



Separação de amoxicilina em solução aquosa por meio de filtração em membrana funcionalizada com MOF UIO-66

Amoxicillin separation in aqueous solution through membrane filtration functionalized with MOF UIO-66

Vitor Arcolini Veine¹, João Vítor Fernandes da Costa², Márcio Eduardo Berezuk³,
Maria Carolina Sérgi Gomes⁴, Fernanda Lini Seixas⁵

RESUMO

O progressivo aumento no descarte de medicamentos em águas residuais atrelado ao extenso uso de recursos hídricos por parte de uma população em constante crescimento geram problemas ao meio ambiente e obrigam a adaptação de métodos de tratamento já consolidados. Estudos recentes indicam que um dos métodos de maior potencial para mitigação dos problemas existentes é a filtração por membranas poliméricas. Para isso, faz-se necessário o uso de materiais de forte interação com o meio, chamado de modificadores, como os *Metal Organic Frameworks* (MOFs). No presente estudo, objetiva-se averiguar a influência da incorporação da MOF UIO-66 em membranas de polietersulfona e sua capacidade de remoção de amoxicilina em solução aquosa. A morfologia da membrana foi observada por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados dos testes de permeação com a membrana funcionalizada comprovaram a fixação da MOF UIO-66 na estrutura e sua ação, com cerca de 60% de retenção de amoxicilina e fluxo de aproximadamente 75 kg/h.m².

PALAVRAS-CHAVE: membranas; MOF; amoxicilina.

ABSTRACT

The progressive increase in the disposal of medicines in wastewater linked to the extensive use of water resources by a constantly growing population generates problems for the environment and requires the adaptation of already consolidated treatment methods. Recent studies indicate that one of the methods with the greatest potential for mitigating existing problems is filtration using polymeric membranes. To achieve this, it is necessary to use materials that interact strongly with the environment, called modifiers, such as Metal Organic Frameworks (MOFs). In the present study, the objective is to investigate the influence of incorporating the MOF UIO-66 into polyethersulfone membranes and ability to remove amoxicillin in aqueous solution. Membrane morphology was observed using scanning electron microscopy (SEM) images. The results of permeation tests with the functionalized membrane confirmed the fixation of the UIO-66 MOF in the structure and its action, with approximately 60% amoxicillin retention and a flow of approximately 75 kg/h.m².

KEYWORDS: membranes; MOF; amoxicillin.

INTRODUÇÃO

Os problemas causados pela industrialização e uso indiscriminado sobre recursos hídricos vem sendo agravado pelo envelhecimento populacional e a consequente elevação

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: vitorarcoliniveine@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 7900376241241077.

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: jcosta.2001@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 9363090714990406.

³ Docente no Curso de Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: berezuk@utfpr.edu.br. ID Lattes: 4700434717490143.

⁴ Docente no Curso de Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: mariaogomes@utfpr.edu.br. ID Lattes: 1382247871161845.

⁵ Docente no Curso de Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: fernandaseixas@utfpr.edu.br. ID Lattes: 3334510668739358.

no consumo de medicamentos. Tal situação torna os processos convencionais de tratamento de água ineficazes frente à crescente presença de contaminantes de difícil remoção (COSTA JUNIOR *et al.*, 2014).

Surgiram, então, novas alternativas para a retenção de medicamentos em estações de tratamento, sendo uma delas a filtração por membranas (HIDALGO *et al.*, 2022; PAIXÃO *et al.*, 2019), sendo necessário o uso de modificadores que remediam processos de entupimento (GRIGOLETO, 2022). Um dos materiais que podem ser utilizados são as estruturas metal-orgânicas (MOFs), compostos porosos que conferem forte interação e seletividade com o meio (MOAREFIAN *et al.*, 2014).

O presente estudo visa apresentar dados relevantes sobre a funcionalização de membranas poliméricas comerciais com a adição de MOF UIO-66 e sua eficiência na remoção do antibiótico amoxicilina em solução aquosa.

METODOLOGIA

CARACTERIZAÇÃO DA MOF

A MOF UIO-66, sintetizada de acordo com Bento *et al* (2023), foi separada por meio de um agitador de peneiras eletromagnético da Bertel. Selecionou-se quatro peneiras (Tyler), de tamanhos 120, 170, 270 e 400 MESH, para integrarem um sistema a ser instalado no agitador, que foi mantido sob atividade máxima durante duas baterias de trinta minutos.

FUNCIONALIZAÇÃO E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Membranas filtrantes de polietersulfona (PES) da marca FilterPro, de tamanho 90mmx0,22µm, foram utilizadas durante todos os experimentos realizados neste trabalho.

Para dar início à funcionalização da membrana, preparou-se uma solução de 250 mL de ácido sulfúrico a 10%. A membrana comercial foi colocada em um funil de Büchner acoplada sobre um erlenmeyer. O esquema pode ser visualizado na Figura 1. Permeou-se, então, a membrana com a solução por 60 min. Em seguida, preparou-se uma solução de 25 mL contendo 1,0 g/L do adsorvente MOF UIO-66 e 1,5 g/L de polietirimida (PEI), para formação de filme na superfície. A solução foi adicionada ao funil e permeada por 60 min.

Figura 1 – Esquema para sulfonação e funcionalização da membrana



Fonte: Autoria própria (2023)

Após sulfonação e funcionalização, a membrana foi mantida em temperatura ambiente por 24 horas. Para melhor análise, a membrana foi submetida à microscopia eletrônica de varredura (MEV), equipamento Laboratório Multiusuário de Londrina.



TESTES DE PERMEAÇÃO

Para realização dos testes de permeação da membrana, foi necessário o uso de um módulo experimental de filtração perpendicular. O módulo pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 – Módulo experimental de filtração com membranas



Fonte: Autoria própria (2023)

No teste de compactação, água destilada deve ser adicionada ao módulo em quantidades determinadas pela altura da coluna de líquido, que deve seguir a Eq. (1). Pressões hidrostáticas de 0,026; 0,021; 0,016 e 0,011 bar foram geradas sobre a membrana por um período de 30 min cada.

$$P = g \cdot \rho \cdot h \quad (1)$$

Onde P é a pressão hidrostática em Pascal, g é a aceleração da gravidade em m/s², h é a altura da coluna de água em metros, ρ é a massa específica do líquido em kg/m³.

Para cálculo do fluxo de permeado, utilizou-se a Eq. (2), onde J_{perm} é o fluxo permeado em kg/h.m², m_p é a massa de permeado em kg, t é tempo em horas e A é área de filtração da membrana em m².

$$J_{perm} = \frac{m_p}{A \cdot t} \quad (2)$$

No teste de retenção, uma solução de água destilada e amoxicilina a 10% foi adicionada ao módulo de maneira a gerar uma pressão hidrostática constante de 0,026 bar. Alíquotas de permeado foram coletados nos tempos de 2,5; 5; 10; 20; 30; 40; 50 e 60 min, além do retentado ao final.

As concentrações de permeado foram determinadas por meio de leituras de absorbância do Espectrofotômetro UV-Vis Cary 60 da marca Agilent a um comprimento de onda de 229 nm. Desse modo, visa-se calcular o percentual de remoção da amoxicilina pela membrana por meio da Eq. (3).

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_{al}}\right) \cdot 100 \quad (3)$$

Onde R é o percentual de retenção da membrana, C_{al} é a concentração da solução de alimentação em kg/L e C_p é a concentração do permeado em kg/L.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CARACTERIZAÇÃO DA MOF

A maior quantidade de massa da MOF retida esteve localizada na peneira de MESH 270. Assim, foram utilizadas para a incorporação nas membranas as partículas de MOF retidas entre as peneiras de 170 e 270 MESH, com diâmetro médio de 0,0705 mm.

FUNCIONALIZAÇÃO E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A aparência da membrana era semelhante à de uma fina folha de papel, como é atestado na Figura 3. Como a MOF UIO-6 tem aspecto de um pó branco, não foi possível confirmar de forma visual a retenção do material na superfície da membrana.

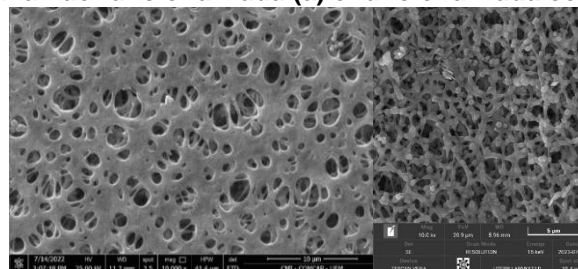
Figura 3 – Membrana comercial funcionalizada com a MOF UIO-66



Fonte: Autoria própria (2023)

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), obteve-se imagens (Figura 4), para a membrana comercial sem tratamento (a) e após a funcionalização (b). É possível observar a presença de grânulos na estrutura porosa da membrana, fato que comprova a presença da MOF UIO-66 em sua estrutura.

Figura 4 – Membrana não funcionalizada (a) e funcionalizada com a MOF UIO-66 (b)



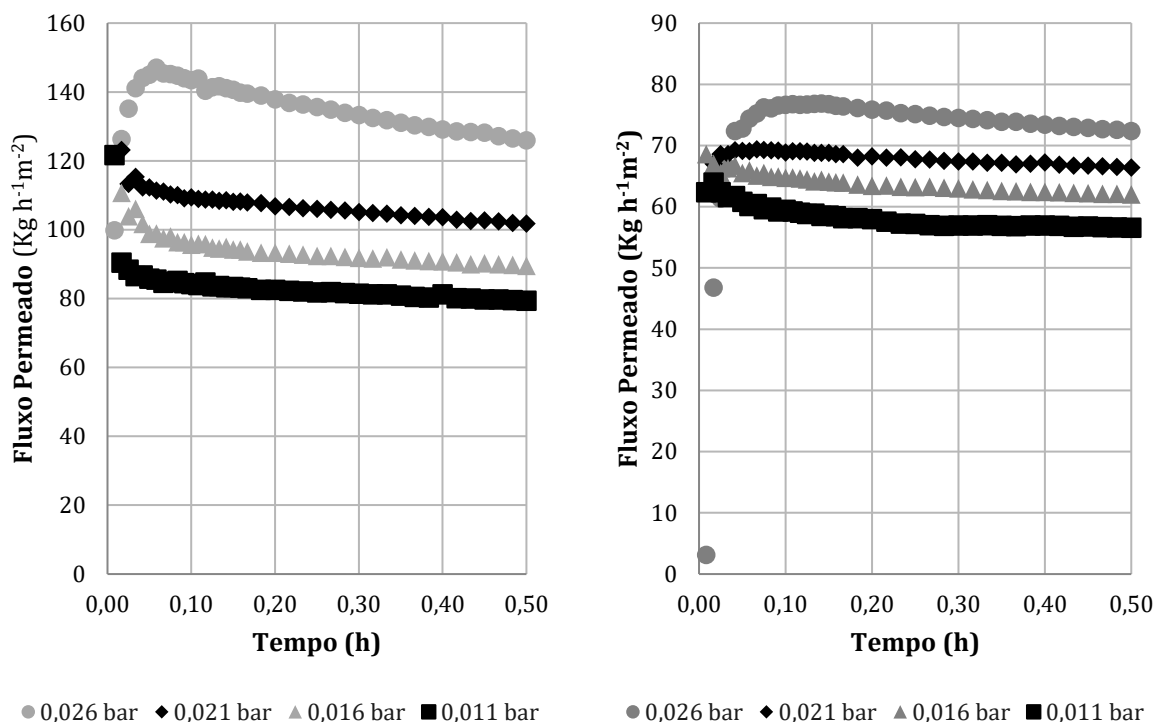
(a) (b)

Fonte: Adaptado de Grigoletto (2022)

TESTES DE PERMEAÇÃO

Durante o teste de compactação, foi possível notar a influência das pressões, do tempo e da presença da MOF UIO-66 na compactação das membranas.

Figura 5 – Curva de compactação da membrana não funcionalizada (a) e funcionalizada (b)



Fonte: Autoria própria (2023)

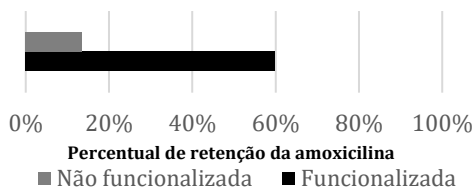
Como visualizado na Figura 5a e Figura 5b, para pressões maiores, o fluxo permeado na membrana é maior, atingindo valores constantes após determinado tempo.

É possível notar que, para a membrana com MOF, na Figura 5b, levou-se menos tempo para que o fluxo não variasse de maneira tão substancial quanto na sua ausência.

Na presença da MOF, o fluxo permeado é de aproximadamente 75 kg/h.m^2 (Figura 5b), contra os 145 kg/h.m^2 da membrana sem tratamento (Figura 5a), comprovando a modificação da estrutura da membrana após a funcionalização.

Na membrana com a MOF UIO-66, a concentração média do permeado aferida foi de aproximadamente $0,00401 \text{ g L}^{-1}$ (4,01 ppm), enquanto na membrana comercial não funcionalizada a concentração foi de $0,00865 \text{ g L}^{-1}$ (8,65 ppm). Assim, os percentuais de retenção calculados por meio da Eq. (3) são de 59,85% e 13,5%, para a membrana funcionalizada e comercial, respectivamente, como é possível visualizar na Figura 6.

Figura 6 – Comparativo de percentual de retenção entre membranas



Fonte: Autoria própria (2023)



CONCLUSÕES

Conclui-se, que a metodologia empregada para a funcionalização das membranas com a MOF UIO-66 foi eficiente. Houve modificação das propriedades de fluxo e retenção em comparação com a membrana comercial. Ressalta-se a superioridade da capacidade de retenção de amoxicilina da membrana funcionalizada (59,85%) indicando que a separação do fármaco pode estar associada a um processo de adsorção na MOF, assim, estudos devem ser realizados para o conhecimento dos mecanismos de adsorção da amoxicilina na MOF UIO-66.

Agradecimentos

Agradeço à minha orientadora, Prof^a Dr^a Fernanda Lini Seixas, ao meu amigo João Vítor Fernandes da Costa e aos técnicos do Laboratório Multiusuário de Apucarana (LAMAP) e do Laboratório Multiusuário de Londrina (LabMult-LD) por todo suporte e carinho durante esse período. Também deixo registrado minha gratidão à Prof^a Dr^a Maria Carolina Sérgi Gomes e ao Prof^o Dr^o Márcio Eduardo Berezuk pelas contribuições dadas à pesquisa.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

BENTO, I. E. *et al.* Synthesis of acidic modified UiO-66 by concentrated sulphation form and its application in the production of fatty acids ethyl esters. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, 14 jun. 2023.

COSTA JUNIOR, I. L.; PLETSCH, A. L.; TORRES, Y. R. Occurrence of Antidepressant Drugs in the Environment - A Review. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, 2014.

GRIGOLETO, L. C. **Membranas poliméricas funcionalizadas aplicadas ao tratamento de soluções contendo amoxicilina**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2022. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/31187>.

HIDALGO, A. M. *et al.* Ibuprofen Removal by Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Coated Polysulfone Nanofiltration Membranes. **Membranes**, v. 12, n. 6, p. 562, 28 maio 2022.

MOAREFIAN, A.; GOLESTANI, H. A.; BAHMANPOUR, H. Removal of Amoxicillin from Wastewater by self-made Polyethersulfone Membrane Using Nanofiltration. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 12, n. 1, 22 out. 2014.

PAIXÃO, R. M. *et al.* Membranas de microfiltração modificadas superficialmente para remoção do corante azul brilhante. **Encontro Internacional de Produção Científica (XI EPCC)**, 2019.