



REMOÇÃO DE LEVOFLOXACINO EM SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO ADSORVENTE À BASE DE CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO

Daiane D. M. Paula^{1*} (PG), Luan F. Costa¹ (G), Maria C. Chaves¹ (G), Matheus M. Guedes¹ (PG), Maria C. Silva¹ (PQ), Keyller B. Borges¹ (PQ)

¹ Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei, Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio 74, Fábricas 36301-160 – São João del-Rei, MG-Brasil

*E-mail: daianedulcileia@gmail.com ; keyller@ufsj.edu.br

RESUMO

A contaminação de ambientes aquáticos por fluoroquinolonas tem gerado preocupação devido à difícil remoção e aos riscos ecotoxicológicos. Neste estudo, foi sintetizado um adsorvente magnético à base de carvão ativado e magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$) utilizando o rejeito da mineração de ferro como precursor de ferro. O adsorvente foi aplicado na adsorção de levofloxacin em solução aquosa. Ensaios de adsorção foram realizados variando-se alguns fatores como pH, tempo de contato e concentração do fármaco. A cinética foi ajustada aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem; o equilíbrio, às isotermas de Langmuir e Freundlich. Alinhado aos princípios da química verde, o uso do material magnético eliminou a necessidade de centrifugação. Para facilitar a separação, foi desenvolvido um dispositivo modular via impressão 3D para suporte do ímã de neodímio, permitindo a separação magnética com processamento simultâneo e reprodutível de seis amostras.

Palavras-chave: *carvão magnético, fluoroquinolonas, levofloxacin, adsorção, impressão 3D, Química Verde.*

Introdução

A crescente demanda por recursos farmacêuticos, aliada ao uso indiscriminado de antibióticos, tem contribuído para a contaminação de corpos hídricos, comprometendo ecossistemas e favorecendo a resistência bacteriana ⁽¹⁾. Dentre os antibióticos detectados em ambientes aquáticos, destacam-se as fluoroquinolonas, como o levofloxacin (LEVO), devido à sua alta solubilidade, estabilidade química e baixa biodegradabilidade ⁽²⁾. Técnicas de adsorção têm sido amplamente investigadas como alternativa eficaz para a remoção desses compostos, especialmente quando associadas a materiais de baixo custo, alta afinidade pelos contaminantes e fácil separação após o uso ⁽³⁾. Nesse contexto, a incorporação de propriedades magnéticas a adsorventes, como o carvão ativado, tem permitido aliar eficiência de remoção à praticidade operacional. Além disso, o reaproveitamento de rejeitos industriais como precursores desses materiais representa uma abordagem alinhada à Química Verde, promovendo sustentabilidade e redução de impactos ambientais ⁽⁴⁾.

Experimental

Lixiviação ácida e quantificação de Fe

Foram utilizados 74,0 g de rejeito de minério de ferro (RMF) com 40,98% de Fe. O material foi adicionado a uma solução de HCl concentrado ($11,98 \text{ mol L}^{-1}$), aquecida a 80°C e mantida sob agitação por 2 h. Após resfriamento, a solução foi filtrada e diluída para 400 mL. A concentração de Ferro no lixiviado foi determinada por espectrofotometria UV-Vis, pelo método da orto-fenantrolina com leitura a 510 nm.

Síntese do CA/ Fe_3O_4

A solução de FeCl_3 obtida foi utilizada na coprecipitação com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e carvão ativado comercial. Foram utilizados 68 mmol de Fe(III) e 34,5 mmol de Fe(II) , em suspensão aquecida a 80°C sob atmosfera de N_2 . A precipitação foi realizada com adição lenta de NH_4OH 28% (50 mL). O sólido preto formado ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$) foi separado magneticamente, lavado até pH neutro e seco a 60°C ⁽⁵⁾.

Modelagem e impressão do suporte 3D

O suporte magnético modular foi projetado no software Fusion 360® (Autodesk Inc.) com seis cavidades cilíndricas para tubos Falcon e alojamento central para ímã de neodímio. O modelo 3D foi exportado em formato STL, processado no fatiador Orca Slicer e impresso em uma Ender 3 Neo (Creality®) com filamento de políacido láctico (PLA, 1,75 mm; 3DLab®). As condições de impressão foram: altura de camada de 0,2 mm, velocidade de 60 mm/s, temperatura do bico de 200°C e da mesa de 55°C . O uso do PLA justifica-se por sua origem renovável, biodegradabilidade e baixo impacto ambiental, alinhados à Química Verde ⁽⁶⁾.

Efeito do pH

A influência do pH na adsorção foi avaliada ajustando-se soluções de LEVO ($10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) para pH 2, 4, 6, 8, 10 e 12. Em cada ensaio, 10 mg do adsorvente foram adicionados a 5 mL da solução e agitados em incubadora com agitação orbital, a 25°C por 30 min (250 rpm). Após separação magnética com ímã de neodímio, a absorbância foi medida em UV-Vis (299 nm) e a porcentagem de adsorção calculada.

Quantidade de Material

Definido o pH ótimo, ensaios de adsorção foram realizados variando-se a massa de adsorvente (1, 3, 5, 8, 10, 15 e 20 mg), mantendo as demais condições.

Estudo cinético

A cinética foi investigada em pH 4, a 25 °C, com tempos de contato de (1, 2, 3, 5, 7, 10, 13, 15, 20, 30, 45 e 60 min). Para cada ensaio, 5 mg do adsorvente foram adicionados a 5 mL da solução de LEVO (10 µg·mL⁻¹) e agitados a 250 rpm, determinando-se a concentração residual por UV-Vis

Estudo isotérmico

Os experimentos de adsorção foram conduzidos em pH previamente otimizado, variando-se a concentração inicial de LEVO entre 1 e 400 µg·mL⁻¹ (1, 10, 40, 60, 80, 100, 150, 260 e 400 µg·mL⁻¹).

Determinação do Ponto de carga Zero (PCZ)

A determinação do PCZ do Fe₃O₄/CA foi realizada com 125 mg do material em 5 mL de água deionizada em pH 2, 4, 6, 8, 10 e 12, ajustados com NaOH ou HCl (0,1/0,01 M). As amostras foram agitadas por 15 min a 175 rpm e deixadas em repouso por 24 h, após o pH foi medido. Todas as determinações foram feitas em duplicata, conforme descrito por Guillarduci et al. (2006).

Resultados e Discussão

Os parâmetros experimentais que resultaram em maior eficiência de adsorção (98,85±0,15%) foram: pH da amostra igual a 4, 5 mg de adsorvente e tempo de contato de 10 min. O material possui carga líquida zero pH_{pcz} de 5,78 (Figura 1A). Assim, acima deste pH o material apresenta carga negativa e abaixo deste pH apresenta carga positiva. Verificou-se que o material apresentou resposta magnética imediata quando submetido a um ímã de neodímio, permitindo a separação eficiente do adsorvente em solução (Figura 1B)

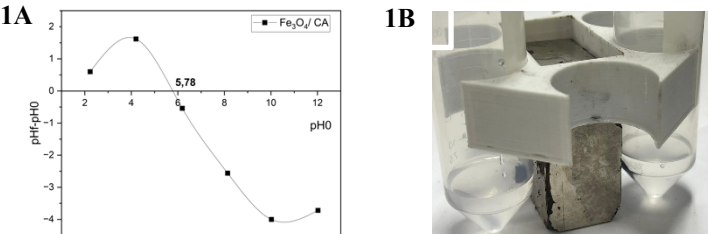


Figura 1. (A) PCZ; (B) Representação das propriedades magnéticas. O LEVO possui pK_a de 5,35 e 6,72, estando majoritariamente protonado em pH 4,0. Nessa condição, a superfície do Fe₃O₄/CA (pH_{pcz} 5,78) apresenta carga positiva. Como a carga do material não influencia significativamente a adsorção, sugere-se que as interações predominantes sejam de natureza de ligação de hidrogênio entre os grupos carbonila, carboxílico e hidroxila do LEVO e os grupos oxigenados da superfície do Fe₃O₄/CA. Foram avaliados os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, cujos parâmetros ajustados estão na **Tabela 1**: q_e é a quantidade de adsorvato em equilíbrio (mg/g); K₁ e K₂ são as constantes de velocidade dos modelos de pseudo-primeira (min⁻¹) e pseudo-segunda ordem (g·mg⁻¹·min⁻¹), respectivamente; R² indica o ajuste do modelo (quanto mais próximo de 1, melhor); X²_{reduzido} é o erro qui-quadrado (quanto menor, melhor o ajuste); e R²_{ajustado} é a versão corrigida de R², que considera o número de parâmetros. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, com maior R², menor X²_{reduzido} e melhor R²_{ajustado}. A capacidade máxima de adsorção obtida (9,49 mg·g⁻¹) aproximou-se do valor experimental (9,22 mg·g⁻¹), evidenciando boa concordância entre o modelo e os dados experimentais. Foram avaliadas as isotermas de Langmuir e Freundlich, com os parâmetros apresentados na **Tabela 1**. Q_{max} representa a capacidade máxima de adsorção segundo Langmuir, K_L é a constante de Langmuir relacionada à afinidade entre adsorvato e adsorvente, K_F é a constante de Freundlich, e valores de n > 1 indicam adsorção favorável.

Tabela 1. Parâmetros ajustados dos modelos cinéticos e isotermas de adsorção.

Modelo	Parâmetros
Cinética de adsorção	
Pseudo-primeira ordem	K ₁ /min ⁻¹ = 0,77 ± 0,06
	R ² = 0,93
	X ² _{reduzido} = 0,11
	R ² _{ajustado} = 0,92
Pseudo-segunda ordem	q _e =9,02 ± 0,11
	K ₂ /g.mg ⁻¹ .min ⁻¹ = 0,15 ± 0,01
	R ² = 0,98
	X ² _{reduzido} = 0,03
	R ² _{ajustado} = 0,98
	q _e = 9,49 ± 0,07
Isotermas de adsorção	
Langmuir	Q _{max} = 123,44 ± 6,58 mg g ⁻¹
	K _L = 0,05± 0,01 mg g ⁻¹
	R ² = 0,98
	X ² _{reduzido} = 58,04
Freundlich	R ² _{ajustado} = 0,97
	K _F = 18,69 ±2,58 L /g
	n= 2,89 +- 0,24
	R ² = 0,984
	X ² = 37,85
	R ² _{ajustado} = 0,98

A isoterma de Freundlich apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, com R² = 0,98 e menor X²_{reduzido}. O valor de n > 1 indica adsorção favorável e superfície heterogênea. A Q_{max}=123,44 mg g⁻¹ estimada através do modelo de Langmuir foi próxima ao valor experimental Q_{max.exp}=121,35 mg g⁻¹ porém seu ajuste foi ligeiramente inferior.

Conclusões

Este estudo demonstrou que o carvão magnético derivado do RMF pode ser uma alternativa sustentável e eficaz para a remoção de antibióticos em meio aquoso. A abordagem empregada combina a reutilização de resíduos, uso de ferramentas de fabricação digital e técnicas de separação magnética para desenvolver um processo ambientalmente mais amigável e eficiente.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CAPES, RQ-MG, LASEP e UFSJ.

Referências

1- T.A.N. Ribeiro; D.D.M. Paula; M.M.C. Borges; L.A. Calixto; K.B. Borges, *ACS Meas. Sci. Au* 2025, 5 (1), 19–30.
2- Liu; L. Ni; Z. Hou; Y. Wang; Z. Shi; H. Wei; L. Feng; C. Sun, *J. Water Process Eng.* 2025, 73, 107682.
3- G. Crini; E.Lichtfouse, *Environ. Chem. Lett.* 2019, 17, 145–155.
4- P.T. Anastas; J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
5- L. F. Costa, M. C. Silva in *Anais do XXXIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química (34° ERSBQ-MG)*, São João del Rei, 2024, Vol. 1.
6- H.M. Hafiz; A. Al Rashid; M. Koç, *Sustain. Chem. Pharm.* 2024, 42, 101778.
7- V. V. S. Guillarduci et al., *Química Nova* 2006, 29, 1226–1232