutura cristalina e presença de grupos orgânicos ajustáveis que podem modular facilmente o tamanho dos poros (SATTAR et al., 2019). A porosidade é uma consequência de longos ligantes orgânicos que conferem grande espaço de armazenamento e inúmeros sítios de adsorção dentro dos MOFs (SHARMIN; ZAFAR, 2016).

Entre estes vários tipos existentes, os ZIFs representam um subconjunto exclusivo dos MOFs. Na família ZIF, o ZIF-67 é construído com o Co^{2+} em ponte tetraédrica com unidades de 2 metil-imidazol (CHEN et al., 2014).

Existem diversos métodos de separação, tais como, separação por membranas, adsorção por carvão ativado, processos oxidativos avançados, dentre outros. A adsorção tem se tornado o método preferido para remoção de contaminante e é superior às outras técnicas para reuso de águas em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de "design" e fácil de operação.

O grupo do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) vem desenvolvendo diversos trabalhos com MOFs, mais particularmente ZIFs para diversas finalidades (RODRIGUES et al., 2020; RODRIGUES et al., 2020; RODRIGUES et al., 2020; BARBOSA et al., 2021).

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo, sintetizar o MOF ZIF-67 e avaliar sua performance no processo da remoção do fármaco Clorexidina em efluente líquido, gerado em laboratório. Além disso, o presente estudo realizará uma análise de planejamento fatorial para selecionar os fatores significativos que influenciarão na remoção de Clorexidina pelos nanoadsorventes preparados e compreender seu impacto no processo. O nanomaterial sintetizado foi caracterizado por difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

METODOLOGIA

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente a Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (CCT/UFCG).

O MOF ZIF-67 foi preparado pelo método solvotérmico de acordo com o procedimento descrito na literatura (Li et al., 2014). Inicialmente foi preparada uma Solução (A) com nitrato de cobalto hexahidratado (1,47 g) dissolvido em 100 mL de metanol sob agitação magnética durante 30 min. Em paralelo foi preparada uma Solução (B) com 2-metilimidazol (3,25 g) dissolvido em 100 mL de metanol e esta permaneceu sob agitação magnética durante 30 min. A solução (B) foi vertida na solução (A). Em seguida, a mistura foi agitada à temperatura de 25 °C durante 1 h. A metodologia foi desenvolvida conforme os diagramas apresentados nas Figuras 1 e 2.

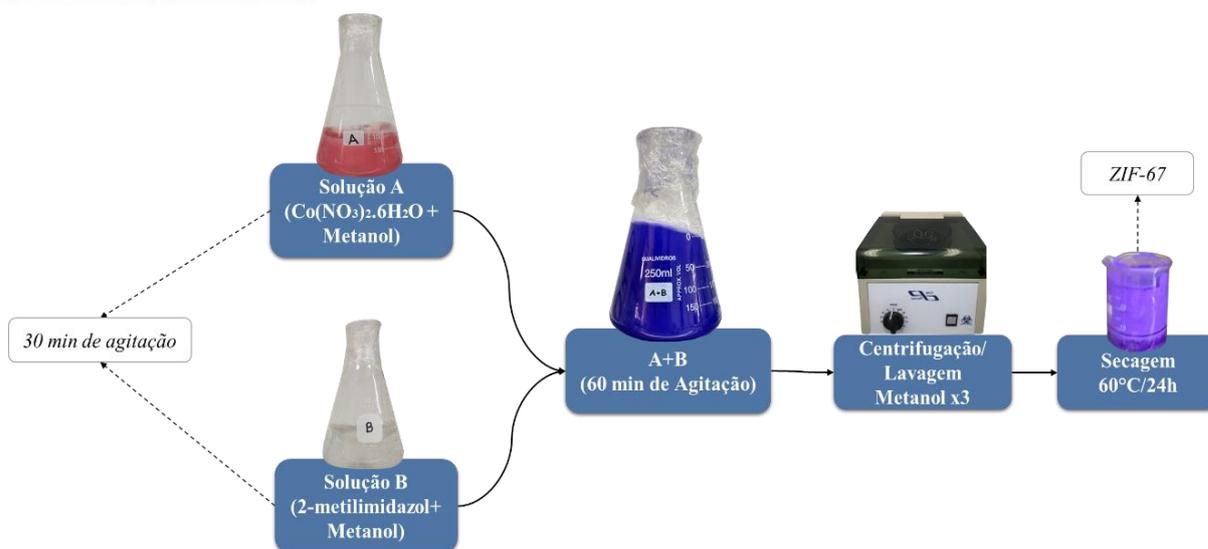


Figura 1. Diagrama do Procedimento de síntese do ZIF-67.
Fonte: Autor, 2022

Os nanocristais da ZIF-67 foram recolhidos por centrifugação a 3400 rpm por 20 min, removendo-se o licor (sobrenadante). Após a centrifugação ocorreu a etapa de purificação, onde os cristais precipitados foram lavados 3 vezes com metanol (~ 0,040 L) e centrifugados (3400 rpm/20 min). O processo de secagem foi realizado numa estufa a 60 °C por 24 h.

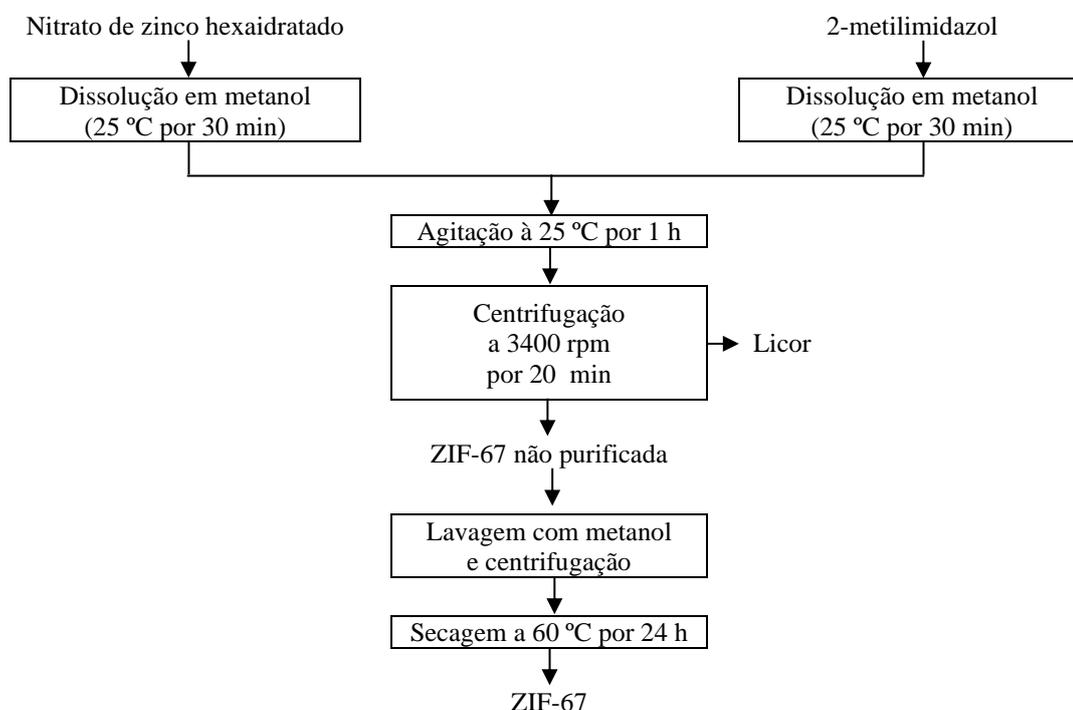


Figura 2. Diagrama do Procedimento de síntese do ZIF-67.
Fonte: Autor, 2022

Neste trabalho foi adotado o planejamento experimental fatorial, pois possibilita a análise dos efeitos de três tipos de fatores no experimento (tempo, massa e concentração), além da interação entre estes fatores por meio da análise de variância – ANOVA utilizando o Software Minitab® 19 (Barros Neto et al., 1996).

Foi adotado um planejamento fatorial do tipo 2³, com triplicata no ponto central. As variáveis estudadas foram: tempo de agitação (1, 3, 5 e 6 horas), massa de nanoadsorvente (0,04, 0,05 e 0,06 g) e concentração de solução da Clorexidina (20, 25 e 30 mg.L⁻¹).

As análises foram realizadas em frascos Erlenmeyers de 125 mL, onde 50 mL de solução de Clorexidina foi colocada em contato com o nanoadsorvente. As amostras foram mantidas sob agitação, à temperatura de 25 °C, numa mesa agitadora, a 200 rpm, após decorridos os tempos de agitação, as amostras foram centrifugadas e em seguida analisadas por espectrofotometria UV-visível para avaliar a quantidade de Clorexidina removida por grama de nanomaterial sintetizado. A percentagem de remoção do fármaco (% Rem) e a capacidade de remoção (q_{eq}) foram calculadas com base nas Equações 1 e 2, respectivamente:

$$\%Rem = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100$$

(1)

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C)$$

(2)

Em que: q_{eq} : Capacidade de remoção (mg.g⁻¹ do adsorvente); V: Volume de solução (L); m: Massa de adsorvente (g); C₀: Concentração inicial (mg.L⁻¹). % Rem: Percentagem de remoção; C : Concentração final (mg.L⁻¹).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 3 está apresentado o difratograma da estrutura metalorgânica ZIF-67 e na Figura 4 a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura.

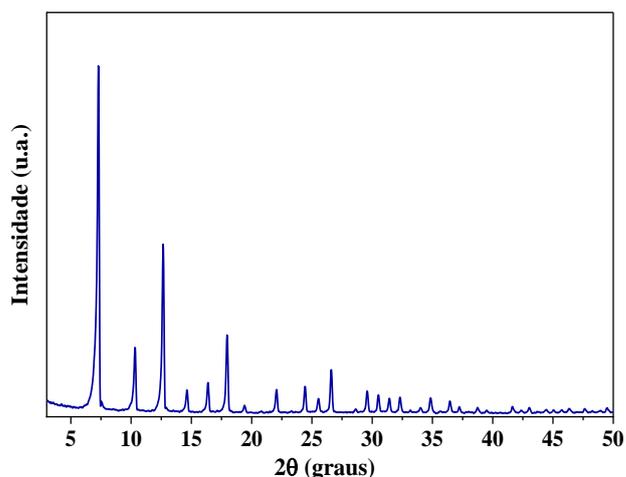


Figura 3. DRX da estrutura metalorgânica ZIF-67.
Fonte: Autor, 2022

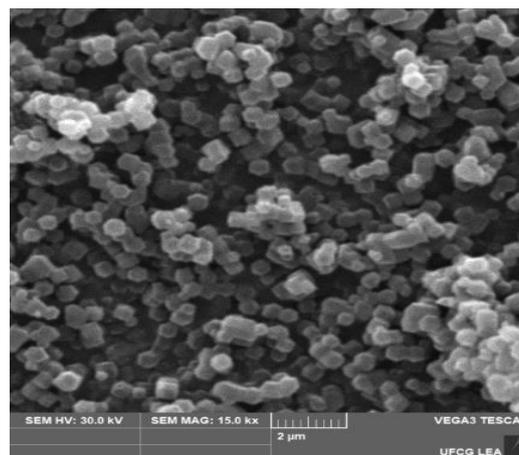


Figura 4. MEV da estrutura metalorgânica ZIF-67.
Fonte: Autor, 2022

O difratograma da ZIF-67 apresentado na Figura 3 evidencia uma alta cristalinidade. Além do mais, o pico mais intenso do ZIF-67 é observado no ângulo de difração igual a 7,30 correspondente ao plano principal de reflexão (011), outros picos característicos podem ser observados em 10,4; 12,74; 14,7; 16,46; 18,02; 22,16 valores estes bem próximos aos de referência nos planos de reflexão indicados (PARK et al., 2006).

Na Figura 4 pode-se observar os aglomerados de nanocristais ZIF-67, morfologicamente é possível observar o formato esférico/hexagonal das nanopartículas similar ao visto na literatura (PARK et al., 2006).

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos utilizando-se o ZIF-67 nanoadsorvente no processo de adsorção do fármaco Clorexidina, conforme os 11 experimentos realizados a partir do planejamento experimental.

Tabela 1. Resultados da aplicação do ZIF-67 como nanoadsorvente em sistema batelada.

Ensaio	Tempo (h)	Massa (g)	Concentração inicial (mg.L ⁻¹)	Concentração final (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)	q _{eq} (mg.g ⁻¹)
1	1	0,04	20	3,03	87,23	21,48
2	6	0,04	20	4,55	80,85	19,59
3	1	0,06	20	2,02	91,49	15,16
4	6	0,06	20	3,03	87,23	14,32
5	1	0,04	30	3,54	89,55	33,49
6	6	0,04	30	6,07	82,09	30,33

7	1	0,06	30	4,04	88,06	21,90
8	6	0,06	30	5,05	85,07	21,06
9	3,5	0,05	25	4,04	85,71	21,23
10	3,5	0,05	25	4,04	85,71	21,23
11	3,5	0,05	25	3,54	87,50	21,73

Fonte: Autor, 2022

Verifica-se que para os ensaios de remoção de Clorexidina utilizando ZIF-67, foram obtidos valores de percentagem de remoção superiores a 80,00 % e capacidade de remoção com valores superiores a 14,00 mg.g⁻¹.

Por meio da análise de variância e utilizando-se software Minitab® foi possível a identificação da influência dos parâmetros nos resultados da capacidade de remoção (q_{eq}), do ZIF-67.

A Tabela 2 apresenta a influência dos parâmetros tempo, massa e concentração em relação a da capacidade de remoção (q_{eq}), do ZIF-67.

Tabela 2. Análise de variância para percentagem de remoção da Clorexidina utilizando o ZIF-67.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-P
Modelo	8	315,028	39,379	0,002
Linear	3	301,187	100,396	0,001
Tempo	1	5,677	5,677	0,015
Massa	1	131,488	131,488	0,001
Concentração	1	164,022	164,022	0,001
Interações de 2 fatores	3	12,353	4,118	0,020
Tempo*Massa	1	1,419	1,419	0,055
Tempo*Concentração	1	0,200	0,200	0,265
Massa*Concentração	1	10,734	10,734	0,008
Interações de 3 fatores	1	0,200	0,200	0,265
Tempo*Massa*Concentração	1	0,200	0,200	0,265
Curvatura	1	1,289	1,289	0,060
Erro	2	0,170	0,085	-
Total	10	-	-	-
		R ² = 0,9995	R ² _{aj} = 0,9973	

Fonte: Autor, 2022

Algumas interações foram significativas ao nível de 5 % (p < 0,05) de probabilidade para a capacidade de remoção do fármaco, sendo assim os resultados foram estatisticamente significativos.

Os fatores massa e concentração foram fortes influenciadores na capacidade de adsorção para o nanomaterial em estudo, as interações entre 2 e os 3 fatores também se mostraram significativa.

A adaptação do modelo pode-se dizer que é significativamente melhorada, conduzindo a coeficientes de correlação (R^2) de 99,95 %.

As discussões (análises) geradas a partir dos resultados deverão ser criativas, inovadoras e éticas, de maneira a corroborar com as instruções de pesquisa científicas do país. Levando em consideração a referencia a autores e teorias, bem como referenciando os resultados encontrados.

As análises sugerem um modelo quadrático para a capacidade de remoção expresso pela equação de regressão 3.

$$q_{eq} = -11,67 + 0,72 A + 225,3 B + 1164,6 C - 14,7 A * B - 37,9 A * C - 13795 B * C + 632 A * B * C - 0,769 P_c$$

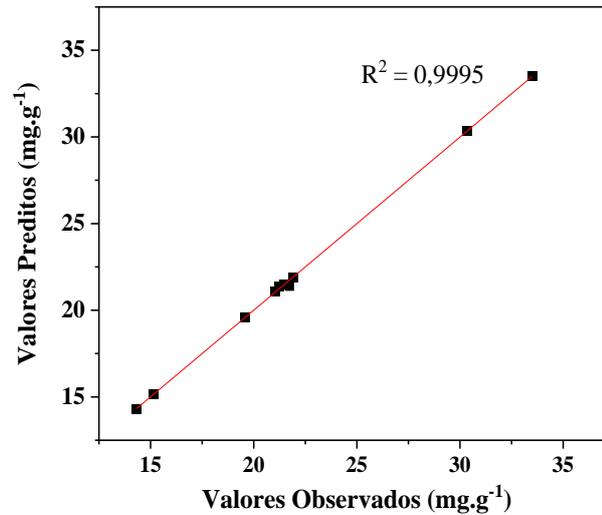
(3)

Em que: q_{eq} : Capacidade de remoção (mg.g^{-1} do adsorvente); A: Tempo (h); B: Massa (g); C: Concentração (mg.L^{-1}) e P_c : Ponto central.

O modelo de regressão (Equação 3) indica que o sistema está fortemente dependente da massa do nanomaterial e da concentração da Clorexidina utilizada, contribuindo positivamente para a remoção do fármaco. As interações entre dois e três fatores também demonstram uma participação efetiva, influenciando nos coeficientes das equações em que o modelo foi ajustado. Da mesma forma os valores de R^2 reforçam que os dados estão bem ajustados ao modelo.

A Figura 5 ilustra a qualidade da previsão do modelo de regressão, valores estes calculados utilizando a Equação 3 gerada pela análise de variância, em relação aos valores observados.

Figura 5. Gráficos dos valores preditos versus os valores da q_{eq} observados para ZIF-67.

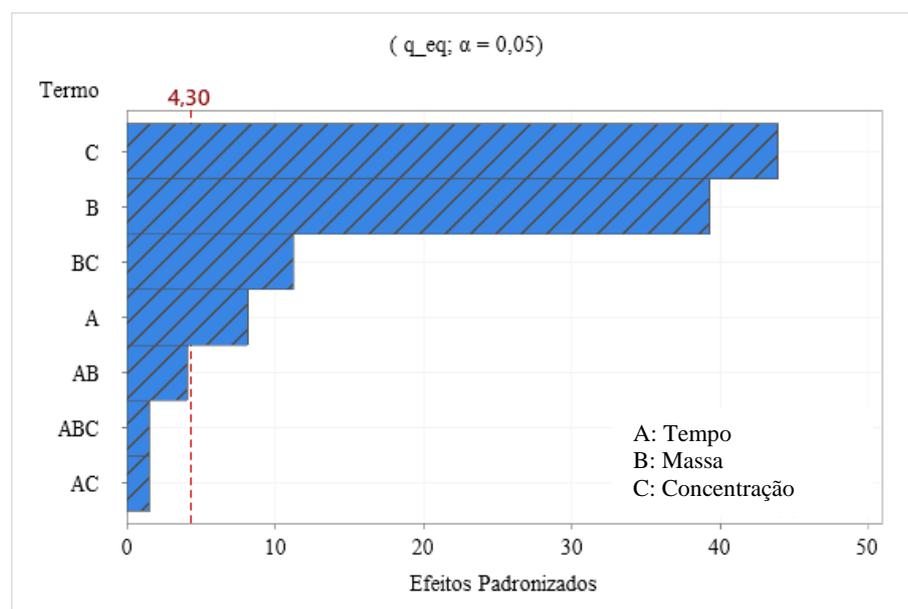


Fonte: Autor, 2022

Tal resultado concorda muito bem com os dados experimentais obtidos, mostrando coeficientes de correlação (R^2) iguais a 0,9995.

Para o ZIF-67 apenas a interação entre os fatores tempo-concentração, tempo-massa e tempo-massa-concentração não se mostraram significativos como apresentado no gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados na Figura 6. Os resultados gráficos comprovam a veracidade do modelo realizado na ANOVA.

Figura 6. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a q_{eq} da ZIF-67.



Fonte: Autor, 2022

A variação de significância no ZIF-67 demonstra suas diferentes propriedades e condições relativas que são favoráveis no processo de remoção da Clorexidina dentro do nível de confiança de 95 %.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método de síntese selecionado (sovoltérmico) permitiu a obtenção do nanomaterial ZIF-67 com fases bem definidas e livre de fases secundárias, sendo evidenciado pela análise de difração de raios X.

A partir da imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura foi possível confirmar a presença dos aglomerados de nanocristais esféricos/hexaédricos em conjunto, demonstrando que a síntese do MOF ZIF-67 foi bem-sucedida.

Os ensaios realizados em sistema batelada comprovaram a eficiência do nanomaterial ZIF-67 como nanoadsorvente na remoção da Clorexidina, atingindo valores de percentagem de remoção e capacidade de adsorção de 91,49 % e 33,49 mg.g⁻¹.

Os efeitos dos parâmetros de processo, tais como, tempo, massa e concentração inicial foram estudados. As previsões dos modelos desenvolvidos com base no planejamento fatorial 2³ foram excelentes na faixa experimental avaliada. Os resultados revelaram que os dois fatores, concentração e massa, tiveram efeitos importantes na capacidade de remoção da Clorexidina.

REFERÊNCIAS

BARBOSA, T. S. B.; BARROS, T. R. B.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, D. P. A.; RODRIGUES, M. G. F. Oil removal from oil/water emulsion by Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8): A study of pH, and adsorption kinetic. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 14, e444101422162, 2021

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. 2ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1996.

CHEN, B.; BAI, F.; ZHU, Y.; XIA, Y. A cost-effective method for the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 materials from stoichiometric precursors via aqueous ammonia

modulation at room temperature. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 193, p. 7-14, 2014.

LI, M.; LI, D.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Topological analysis of metal-organic frameworks with polytopic linkers and/or multiple building units and the minimal transitivity principle. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 1343–1370, 2014.

LIN, K. Y. A.; CHEN, Y. C.; PHATTARAPATTAMAWONG, S. Efficient demulsification of oil-in-water emulsions using a zeolitic imidazolate framework: Adsorptive removal of oil droplets from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 478, p. 97–106, 2016.

PARK, K. S.; NI, Z.; CÔTÉ, A. P.; CHOI, J. Y.; HUANG, R.; URIBE-ROMO, F. J.; CHAE, H. K.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 27, p. 10186-10191, 2006.

RODRIGUES, M. G. F.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, D. P. A. Zinc imidazolate framework-8 nanoparticle application in oil removal from oil/water emulsion and reuse. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 22, n. 328, p. 1-15, Oct. 2020. DOI. 10.1007/s11051-020-05036-w.

RODRIGUES, D. P. A.; TOMAZ, P. F.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Zeolitic Imidazolate Framework-8 Nanoparticles for Rhodamine B Adsorption. **Current Nanomaterials**, Nov. 2020.

RODRIGUES, M. G. F.; TOMAZ, P. F.; RODRIGUES, D. P. A.; BARBOSA, T. L. A. Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-zni nanoparticles used for oil-water separation. **Current Nanomaterials**, Nov. 2020.

ROMANO, L. E. **Desenvolvimento de metodologia para determinação de diclofenaco em águas superficiais**. 2018. 61p. Dissertação (mestrado) – Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2018.

SATTAR, R.; ILYAS, S.; BHATTI, H. N.; GHAFAR A. Resource recovery of critically-rare metals by hydrometallurgical recycling of spent lithium ion batteries. **Separation and Purification Technology**, v. 209, p. 725-733, 2019.

SHARMIN, E.; ZAFAR, F. Introductory Chapter: Metal Organic Frameworks (MOFs). Metal-Organic Frameworks. **IntechOpen**. 2016.

SHEN, K.; ZHANG, L.; CHEN, X.; LIU, L.; ZHANG, D.; HAN, Y.; CHEN, J.; LONG, J.; LUQUE, R.; LI, Y.; CHEN, B. Ordered macro-microporous metalorganic framework single crystals. **Science**, vol. 359, p. 206-210, 2018.

SILVA, F. A. S. **Adsorção de poluente emergente Clorexidina com MOFs: ZIF-8, ZIF-67 e nanocompósito ZIF-8@ZIF-67**. 72 p. TCC (Monografia) – Bacharelado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2022.

VALUVA, V. M. et al. Sorption, photodegradation, and chemical transformation of naproxen and ibuprofen in soils and water. **Science of the Total Environment**, v. 565, p. 1063-1070, 2016.

ZHOU, H.-C.; KITAGAWA, S. Metal-Organic Frameworks (MOFs). **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 5415, 2014.