

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**WATSONN RAYGLANN DANTAS NERI SOUSA**

**ADSORÇÃO DO CIPROFLOXACINO SOBRE ZnO SUPORTADO EM SBA-15**

Teresina

2017

**WATSONN RAYGLANN DANTAS NERI SOUSA**

**ADSORÇÃO DO CIPROFLOXACINO SOBRE ZnO SUPORTADO EM SBA-15**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em química, da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Cinética química e Adsorção.

ORIENTADOR: Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior.

Teresina

2017

**ADSORÇÃO DO CIPROFLOXACINO SOBRE ZnO SUPORTADO EM SBA-15**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior., UESPI

Doutor pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte –  
Natal, Brasil)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos, UFPI

Doutor pelo Instituto de Química de São Carlos – São Carlos, Brasil

Prof. Dr. Laécio Santos Calvalcante, UESPI

Doutor pela Universidade Federal de São Carlos – São Carlos, Brasil

Prof. Dr. Francisco das Chagas Alves Lima, UESPI

Doutor pela Universidade de São Paulo – São Paulo, Brasil

Coordenador(a) do PPGQ: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Carla Verônica Rodarte de Moura

Teresina, Fevereiro 2017.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha família, em especial a minha irmã Waleskha Richelly e a minha namorada Laís Luz pela dedicação e apoio em todos os momentos difíceis, ao grupo de pesquisa inteiro a quem contribuiu de forma direta ou indireta para o termino do trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Programa de Pós-Graduação em química, PPGQ, pela oportunidade de realização de trabalhos em minha área de pesquisa.

A minha família inteira pelo apoio e incentivo, em especial a Waleskha, Priscilla, Leonidys e Laécio.

A minha namorada Laís Luz pelo companheirismo nessa fase.

Ao meu orientador Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior pelos ensinamentos e paciência que me ajudaram a e me inspiram a ser melhor a cada dia como professor/pesquisador.

Aos amigos do grupo de pesquisa pelo seu auxílio nas tarefas desenvolvidas durante o mestrado e apoio na revisão deste trabalho.

A Lunara e ao Rafael pela contribuição no trabalho com a síntese e os testes adsorptivos.

A todos amigos que contribuíram para a realização do trabalho.

À CAPES pela provisão da bolsa de mestrado.

## RESUMO

A maioria dos medicamentos são sintetizados pela medicina humana, tanto para o tratamento humano como o de animais, e são produzidos também com a finalidade de manterem suas propriedades físicas e químicas por um tempo suficiente para servir a um propósito terapêutico em tratamentos de algum tipo de enfermidade. O ciprofloxacino é um antibiótico que foi obtido sinteticamente em 1987 e pertencente à família das fluoroquinolonas, sendo bastante prescrito atualmente em determinados tratamentos. Esse trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a adsorção do antibiótico ciprofloxacino em solução, utilizando óxido de zinco (ZnO) suportado em sílica mesoporosa do tipo SBA-15. Os testes foram realizados em batelada, utilizando 100 mL da solução de ciprofloxacino em diferentes concentrações e 40 mg do adsorvente, onde após tempos determinados foram retiradas alíquotas para a análise da quantidade adsorvida no material. Os resultados mostraram que o método pós-síntese é eficaz na impregnação do óxido de zinco em SBA-15 e a sua estrutura não foi danificada e não perdeu a sua organização nos planos 2D hexagonais. A adsorção do ciprofloxacino nas amostras se mostrou favorável para a amostra ZnO-SBA-15(10%) que adsorveu 69,10% da solução de ciprofloxacino de concentração 25 mg/L em 180 min, bem como segue o modelo de adsorção Freundlich com o fator de correlação de  $R^2 = 0,9999$  para o adsorvente ZnO-SBA-15(10%) que pelos resultados de adsorção e se mostrou a melhor amostra. A cinética foi classificada como de pseudo-segunda ordem, bem como os parâmetros termodinâmicos entalpia, entropia e energia livre de Gibbs foram determinados, mostrando que o processo tem natureza espontânea, que o aumento da temperatura contribui para o aumento da espontaneidade e um valor da entalpia é de 4,677 KJ/mol, evidenciando que o processo tem natureza de fisissorção.

**Palavras-chaves:** óxido de zinco, SBA-15, adsorção, ciprofloxacino.

## ABSTRACT

Most drugs are synthesized by human medicine, both for the treatment of men and animals, and are also produced to maintain their physical and chemical properties for a time sufficient to serve a therapeutic purpose in treatments of some kind of illness. Ciprofloxacin is an antibiotic synthetically obtained in 1987 and belongs to the family of fluoroquinolones, and is currently prescribed in certain treatments. This work was developed with the objective of evaluating the adsorption of the ciprofloxacin antibiotic in solution using zinc oxide (ZnO) supported in SBA-15-type mesoporous silica. The results showed that the post-synthesis method is effective in impregnating zinc oxide in SBA-15 and its structure has not been damaged and has not lost its organization in the hexagonal 2D planes. The adsorption of ciprofloxacin in the samples was favorable, the ZnO-SBA-15 (10%) sample adsorbed 69.10% of the solution of ciprofloxacin concentration of 25 mg/L in 180 min of test, as well as the Freundlich adsorption model, with the correlation factor of  $R^2 = 0.9999$  for the adsorbent ZnO-SBA-15(10%), which, by the adsorption results, showed the best sample, the kinetics was classified as pseudo-second order, as well as the thermodynamic parameters were determined, showing that the process has a spontaneous nature and a value of  $\Delta H^\circ = + 4.677$  KJ/mol, evidencing that the process has the nature of physisorption.

**Key words:** zinc oxide, SBA-15, adsorption, ciprofloxacin.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Fórmula e estrutura do Ciprofloxacino .....	11
Figura 2 Rota de contaminação e exposição humana aos fármacos e desregularizadores endócrinos.....	16
Figura 3 Estrutura cristalina do tipo Wurtzita do óxido de zinco.....	22
Figura 4 Estrutura da SBA-15 .....	24
Figura 5 Esquema da difração de Bragg.....	31
Figura 6 Superposição construtiva e destrutiva de ondas.....	32
Figura 7 Tipos de isotermas de adsorção de gás .....	39
Figura 8 Tipos de curvas de histereses .....	40
Figura 9 Difratoograma em baixo ângulo das amostras de SBA-15 antes e após a funcionalização com o ZnO.....	41
Figura 10 Difratoograma em médio ângulo das amostras de SBA-15 antes e após a funcionalização com o ZnO.....	42
Figura 11 Infravermelho das amostras de SBA-15 antes e após a funcionalização com ZnO.....	43
Figura 12 Espectros da fotoluminescência do ZnO e das amostras de ZnO-SBA-15(5%), ZnO-SBA-15(5%) e ZnO-SBA-15(5%).....	45
Figura 13 Fotoluminescência do ZnO puro (A), Fotoluminescência do ZnO-SBA-15(5%) (B), Fotoluminescência do ZnO-SBA-15 (10%) (C) e Fotoluminescência do ZnO-SBA-15 (20%) (D) analisadas por convulsão.....	46
Figura 14 Isoterma de adsorção/dessorção do ZnO.....	49
Figura 15 Isoterma de adsorção/dessorção da SBA-15 pura (A), Isoterma de adsorção/dessorção de ZnO-SBA-15(5%) (B), Isoterma de adsorção/dessorção de ZnO-SBA-15 (10%) (C) e Isoterma de adsorção/dessorção de ZnO-SBA-15 (20%)(D). .....	50
Figura 16 Adsorção do ciprofloxacino sobre ZnO-SBA-15(10%).....	53
Figura 17 Relação entre a quantidade adsorvida no equilíbrio em função do pH.....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Concentrações médias de ciprofloxacino detectados em ambientes aquáticos .....	18
Tabela 2	Principais diferenças entre adsorção física e química. ....	20
Tabela 3	Propriedades texturais das amostras de ZnO, SBA-15, ZnO-SBA-15(5%), ZnO-SBA-15(10%) e ZnO-SBA-15(20%).....	51
Tabela 4	Valor de $q_e$ das amostras de ZnO, SBA-15, ZnO-SBA-15(5%), ZnO-SBA-15(10%) e ZnO-SBA-15(20%).....	52
Tabela 5	Parâmetros obtidos com os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do Ciprofloxacino nas amostras, na temperatura de 25 °C (298,15K) e tempo de saturação de 180min.....	54
Tabela 6	Modelos cinéticos da adsorção em solução de ciprofloxacino 10mg/L .....	55
Tabela 7	Parâmetros termodinâmicos obtidos para adsorção do Ciprofloxacino nas amostras, na temperatura de 25, 35 e 45 °C (298,15, 308,15 e 318,15 K). ....	57

## SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO .....	10
2 - OBJETIVOS .....	13
2.1 - GERAL .....	13
2.2 - ESPECÍFICOS.....	13
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1 – ÁGUA.....	14
3.2 – FÁRMACOS E SUAS APLICABILIDADES .....	15
3.3 - CIPROFLOXACINO .....	17
3.4 – TRATAMENTO DE ÁGUA.....	18
3.5 - ADSORÇÃO .....	19
3.5.1 - CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	20
3.6 – ÓXIDO DE ZINCO (ZNO) .....	21
3.7 – SBA-15 .....	22
4 - PARTE EXPERIMENTAL.....	24
4.1 – REAGENTES .....	24
4.2 – METODOLOGIA .....	24
- SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ZNO.....	24
4.2.2 - SÍNTESE DA SBA-15 .....	24
4.2.3 - FUNCIONALIZAÇÃO DA SBA-15 COM ZNO .....	25
4.3 - TESTE DE ADSORÇÃO .....	25
4.4 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	27
4.5 - TESTE DE ADSORÇÃO COM A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA.....	28
4.6 - TESTE DE ADSORÇÃO COM A VARIAÇÃO DO PH.....	29
4.7 – CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES .....	29
4.7.1- DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	29
4.7.1.1 – LEI DE BRAGG .....	30
4.7.2 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	32
4.7.3 - FOTOLUMINESCÊNCIA (PL).....	34
4.7.4 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA NA REGIÃO DO UV-VIS.....	35
4.7.5 - ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO .....	37
4.7.5.1 - HISTERESES DAS ISOTERMAS .....	38
4.7.5.2 - DETERMINAÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL.....	39
4.7.5.3 - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS .....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
5.1 – DRX.....	41
5.2 - INFRAVERMELHO.....	43
5.3 - FOTOLUMINESCÊNCIA .....	45
5.4 - ADSORÇÃO/DESSORÇÃO .....	48
5.5 - RESULTADO DE ADSORÇÃO .....	51
5.6 - INFLUÊNCIA DO PH .....	55
5.7 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS .....	56
6 - CONCLUSÃO .....	58
7 - REFERÊNCIAS .....	59

## 1 - INTRODUÇÃO

Os medicamentos, de forma geral, são sintetizados para manterem suas propriedades físicas e químicas por um tempo suficiente para servir a um propósito terapêutico de algum tipo de enfermidade (BILA; DEZOTTI, 2003). Quando administrados, podem ser parcialmente metabolizados e excretados na urina e nas fezes, e, em consequência disso, podem entrar nas estações de tratamento de esgoto, onde os tratamentos tradicionais de efluentes são ineficientes para degradá-los, tornando, assim, estes recursos hídricos contaminados (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Assim, o aumento da concentração de alguns fármacos residuais pode causar impactos ambientais e à saúde pública (JORGENSEN; HALLING-SORENSEN, 2000). Os fármacos que não sofrem um processo de degradação eficaz antes da sua entrada nos efluentes de rios e lagos geram toxicidade aquática, genotoxicidade, alteração do ciclo reprodutor de espécies aquáticas e distúrbios endócrinos (KÜMMERER; ALAHMAD; MERSCHSUNDERMANN, 2000).

Dentre os fármacos, os de maiores consequências danosas são os antibióticos, que em baixas concentrações, alcançam os efluentes aquáticos, tornando-se compostos que sejam biologicamente ativos nesses meios, afetando, assim, ciclos de organismos aquáticos (MARTA, VANDA e KELLY 2013). Quando o alvo do estudo são os antibióticos, o aumento do uso durante as últimas décadas pode levar a um aumento na resistência de determinadas bactérias. Portanto, leva-se em conta que a constante exposição de um determinado antibiótico pode induzir o aumento da resistência a toda uma classe inteira de outros antibióticos (DE WITTE, et al. 2009). Logo, desenvolver processos mais avançados e de melhor eficiência no tratamento de efluentes e promover propagandas de conscientização da população a respeito de um modo mais apropriado descarte de fármacos são opções que podem colaborar para a diminuição dos descartes contínua de fármacos nos rios e lagos.

Tradicionalmente, o tratamento dado aos efluentes das indústrias farmacêuticas é dividido, inicialmente, em um tratamento físico-químico e, em seguida em um tratamento biológico (BILA; DEZOTTI, 2003). A finalidade do tratamento físico-químico é a remoção de materiais sólidos em suspensão e materiais coloidais. Nesse tratamento, os poluentes são transferidos da fase líquida para a sólida por coagulação ou floculação, que forma o lodo, não ocorrendo assim a degradação ou eliminação dos contaminantes contidos na água com efluente. Já com o efeito do tratamento biológico, ocorre a degradação da matéria orgânica,

que passaram pelo tratamento primário (BENDESKY; MENÉNDEZ; OSTROSKY-WEGMAN. 2002).

Um dos exemplos de antibióticos que não são retirados por esses tratamentos de efluentes é o ciprofloxacino (Fig. 1) que foi desenvolvido por pesquisadores da Bayer na Alemanha (SINGER; RECKHOW. 1999) e pertence à terceira geração das quinolonas, que são classificadas como fluorquinolonas, sendo essas mais ativas em infecções contra bactérias gram-negativas e muito utilizadas em tratamentos de diversos tipos de infecções, tais como: urinárias, respiratórias, gastrointestinais, cutâneas, ortopédicas e articulares (MIERZWA; HESPANHOL. 2005).

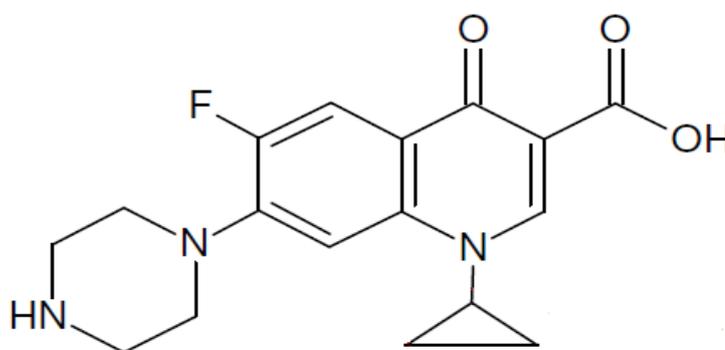


Fig. 1. Fórmula estrutural do ciprofloxacino

Nos dias atuais, o óxido de zinco tem sido estudado como fotocatalisador e adsorvente, objetivando a retirada de várias substâncias (CAMPOS. 2006). As diversas aplicações do óxido de zinco são justificadas devido as boas características elétricas, mecânicas, óticas e físicas. Esse material quando sintetizado na forma de nanopartículas se agrega por possuir elevada área superficial e energia superficial favorável (CAMPOS. 2006). Existem trabalhos que fazem a impregnação do ZnO em SBA-15 para o estudo de adsorção na remoção de poluentes no meio aquático (CAMPOS. 2006).

Ao longo das últimas décadas, materiais mesoporosos ordenados produzidos a partir de óxido de silício têm atraído muita atenção devido às suas propriedades físicas e químicas únicas. Estas características físicas estão relacionadas com o seu volume de poros e elevada área superficial. Os grupos silanóis que estão presentes na superfície da sílica mesoporosa são centros ativos para a inserção de grupos orgânicos e metais, para formar sítios ativos básicos ou ácidos (LUZ Jr, et al. 2010). A sorção, que acontece na superfície interna desse material é o principal fator para a adsorção ou catálise de determinadas substâncias. Dentre eles, a SBA-15 é um membro muito importante da família desses materiais mesoporosos. Este material possui

mesoporos hexagonais 2D e microporos que quando combinados, proporcionam uma elevada estabilidade. A maior estabilidade térmica pode ser atribuída às paredes dos poros mais espessas na SBA-15 e por possuir também, grande área superficial, estrutura mesoporosa ordenada, tamanhos de poro e volumes ajustáveis, e as propriedades de superfície bem definidas para a determinada modificação (LUZ Jr, et al. 2010).

Este trabalho foi elaborado com a finalidade de promover uma forma alternativa para o tratamento de soluções aquosas contendo o antibiótico ciprofloxacino, por adsorção, com uso do óxido de zinco (ZnO) suportado em SBA-15. O trabalho inicia-se pela revisão bibliográfica contendo itens referentes à importância da água, tratamento de efluentes, evolução do uso de fármacos e antibióticos, sobre óxido de zinco e a SBA-15 e suas propriedades adsorptivas e por fim os princípios dos processos de adsorção. Na sequência, detalham-se os materiais, equipamentos, procedimentos experimentais e técnicas analíticas empregadas. Segue a apresentação e discussão dos resultados dos experimentos realizados, mostrando inicialmente as mudanças estruturais ocorridas da funcionalização da SBA-15 com o óxido de zinco e sua luminescência, logo em seguida a quantidade adsorvida do fármaco nos adsorventes sintetizados, a determinação do modelo que segue a adsorção, a ordem da reação, a influência do pH no processo adsorptivo e a determinação dos parâmetros termodinâmicos como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Por fim, realiza-se o fechamento do trabalho com as principais conclusões e referenciando a literatura científica consultada.

## **2 - OBJETIVOS**

### **2.1 - GERAL**

- Promover uma forma alternativa para o tratamento de soluções aquosas contendo o antibiótico ciprofloxacino.

### **2.2 - ESPECÍFICOS**

- Sintetizar e caracterizar o óxido de zinco obtido pelo método de co-precipitação;
- Sintetizar e caracterizar SBA-15 pelo método proposto por Zhao;
- Sintetizar e caracterizar as amostras após a impregnação do óxido de zinco em SBA-15;
- Determinar o modelo que segue a adsorção do ciprofloxacino nos adsorventes sintetizados;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos da adsorção.

### **3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 – ÁGUA**

No nosso planeta, a água é um dos constituintes mais abundantes, contudo, apenas dos 5% de água doce encontrada na superfície terrestre e 0,3% dela constitui as águas superficiais e subterrâneas, que podem ser utilizadas para o consumo humano (DIBERNARDO; DANTAS, 2005).

No Brasil é encontrada 8% da água doce disponível no mundo, sendo que 80% são encontradas na Amazônia (DIBERNARDO; DANTAS, 2005). Dentre as várias utilizações da água doce no Brasil, a sua aplicação pode variar de regiões e para região. É utilizado 46% da água doce para plantio, 27% para nas casas e 18% para os diversos tipos de indústrias no centro-oeste do Brasil (ANA, 2007).

Isso faz da água um dos recursos ambientais mais importantes e de maior valor para a humanidade, com isso, ela se torna de grande valia econômica, pois está ligada diretamente ao bem social.

Por sua imensa abundância na terra, a água por muito tempo foi considerada pela humanidade como um recurso de proporção quase inesgotável. Dessa forma, houve pouca preocupação, no decorrer dos anos, com o seu uso e uma despreocupação bem menor com o seu reuso, provocando assim um evidente decréscimo de água potável e uma diminuição qualidade para o consumo humano disponível e de fácil acesso. O aumento do consumo de água pode ter várias origens, como: um crescimento populacional desregrado, aumento na área industrial e agrícola, que por sua vez causa impactos no meio ambiente, que leva a contaminações das águas subterrâneas e das reservas de águas disponíveis, que mudam a qualidade destas e, por consequência, influenciam na saúde humana, a curto, médio e longo prazos.

Desse modo, é de fundamental importância a elaboração de estratégias que viabilizem o uso da água nas atividades humanas e introduzir à ideia de que os recursos hídricos não são abundantes no Brasil e que devemos realmente desenvolver uma nova postura a respeito do tratamento dessa água para as gerações futuras. Isso implica que os conceitos e teorias atuais a respeito do uso da água e o tratamento desta, bem como o descarte

dos efluentes descartados nelas devem ser reformulados como uma certa urgência. Então, a procura por métodos e estratégias de racionalização do uso e reuso da água são de fundamental importância para a garantia de um futuro melhor, para que não haja um interrompimento das atividades humanas em frente ao um possível futuro de escassez de recursos hídricos (MIETZWA; HESPANHOL, 2005).

### **3.2 – FÁRMACOS E SUAS APLICABILIDADES**

Fármacos são substâncias químicas sintetizadas em laboratórios ou extraídas de plantas dotadas de propriedades farmacológicas que são utilizadas com finalidade medicinal para os seres vivos. A maioria dessas substâncias apresentam certo grau de solubilidade em água, pela presença de grupos polares na sua molécula, também sendo lipofílicas e biologicamente ativas. Normalmente, a administração dos fármacos é feita por inalação, aplicação cutânea, oralmente, injeções e infusões. Após a administração, as moléculas são absorvidas, distribuídas, parcialmente metabolizadas, em órgãos como o fígado e rins, e então excretadas do corpo por meio das fezes ou urina.

Para serem usados com segurança, a maioria dos modernos fármacos são fabricados de uma maneira a serem metabolizados em órgãos tais como fígado ou rim depois de atingirem efeitos farmacológicos desejados. O metabolismo elimina moléculas de droga em excesso, assim como outros compostos tóxicos xenobióticos, via uma série de biotransformações enzimáticas e os converte em compostos mais polares e hidrofílicos (IKEHATA et al., 2006).

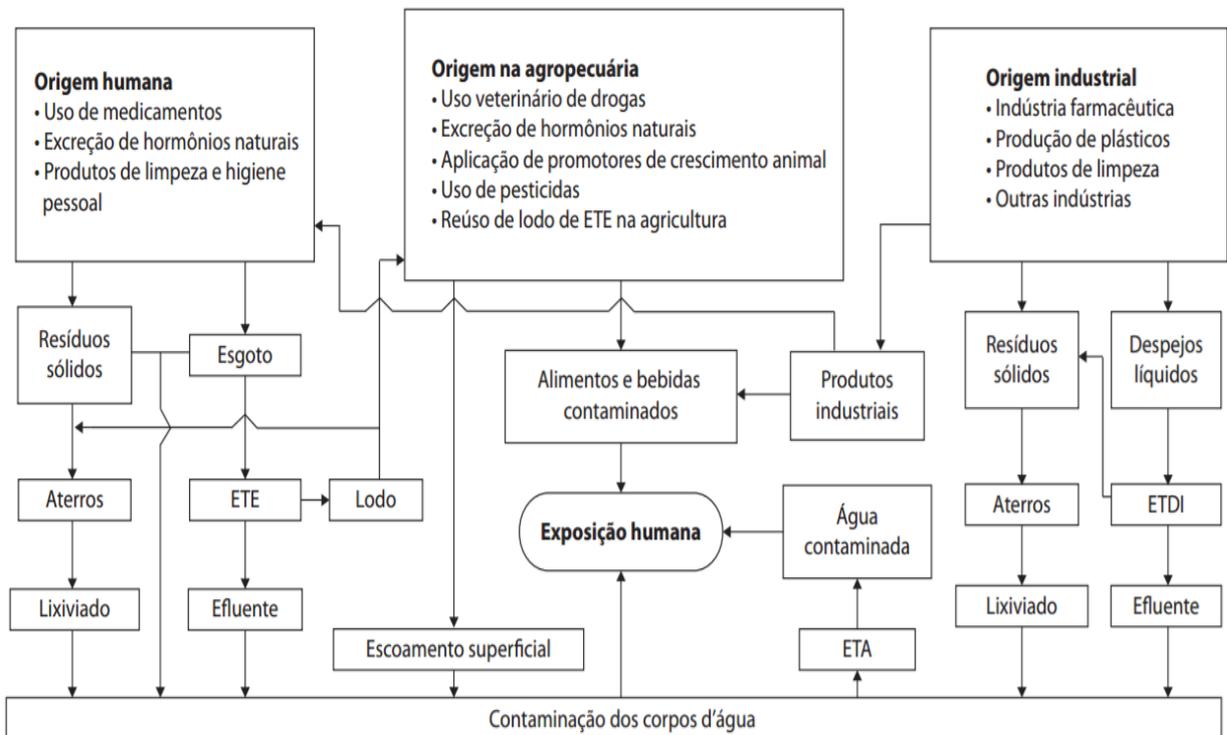
É de grande importância que o organismo elimine o excesso de fármacos que é gerado por sua não absorção do corpo, da mesma forma como outros compostos tóxicos, através de reações enzimáticas que os convertem esses compostos mais polares.

São considerados também os efluentes da indústria farmacêutica, efluentes rurais, fármacos de uso veterinário depositados em esterco animal comumente utilizado para adubação de solos e também disposição inadequada de fármacos vencidos (BILA; DEZOTTI, 2003; HEBERER, 2002). Dessa forma, o despejo contínuo de pequenas quantidades de fármacos no ambiente aquático pode ocasionar no futuro riscos aos organismos aquáticos e terrestres, o que permite classificar a poluição hídrica causada por fármacos como um problema ambiental.

Os antibióticos são compostos obtidos de plantas ou produzidos sinteticamente que são capazes de inibir o crescimento ou causar a destruição de bactérias, fungos e/ou vírus. São considerados como bactericidas, quando seu efeito causa a morte da bactéria, ou bacteriostáticos, quando promovem a inibição ou diminuição do crescimento microbiano (WALSH, 2003). Os antibióticos de origem natural são principalmente usados para fins medicinais e são classificados em: lactâmicos, tetraciclina, aminoglicosídeos, macrolídeos, estreptograminas, entre outros. Já os antibióticos que possuem a sua origem de forma sintética podem ser classificados em: sulfonamidas, fluoroquinolonas e oxazolidinas (PATRICK, 1995; PUPO, et al. 2006; ABRAHAM, 2003); sendo que essa classe é dividida pela forma que cada medicamento atua no impedimento da ação antibiótica.

Principalmente para os fármacos classificados como antibióticos, a preocupação deve-se ao fato da alteração na constituição genética dos microorganismos em contato com esses fármacos, estes desenvolvam um maior grau de resistência podendo provocar uma poluição em rios e lagos. (DAVISON, 1999; KOLÁR; URBÁNEK; LÁTAL, 2001; SCHWARTZ, et al. 2003).

Fig. 2 - Rotas de contaminação e exposição humana aos fármacos e desreguladores endócrinos.



ETE e ETDI: Estações de Tratamento de Esgoto e de Despejos Industriais; ETA: Estação de Tratamento de Água

### 3.3 – CIPROFLOXACINO (CIP)

A família das quinolonas é classificada em quatro gerações, sendo que cada geração apresenta maior ação antimicrobiana, maior capacidade bactericida e maior diversidade de propriedades farmacológicas. Essa ação se dá pela capacidade que as quinolonas têm de interagir com as enzimas topoisomerasas II (DNA-girase) e IV, responsáveis pela modificação topológica do DNA durante a síntese bacteriana (PATRICK, 1995).

A primeira geração foi descoberta em 1962, com a síntese e a purificação da cloroquina, composto que apresenta atividade contra bactérias gram-negativas, com o objetivo de melhorar ainda mais a atividade contra as bactérias gram-negativas, houve a mudança do ácido nalidíxico que foi substituída pelo grupo piperazina, o que resultou nos antibióticos da segunda geração, como o ácido pipemídico. Embora muitas substituições tenham sido realizadas com o propósito de expandir a atividade contra diversos patógenos, a segunda geração também permaneceu limitada para o uso clínico.

Descoberta em 1978, a norfloxacinina proporcionou avanço para síntese de inúmeros antibióticos do grupo das fluoroquinolonas, a exemplo do ciprofloxacino (ROCHA et al., 2011).

As fluoroquinolonas são sintetizadas com o flúor na posição R6 e o anel piperazínico na posição R7, aumentando a potência dos antibióticos da terceira geração, como agentes antimicrobianos sintéticos, e apresentando grande espectro de atividade (APPELBAUM; HUTER, 2000; DE SOUZA et al., 2003).

O ciprofloxacino foi desenvolvida por pesquisadores da Bayer na Alemanha (TAVARES, 1996) e pertence à terceira geração das quinolonas, que são classificadas como fluorquinolonas, sendo que são mais ativas em infecções contra bactérias gram-negativas e muito utilizada em tratamentos de diversos tipos de infecções, geralmente: urinárias, respiratórias, gastrointestinais, pele, ossos e articulações (PATRICK, 1995). O ciprofloxacino tem um pH ácido e possui dois valores de pKa, um de 6,2 que está relacionado com o grupo do ácido carboxílico e um de 8,8 que é atribuído ao grupo amino na outra extremidade da molécula. Quando ocorre a desprotonação do grupo do ácido carboxílico de  $pK_a = 6,2$  e a protonação do grupo amino  $pK_a = 8,8$ , a molécula sofre uma separação de carga, dando e ela maior estabilidade e melhorando a sua adsorção em certos tipos de materiais, e essa estrutura é conhecida como espécie zwitteriônica (JINSUO, et al. 2015, XIAOMING, et al. 2016).

Tabela 1 - Concentrações médias de ciprofloxacino detectados em ambiente aquático.

Concentração média ( $10^{-6}$ g/L)	Matriz Referência
0,119	Águas Superficiais/Brasil
0,260	Esgoto Bruto/Itália
0,097	Efluente de ETE/Itália
0,060	Efluente de ETE/França
0,070	Efluente de ETE/Grécia
0,030	Efluente de ETE/Suécia
0,370	Efluente de ETE/Suíça
0,020	Águas Superficiais/EUA

FONTE: BAPTISTUCCI, CÍNTIA BARDAUIL (2012)

### 3.4 – TRATAMENTO DE ÁGUA

A finalidade do tratamento de água é à remoção de materiais sólidos em suspensão e materiais coloidais. Nesse tratamento, os poluentes são transferidos da fase líquida para a sólida por coagulação ou floculação, que forma o lodo, não ocorrendo assim a degradação ou eliminação dos contaminantes contidos na água com efluente. Já com o efeito do tratamento biológico, ocorre a degradação da matéria orgânica, que passaram pelo tratamento primário.

Os tratamentos de efluentes tradicionais não são suficientes para retirar ou até mesmo degradar os poluentes de origem farmacêutica, contidos em efluentes hospitalares que por ventura também contaminarão os urbanos, que seguem para rios e lagos produzindo efeitos toxicológicos (VASCONCELOS *et al.* 2009). Uma das explicações da ineficiência do tratamento de lodo deve-se a fato dos fármacos apresentam moléculas persistentes e de extrema complexidade (BILA; DEZOTTI, 2003), além de terem baixa biodegradabilidade e alta toxicidade (KUMMERER; ALAHMAD; MERSCHSUNDERMANN, 2000), podendo causar efeitos mutagênicos e carcinogênicos (BENDESKY; MENÉNDEZ; OSTROSKY-WEGMAN, 2002).

Logo são necessárias novas alternativas para o tratamento de efluentes, como por exemplo catálise e adsorção dessas substâncias.

### 3.5 - ADSORÇÃO

O termo adsorção é descrito como o processo no qual uma substância se acumula em na interface de algum material, enquanto o processo de dessorção indica o processo inverso. Dependendo dos tipos de fases que estão em contato, é possível considerar o processo de adsorção nos seguintes sistemas: gás-sólido, gás-líquido ou líquido-sólido. Normalmente, a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato é a principal força de interação que geralmente contribui para a adsorção. Entretanto, a afinidade entre o adsorbato e o solvente (solubilidade) também representa um papel importante nesse processo (CASTELLAN, 1986). Além disso, a intensidade da adsorção depende da temperatura, da natureza e da concentração do adsorbato, e da natureza e do estado de agregação do adsorvente (CASTELLAN, 1986).

Existem dois tipos principais de adsorção: a física e a química. As principais diferenças entre os dois tipos de adsorção estão sumarizadas na Tabela 3 (CASTELLAN, 1986).

Tabela 2. Principais diferenças entre a adsorção física e química.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Causada por forças de van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção $< 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$	Calor de adsorção $> 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento à temperatura acima da de adsorção
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Como exemplo da utilização dessa tecnologia na remoção de fármacos presentes em meio aquoso pode ser citado o trabalho de Xiaoming P, et al (2016). Esses autores avaliaram a adsorção do ciprofloxacino em mesoporos de carbono.

### 3.5.1 - Cinética do processo de adsorção

A avaliação da cinética dos processos de adsorção é um passo importante para o dimensionamento de sistemas utilizados para o tratamento de efluentes. Isso se deve ao fato de que a cinética desse processo fornece informações quanto ao seu mecanismo e, além disso, indica a velocidade da adsorção. Essa última informação é que irá determinar o tempo de residência do adsorbato na interface solução-material adsorvente (Ho e McKay, 1999).

De um modo geral, o processo de adsorção é descrito em quatro etapas principais:

1. Transporte do soluto para o interior da solução;
2. Difusão do soluto pelo filme líquido que circunda as partículas do adsorvente (difusão externa);
3. Difusão do soluto no líquido intersticial do adsorvente e ao longo dos poros (difusão intrapartícula);
4. Adsorção/dessorção do soluto na/da superfície do adsorvente.

Existem vários modelos utilizados para avaliar a cinética do processo de adsorção. Dentre eles, os mais aplicados e os que melhor se ajustam aos dados experimentais são os modelos de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem. A aplicabilidade dos modelos é verificada por meio de gráficos que representam as suas equações linearizadas. O modelo que apresentar um coeficiente de determinação ( $r^2$ ) mais próximo da unidade é o que melhor descreve a cinética da adsorção. Além disso, é muito importante que o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) (obtido experimentalmente) seja semelhante ao teórico (obtido pelo modelo aplicado).

O ajuste de pseudo-primeira ordem é obtida a partir da equação 1 (XIAOMING, et al. 2016):

$$\log(q_{e,exp} - q_t) = \log q_{e,cal} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1)$$

Sendo  $q_e$  (exp ou cal) (mg/g) é a quantidade adsorvida do fármaco no equilíbrio,  $q_t$

(mg/g) é a quantidade adsorvida do fármaco no tempo  $t$  (min) e  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem. Plotando-se o gráfico  $\log(q_e, \text{exp}-q_t)$  em função do tempo  $t$ , obtiveram-se os parâmetros da equação de pseudo-primeira ordem, em que  $q_{e, \text{cal}}$  e  $K_1$  são os coeficientes linear e angular, respectivamente.

Para o modelo de pseudo-segunda ordem, a equação matemática é representada pela Equação 2 (XIAOMING, et al. 2016):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e, \text{cal}}^2} + \frac{1}{q_{e, \text{cal}}} t \quad (2)$$

Sendo  $K_2$  a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (mg/L.min). Plotando-se o gráfico de  $t/q_t$  em função de  $t$  encontram-se os valores dos coeficientes lineares e angulares, que são usados para calcular os valores de  $K_2$  e  $q_{e, \text{cal}}$ , respectivamente. Como alternativa para adsorver fármacos foi escolhido o óxido de zinco que é um promissor nessa área.

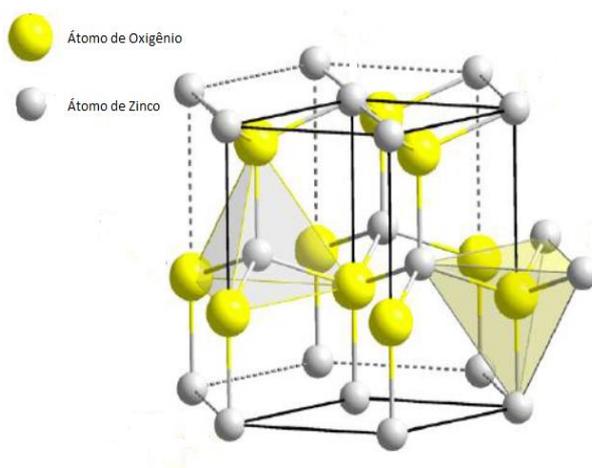
### 3.6 – ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados vem ganhando grande força nas últimas décadas, pois esse tipo de material possui boas propriedades físicas e químicas (CAMPOS. 2006). A mudança dessas características se dá pelo efeito quântico gerado pela mudança da estrutura do material e também por possui um tamanho bem reduzido em comparação com outros materiais. Quando esse tipo de material atinge a escala nanométrica, os elétrons ficam no interior da estrutura, acentuando as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas, tornando-os aplicáveis em diversas áreas no âmbito científico e tecnológico (CAMPOS. 2006).

Inicialmente o óxido de zinco foi usado na indústria de adesivos e de borracha. Em seguida foi utilizado como catalisador, em cerâmicas avançadas, pigmentos, antibiótico dentre outros. Partículas nanométricas de óxido de zinco são empregadas a muitos anos na indústria de cosméticos, pois pelo seu Gap de energia são excelentes absorventes de energia ultravioleta (UV), devido a essa característica bem como seu baixo potencial de irritabilidade e adstringência, o óxido de zinco tem sido amplamente utilizado na área medicinal (CAMPOS. 2006).

A estrutura cristalina do óxido de zinco (fig. 3) possui parâmetro de rede iguais a ( $a = b = 3,2539 \text{ \AA}$  e  $c = 5,2098 \text{ \AA}$ ). Nela, cada átomo de zinco fica no centro do tetraedro, coordenado por quatro oxigênios vizinhos. A estrutura cristalina do óxido de zinco é conhecida como Wurtzita (CAMPOS. 2006).

Fig 3: Estrutura cristalina na forma Wurtzita do óxido de zinco (Elsevier, 2013)



Por esse motivo, a estrutura do óxido de zinco (ZnO) pode abrigar impurezas, formando defeitos.

As diversas aplicações do óxido de zinco são geradas por apresentar boas características elétricas, mecânicas, óticas e físicas. Esse material quando sintetizado na forma de nanopartículas se agrega por possuir elevada área superficial e energia superficial favorável. Também ocorre mudanças nas suas propriedades, como estrutura, área superficial e estrutural (JING, 2001).

### 3.7 – SBA-15

De acordo com o tamanho dos poros do material, a IUPAC classifica estes como materiais microporosos que possuem poros menores que 2 nm (dois nanômetros), mesoporosos que possuem poros entre 2 nm (dois nanômetros) e 50 nm (cinquenta nanômetros) e macroporosos que possuem poros maiores que 50 nm (cinquenta nanômetros). Dentre esses materiais se destacam as zeólitas, que são aluminossilicatos que podem ser

naturais ou sintéticos. Esses materiais possuem alta área superficial, de 700 a 1200 m<sup>2</sup>/g, alta estabilidade térmica e planos cristalográficos bem definidos (ZHAO, et al. 1998).

Esses materiais vêm sendo utilizados na área de adsorção, catálise, craqueamento de petróleo (LUZ Jr. et al. 2010).

Os materiais mesoporosos ordenados são sintetizados utilizando surfactantes que agem como agentes que direcionam o modo como esta fonte será condensada na estrutura. A forma mais utilizada para a síntese desse tipo de material é feita inicialmente com a diluição da espécie surfactante em um solvente apropriado para a formação das micelas, em seguida é adicionada uma solução ácido para a polimerização da sílica na superfície do surfactante, que se precipitam na forma de mesoestrutura, e pelo método apropriado de calcinação é retirado o direcionador (ZHAO, et al. 1998).

A SBA-15 (fig. 4) é um material mesoporoso, sintetizado por Zhao (ZHAO, et al. 1998) que se apresenta como um potencial suporte. Esse material é uma peneira molecular mesoporosa (diâmetro médio: 3 a 10 nm) com estrutura de poros unidirecionais, elevada área superficial (700 a 900 m<sup>2</sup>/g) e boa estabilidade térmica e hidrotérmica (ZHAO, et al. 1998). Sendo uma sílica amorfa com poros ordenados hexagonalmente, esta peneira molecular apresenta baixa atividade catalítica, sendo normalmente necessária a inserção de sítios ativos em sua superfície, pela adição de metais ou ânions orgânicos, quando empregada em catálise ou adsorção (ZHAO, et al. 1998).

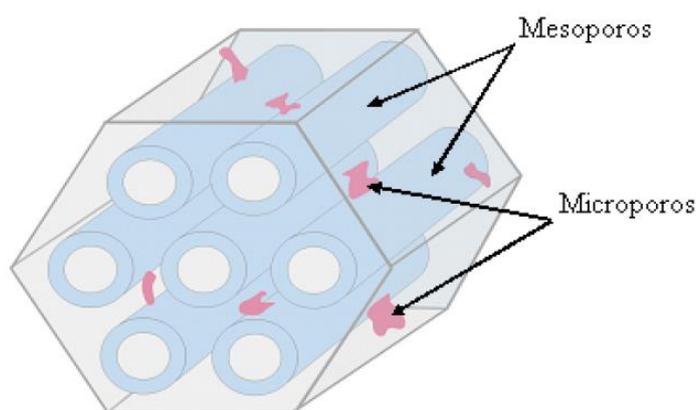


Fig 4: Estrutura da SBA-15 (LUZ Jr., G.E. et al. 2010)

## **4 - PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1 – REAGENTES**

Acetato de Zinco, hidróxido de potássio, álcool isopropílico, 2-Aminoetanol (MEA), tetraetilortosilicato (TEOS, 98%), pluronic P123, ácido clorídrico, água deionizada, álcool etílico, solução de ciprofloxacino com concentração molar  $10^{-4}$  mol/L.

### **4.2 – METODOLOGIA**

#### **4.2.1 - Síntese das Nanopartículas de ZnO**

Primeiramente foi pesado 0,5985 g hidróxido de potássio e adicionado a um tubo falcon com 25 mL de água. Em um béquer, foi adicionado 8,23 g de acetato de Zinco com 15 mL de álcool isopropílico. Logo em seguida, foi adicionado 2,3 mL de 2-aminoetanol (MEA) com 15 mL de álcool isopropílico. Após a preparação das soluções, estas foram adicionadas lentamente no béquer que estava 0 °C até que todas as soluções tornarem-se homogêneas. Finalmente, a solução foi seca na estufa a 100 °C por 2 h e calcinada por 3 h a 600 °C com fluxo de ar com taxa de 100 mL/min.

#### **4.2.2 - Síntese da SBA-15**

Um método típico da síntese para obtenção da SBA-15 pura pelo método hidrotérmico é descrito como diferentes razões molar: 1,0 tetraetilortosilicato ( $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ ) representado por TEOS, 2,75 Ácido clorídrico, 166,0 água deionizada. Inicialmente, copolímero tribloco, poli (glicol de etileno) - poli (glicol de propileno) - poli (glicol de etileno), denominado de pluronic P123 foi dissolvido na água deionizada e HCl. Esta mistura foi mantida a 40 °C por 24 h sob agitação constante. Após essa etapa o gel formado foi adicionado a um frasco de teflon com capacidade 200 mL. Finalmente, esta mistura pré-formada foi transferida para uma autoclave inoxidável, que foi selada em um sistema hidrotermal a 100 °C durante 48 h. Esta amostra obtida foi lavada com 50 mL de álcool etílico diversas vezes, filtrada a vácuo e calcinada a 600 °C por 4 h sob refluxo de ar para decompor o copolímero tribloco e obter um

pó branco.

#### 4.2.3 - Funcionalização da SBA-15 com ZnO

O processo de funcionalização foi realizado pelo método pós-síntese com a adição de 0,5 g de SBA-15 em 25 mL de água, e a mistura recebeu a nomenclatura de (S1). Também foi preparada uma dispersão com a massa necessária dos nanocristais de ZnO para atingir a proporção de cada um dos adsorventes (5%, 10% e 20%) que recebeu a nomenclatura de (S2). As soluções (S1) e (S2) foram misturadas sob agitação constante a uma temperatura de 80 °C até que todo o líquido tenha evaporado. O sólido resultante foi seco na estufa a 100 °C por 2 h e por fim calcinada a 600 °C por 5 h com fluxo de ar com taxa de 100 mL/min.

As demais amostras foram sintetizadas pelo mesmo método, fazendo as mudanças na massa dos nanocristais de óxido de zinco de acordo com a porcentagem mássica do adsorvente.

#### 4.3 - TESTE DE ADSORÇÃO

A adsorção foi realizada utilizando o seguinte procedimento: 40 mg do adsorvente, previamente ativados a 300 °C durante 180 min, foram dispersos em 100 mL de solução de ciprofloxacino ( $10^{-4}$  mol/L). A suspensão foi mantida sob agitação contínua (sem luz) durante 180 minutos a temperatura de 25 °C. Durante esse processo, em determinados intervalos de tempo uma alíquota de 3 mL foi retirada e as amostras foram centrifugadas a 100 rpm, utilizando um instrumento IKA® mini G durante 2 min para análise no UV-Vis com varredura entre 200 a 800 nm. O processo foi repetido para os demais adsorventes. Foi feita uma curva de calibração para a determinação da concentração do fármaco em função a adsorção, o comprimento de onda analisado foi o de 273 nm que é a banda mais intensa do ciprofloxacino.

A capacidade de adsorção do adsorvente,  $q_e$  (mg/g), foi calculada conforme a equação 3 abaixo (XIAOMING, et al. 2016):

$$q_e = (C_i - C_f) \cdot \frac{V}{M} \quad (3)$$

Onde,  $q_e$  é a quantidade adsorvida (mg/g); V, volume da solução; e M, massa do

adsorvente.

O estudo cinético para a adsorção do ciprofloxacino foi realizado em processo de bateladas. Uma quantidade de 100 mL de solução com concentrações de 2,5, 5, 10, 15 e 25 mg/L de ciprofloxacino, foram colocados em contato com 40 mg dos adsorventes, a uma temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , e variando o tempo de 0 a 180 min, sendo que o equilíbrio de saturação foi atingido nos primeiros 60 min de teste. Após cada período, o sobrenadante foi separado do adsorvente por centrifugação (a 100 rpm por 2 min). A concentração foi determinada por espectrofotometria na região do UV/Vis utilizando a equação obtida pela curva de calibração feita previamente antes dos testes. Os resultados da cinética foram ajustados a 3 modelos cinéticos: de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

O ajuste de pseudo-primeira ordem é obtida a partir da equação (2) (XIAOMING, et al. 2016):

$$\log(q_{e,exp} - q_t) = \log q_{e,cal} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

Sendo  $q_e$  (exp ou cal) (mg/g) é a quantidade adsorvida do fármaco no equilíbrio,  $q_t$  (mg/g) é a quantidade adsorvida do fármaco no tempo  $t$  (min) e  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem. Plotando-se o gráfico  $\log(q_{e,exp}-q_t)$  em função do tempo  $t$ , obtiveram-se os parâmetros da equação de pseudo-primeira ordem, em que  $q_{e,cal}$  e  $K_1$  são os coeficientes linear e angular, respectivamente.

Para o modelo de pseudo-segunda ordem, a equação matemática é representada pela equação 5 e Equação 3 (XIAOMING, et al. 2016):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,cal}^2} + \frac{1}{q_{e,cal}} t \quad (3)$$

Sendo  $K_2$  a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (mg/L.min). Plotando-se o gráfico de  $t/q_t$  em função de  $t$  encontram-se os valores dos coeficientes lineares e angulares, que são usados para calcular os valores de  $K_2$  e  $q_{e,cal}$ , respectivamente.

A taxa inicial de adsorção,  $h$  (mg/g.min), quando  $t \rightarrow 0$  pode ser definido como na equação 4:

$$h = k_2 q_{e,cal}^2 \quad (4)$$

Outro modelo estudado foi o de difusão intrapartícula, no qual a abordagem fracionada

para o equilíbrio muda de acordo com uma função de  $(D_t/r^2)^{1/2}$ , onde D é o coeficiente de difusão dentro do adsorvente sólido e r é o raio da partícula. A equação da taxa da difusão intrapartícula pode ser escrito de acordo com a equação 5 (XIAOMING, et al. 2016):

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (5)$$

Onde  $K_{id}$  é a constante de difusão intrapartícula ( $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{-1/2}$ ), C é uma constante relacionada com a resistência à difusão e  $q_t$  é a quantidade adsorvida ( $\text{mg/g}$ ) no tempo t (min). Plotando-se o gráfico de  $q_t$  em função de  $t^{1/2}$  encontram-se os valores dos coeficientes angulares e lineares, que são usados para calcular os valores de  $K_{id}$  e C, respectivamente.

#### 4.4 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram realizadas colocando 40 mg de adsorvente em contato com 100 mL de solução de ciprofloxacino em concentrações de 2,5 a 25 mg/L. O sistema foi colocado sob agitação na temperatura de 25 °C (298,15 K). Após agitação, os sobrenadantes foram separados do adsorvente por centrifugação (a 100 rpm por 2 min). A quantidade adsorvida foi determinada por espectrofotometria na região do UV/Vis (Equação 1).

Utilizou-se os modelos de Langmuir equação (6), Freundlich equação (8) e Temkin equação (9) (XIAOMING, et al. 2016).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}b} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad (6)$$

Sendo que  $q_e$  ( $\text{mg/g}$ ) corresponde à quantidade de fármaco adsorvida pelo adsorvente,  $C_e$  ( $\text{mg/L}$ ) a concentração de equilíbrio da solução do fármaco, b é uma constante de proporcionalidade que engloba a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto, e  $q_{m\acute{a}x}$  ( $\text{mg/g}$ ) é quantidade máxima de fármaco que pode ser adsorvida. Plotando-se o gráfico de  $C_e/q_e$  em função de  $C_e$  encontra-se o coeficiente angular, que corresponde a  $1/q_{m\acute{a}x}$ , e o coeficiente linear, que corresponde a  $1/(bq_{m\acute{a}x})$ .

Os parâmetros de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional,  $R_L$ , definido pela equação 7, podendo assim, avaliar a forma da isoterma (XIAOMING, et al. 2016).

$$R_L = \frac{1}{1+bC_e} \quad (7)$$

Onde  $C_e$  (mg/L) é a concentração de equilíbrio mais alta e  $b$  é a constante de Langmuir. Para uma adsorção favorável os valores de  $R_L$  devem estar entre 0 e 1 ( $0 < R_L < 1$ ), enquanto,  $R_L > 1$  representa uma adsorção desfavorável.  $R_L = 1$  representa uma adsorção linear e para  $R_L = 0$  o processo de adsorção é irreversível.

Para se ajustar a isoterma experimental em relação a isoterma de Freundlich utiliza-se a equação 7 na sua forma linearizada (XIAOMING, et al. 2016):

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (8)$$

Sendo que  $q_e$  e  $C_e$  têm o mesmo significado da equação de Langmuir,  $K_f$  é uma constante relacionada com a capacidade de adsorção e  $n$  é uma constante relacionada com a intensidade de adsorção e a espontaneidade da adsorção, valores de  $n$  entre  $1 < n < 10$  indicam adsorção favorável. Os valores de  $K_f$  e  $n$  podem ser obtidos através do gráfico linear de  $\log q_e$  em função do  $\log C_e$ , sendo que o coeficiente angular é igual a  $1/n$  e o coeficiente linear é igual ao  $\log K_f$ .

A isoterma experimental também foi ajustada ao modelo de Temkin utilizando a equação 8 (XIAOMING, et al. 2016):

$$q_e = \frac{1}{n_T} \ln K_T + \frac{1}{n_T} \ln C_e \quad (9)$$

Sendo que  $n_T$  indica, quantitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do material e  $K_T$  é a constante que engloba a constante de equilíbrio. Os valores de  $K_T$  e  $n_T$  podem ser obtidos através do gráfico linear de  $q_e$  em função do  $\ln C_e$ , sendo que o coeficiente angular é igual a  $1/n_T$  e o coeficiente linear é igual ao  $\ln K_T/n_T$ .

O material que obteve melhor desempenho na adsorção do Ciprofloxacino foi utilizado na realização dos seguintes experimentos: influência do pH e as isotermas de adsorção foram feitas para todas as amostras.

#### **4.5 - TESTE DE ADSORÇÃO COM A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA**

Foi analisado a quantidade adsorvida máxima por 180 min do adsorvente. No qual, 40 mg do adsorvente ZnO-SBA-15(10%) foi adicionado a 100 mL de solução de Ciprofloxacino de concentração 10 mg/L e colocados em agitação por 180 min, as temperaturas de  $25 \pm 1$  °C,  $35 \pm 1$  °C e  $45 \pm 1$  °C. Ao final do tempo estimado para cada alíquota, o material foi

centrifugado a 100 rpm por 2 min e o sobrenadante foi quantificado por espectrofotometria em UV-Vis.

Os parâmetros termodinâmicos  $\Delta G^\circ$  (energia livre de Gibbs),  $\Delta H^\circ$  (entalpia) e  $\Delta S^\circ$  (entropia) foram obtidos para os processos de adsorção em três diferentes temperaturas, 25, 35 e 45 °C (298,15, 308,15 e 318,15 K), usando a equação 10 e a equação 11 (XIAOMING, et al. 2016):

$$\log K_e = \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2,303RT} \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

Onde R é a constante dos gases (J/mol.K), T é a temperatura (K) e  $K_e$  é a constante de equilíbrio à temperatura T, obtidas pelo modelo de Freundlich (XIAOMING, et al. 2016).

#### **4.6 - TESTE DE ADSORÇÃO COM A VARIAÇÃO DO pH**

A varredura de adsorção dos valores de pH foi realizada com o ajuste de pH (nos valores: 2, 5, 6, 7, 8, 9 e 12) da de Ciprofloxacino de concentração 10 mg/L. O ajuste do pH foi realizado utilizando soluções de HCl e NaOH a 0,5 mol/L. Posteriormente, cerca de 100 mL de solução de cada pH foi adicionado a cerca de 40 mg do adsorvente e colocado em agitação contínua a uma temperatura de  $25 \pm 1$  °C por 60 min, tempo necessário para atingir o equilíbrio. Após o término do tempo de agitação as amostras foram centrifugadas a 100 rpm por 2 min e quantificados por espectrometria UV.

#### **4.7 – CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES**

##### **4.7.1- Difração de Raios X (DRX)**

Quando um feixe de raios-X monocromáticos incide sobre um material cristalino ocorre o fenômeno da difração. Imagine inicialmente que a incidência ocorra em um único átomo isolado. Os elétrons deste átomo ficarão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitirão raios-X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. O átomo pode ser visto como uma fonte de emissão

esférica de radiação (princípio de Huyghens), (FERREIRA, 2010).

Ao se incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, onde os átomos estão regularmente espaçados (periodicidade do arranjo cristalino), cada átomo será uma fonte de emissão esférica de radiação. Nestas condições poderá haver interferências construtivas ou destrutivas entre as ondas eletromagnéticas se estiverem em fase entre si ou defasadas, respectivamente. O comprimento de onda da radiação incidente deve ser da mesma ordem de grandeza do tamanho da partícula a ser analisada (FERREIRA, 2010).

#### 4.7.1.1 – Lei de Bragg

Considere os planos cristalinos formado por átomos ordenados conforme mostra Figura 5.

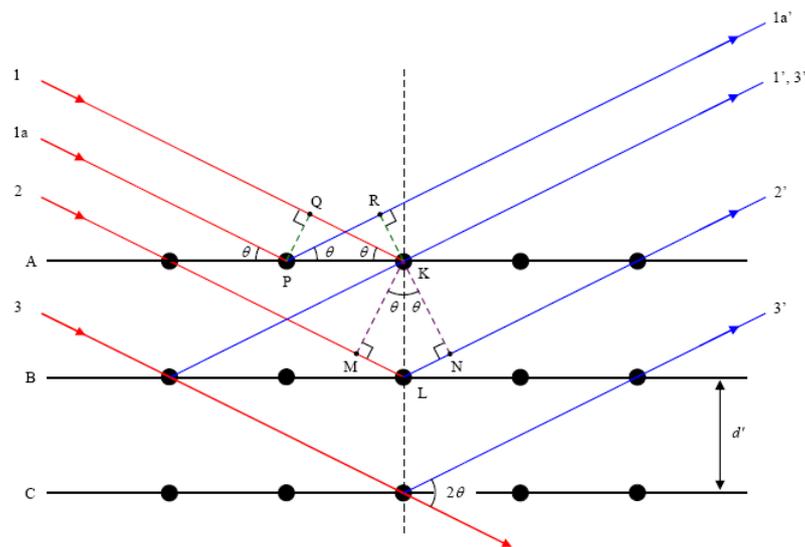


Figura - 5. Esquema da difração de Bragg

A lei de Bragg estabelece as condições necessárias para que as interferências construtivas aconteçam dado por:

$$n\lambda = d \sin \theta$$

onde  $n = 1, 2, 3, \dots$   $\lambda$  é comprimento de onda do raios-X em Angstrom (Å),  $d$  é distância interplanar,  $\theta$  é o ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente.

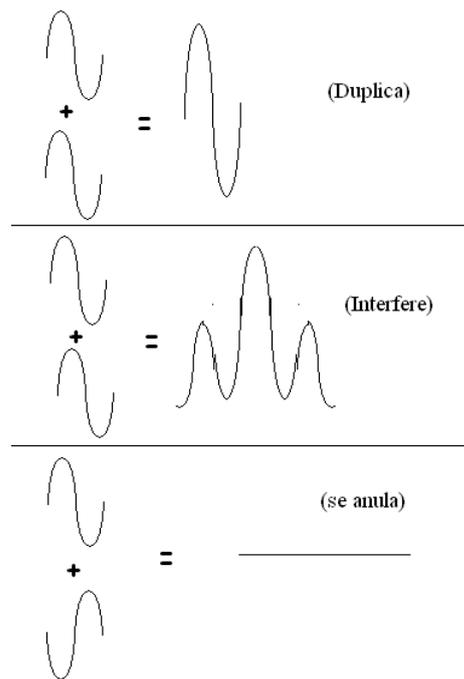


Fig. 6. Superposição construtiva e destrutiva de ondas

Conforme a figura 6 as superposições de duas ondas de uma forma geral podem se dobrar a intensidade, se interferir e anular completamente. Esta situação é que define o espectro dos Raios-X da análise de uma estrutura cristalina (OLIVEIRA, 2009).

Basicamente esse método envolve a difração de um feixe de raios-X monocromático por pequenos cristais ou por um pó fino. O feixe monocromático é obtido por meio do uso de um filtro de níquel e, geralmente se usa as linhas  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ . Esse método é muito utilizado na área de metalurgia, como também, para se estudar ligas polifásicas, produtos de corrosão, refratários, rochas, etc. Além disso, apresenta a vantagem de não destruir e nem necessitar de um preparo especial do material em questão (FERREIRA, 2010).

No método de pó, o cristal a ser examinado está na forma de um pó muito fino, o qual é colocado no feixe de raios-X monocromático (filtrado). Cada partícula é um pequeno cristal, orientado aleatoriamente em relação ao feixe incidente. Por causalidade alguns cristais estarão orientados de tal maneira que seus planos irão reemitir o feixe incidente na forma semelhante a uma reflexão. Como resultado, teremos que, cada conjunto de planos também será capaz de re-emitir o feixe. Para que isso ocorra devemos ter a condição de Bragg satisfeita (FERREIRA, 2010).

Neste trabalho, a identificação do arranjo simétrico hexagonal das matrizes mesoporosas e a identificação da presença do óxido de zinco, foram realizados por

difratometria de raios X a baixo ângulo e alto ângulo, respectivamente. Os difratogramas de raios X pelo método do pó foram obtidos nas faixas  $2\theta$  de  $0,5-5^\circ$  e  $10-80^\circ$ , em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD 6000 com fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm), filtro de níquel, operando com 30 kV e 30 mA em velocidade de  $0,01^\circ/\text{min}$ .

#### **4.7.2 - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Na espectroscopia no infravermelho, investigam-se as frequências relacionadas às vibrações dos átomos e moléculas, sendo geralmente usada a radiação na região do infravermelho devido à interação energética desse tipo de radiação com os modos vibracionais das moléculas (OLIVEIRA, 2009).

Os átomos presentes em todas as moléculas se encontram em constante movimento e essa movimentação constante pode ser relacionada a diferentes modos de movimentos como a rotação, translação e vibração das moléculas. Cada movimentação dos átomos relacionada a vibração molecular é independente e com frequência característica, onde as mudanças de coordenadas estão relacionadas aos chamados de modos de vibração ou modos normais de vibração. Os graus de liberdade dos átomos na molécula correspondem aos diferentes modos normais de vibração de uma molécula, onde um modo normal de vibração é aquele em que cada núcleo realiza uma oscilação harmônica simples em torno de sua posição de equilíbrio e todos os núcleos se movem com a mesma frequência e em fase e o centro de gravidade da molécula permanece inalterado. Uma abordagem matemática mostra que os possíveis movimentos dos átomos relacionados à vibração das moléculas podem ser classificados como  $3N - 5$  (moléculas lineares) e  $3N - 6$  (moléculas não lineares). Onde  $N$  é o número de átomos presentes na molécula e  $3N$  o número de graus de liberdade de cada átomo (onde o número 3 é referente às coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$  do plano cartesiano), enquanto os valores 5 (moléculas lineares) e 6 (moléculas não lineares) está relacionado como a movimentação envolvendo translação e rotação (OLIVEIRA, 2009).

A interação da energia eletromagnética com as moléculas de forma a afetar as vibrações moleculares (modos vibracionais) está diretamente relacionada à variação de magnitude do momento dipolar de ligação da molécula durante a vibração. O momento dipolar é definido como a diferença entre as cargas (deslocamento eletrônico entre átomos)

em função da distância entre as mesmas, e à medida que a distância varia em função das vibrações, um campo magnético oscilante é criado e pode interagir com o campo eletromagnético da radiação emitida numa região específica (OLIVEIRA, 2009).

A dependência de um momento dipolar se torna então a principal regra de seleção para espectroscopia no infravermelho: não havendo variação do momento dipolar não ocorrerá a formação de um campo oscilante para interagir com a radiação, e nenhuma forma de absorção ou emissão relacionada aos modos vibracionais será observada pela molécula. Uma consequência disso é observada em moléculas diatômicas. Apenas as heteronucleares apresentam absorção de energia por espectroscopia no infravermelho, devido à não formação de momento dipolar em moléculas diatômicas homonucleares (OLIVEIRA, 2009).

Nem sempre o número de modos normais de vibração corresponde ao número de transições observadas. Isso ocorre devido à existência de vibrações de mesma energia (degenerescência), que apresentam a mesma frequência devido a fatores de simetria (conformação entre os átomos da molécula), enquanto em outros casos não ocorre a formação de momento dipolar variante, consequentemente limitando a quantidade de modos vibracionais que são ativos no infravermelho. Como por exemplo, a molécula de dióxido de carbono, que apresenta quatro modos vibracionais, sendo que um desses modos não apresenta momento dipolar variante durante a vibração e outros dois são degenerados, limitando a identificação de apenas dois modos vibracionais relacionados a excitação na região do infravermelho (OLIVEIRA, 2009).

Um modo normal de vibração nem sempre envolver todos os átomos de uma molécula, as principais vibrações estudadas em espectroscopia na região do infravermelho ocorrem por meio de movimentos simples entre dois ou três átomos em determinada parte da molécula. Esses movimentos normais podem ser descritos como, por exemplo, estiramentos de ligações C-H e O-H, que são variações na distância entre dois átomos, oscilações de átomos do tipo CH<sub>2</sub>, que representa uma variação nas distâncias de ligação simultânea entre esses átomos, deformações de grupos como CH<sub>3</sub>, onde os ângulos da ligação são modificados, entre outras. Regiões do espectro infravermelho que correspondem a tipos característicos de movimentos vibracionais das moléculas são chamadas de regiões de frequência de grupo ou regiões de impressão digital. Os gráficos gerados por equipamentos de espectroscopia no infravermelho, normalmente chamados de espectro infravermelho, geralmente apresentam bandas indicando a absorbância/transmitância em função das energias (geralmente

representadas pela frequência) necessárias para que as transições ocorram (OLIVEIRA, 2009).

Para caracterizar os grupos funcionais característicos da rede de sílica e do óxido de zinco foi realizado a espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos em um espectrofotômetro IRPrestige-21 da Shimadzu, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e acumulação de 40. Para análise, as amostras foram dispersas em brometo de potássio sólido, e em seguida, prensadas (8 toneladas) para a obtenção das pastilhas a serem analisadas.

#### **4.7.3 - Fotoluminescência (PL)**

O fenômeno de fotoluminescência (PL) consiste na criação do par elétron-buraco (excitação) pela absorção de radiação em um cristal. A energia dos fótons absorvidos deve ser maior que o gap de energia, que é a energia necessária para que ocorra a promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução do cristal. Em seguida ocorre termalização, que é a relaxação dos elétrons para o fundo da banda de condução e do buraco para o topo da banda de valência, através da emissão de fótons, que é dada por uma recombinação não-radiativa. Posteriormente, ocorre a recombinação dos elétrons e buracos por emissão espontânea de fótons, que é uma recombinação radiativa e por sua vez os fótons emitidos são detectados para realizar análise espectral (BATISTA, 2015).

A recombinação radiativa pode ocorrer diretamente entre portadores (elétrons e buracos) ocupando o mínimo de energia das respectivas bandas ou em níveis energéticos no interior do gap do material, devido a impurezas e/ou defeitos. Tais níveis podem ser doadores de elétrons ( $E_d$ ) que ficam ionizados positivamente, ou aceitadores de elétrons ( $E_a$ ) que por sua vez ficam ionizados negativamente (YU; CARDONA, 2010).

A partir da análise de espectros de fotoluminescência é possível acompanhar a cinética de crescimento de nanocristais, observando-se a evolução da(s) banda(s) de emissão, quanto à posição, forma e largura de banda. Além disso, é possível verificar a existência de níveis devido a defeitos nos nanocristais (FENG et al., 2010).

#### 4.7.4 - Espectroscopia De Absorbância Na Região Do Uv-Vis

Uma das técnicas utilizadas para identificação e caracterização de compostos químicos, tanto orgânicos como inorgânicos, é a espectroscopia de absorção molecular na região ultravioleta/visível, onde são medidas a absorbância (A), propriedade que representa a fração de luz absorvida pela amostra, ou transmitância (T) que é a fração de luz que atravessa a amostra. Tanto absorbância como transmitância estão relacionadas com a absorção de energia eletromagnética pelo composto a ser analisado. A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm, e a região do visível entre 400 a 800 nm. As energias obtidas nessas regiões apresentam magnitudes que correspondem, muitas vezes, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas (OLIVEIRA, 2009).

A absorção de energia por moléculas na região visível e ultravioleta depende do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada. Os núcleos determinam a força com a qual os elétrons são ligados, influenciando a energia necessária para que ocorram transições entre o estado fundamental e excitado. Em consequência, a energia característica de uma transição eletrônica é uma propriedade dependente de um grupo de átomos e não dos elétrons individualmente, sendo o grupo de átomos que produz tal absorção de energia responsável pela transição chamado de cromóforo (OLIVEIRA, 2009).

As transições eletrônicas para compostos orgânicos na região do ultravioleta/visível envolvem transições entre orbitais moleculares não ligantes ( $n$ ) ou  $\pi$  ligantes ( $\pi$ ) para orbitais  $\pi$  antiligantes ( $\pi^*$ ) ou sigma antiligantes ( $\sigma^*$ ), sendo necessário para isso a presença de grupos funcionais insaturados para fornecer os orbitais  $\pi$  ou compostos saturados contendo heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, enxofre ou halogênios que possuem elétrons não ligantes que podem ser excitados. Os compostos orgânicos que possuem dupla ligação absorvem fortemente no ultravioleta remoto (região próxima a 200 nm). Enquanto os compostos que possuem ligações simples e duplas alternadamente, chamadas de ligações conjugadas, produzem absorção em comprimentos de ondas maiores (BATISTA, 2015).

As fontes de luz, que são responsáveis pela emissão da radiação a ser absorvida pela

amostra, devem ser contínuas e possuir uma potência radiante que não sofra variações bruscas em uma faixa considerável de comprimentos de onda. Podem ser utilizadas diferentes lâmpadas que emitem radiação em variadas regiões do espectro eletromagnético. Como exemplos estão lâmpadas de deutério e hidrogênio que emitem radiação na região do ultravioleta (intervalo entre 160 e 800 nm), e a lâmpada de filamento de tungstênio que emite na região visível (intervalo útil entre 350 e 2500 nm) (OLIVEIRA, 2009).

Os recipientes para amostra, chamados de células ou cubetas, contêm a amostra e o solvente e devem ser confeccionadas com um material que possibilite a passagem da radiação na região espectral de interesse. Para análises na região do ultravioleta são necessárias cubetas feitas de quartzo ou sílica fundida, por não absorverem radiação em comprimentos de onda abaixo de 350 nm, enquanto para região do visível deve-se utilizar de cubetas feitas de vidro ou plásticos, já que não absorvem radiação no intervalo entre 350 e 2000 nm (BATISTA, 2015).

O espectrógrafo tem como função separar o feixe de luz transmitido pela amostra em seus comprimentos de onda constituintes. Para isso são usados dispositivos similares a monocromadores que são compostos por uma rede de difração contendo lentes e espelhos ou prismas, porém a abertura final do dispositivo é mais longa que a fenda utilizada em monocromadores para que o detector inserido em sequência possa receber os diferentes comprimentos de onda emitidos (OLIVEIRA, 2009).

Os detectores possibilitam uma leitura rápida referente à absorção da amostra em vários comprimentos de onda, sendo utilizados normalmente o arranjo de fotodiodos ou um dispositivo linear com acoplamento de carga. O arranjo de fotodiodos consiste de um conjunto disposto de forma linear de centenas de fotodiodos, que são formados ao longo de um chip de silício. Cada diodo é projetado para registrar uma faixa estreita do espectro, possibilitando o registro de todo o espectro de uma só vez. Já os arranjos lineares de carga acoplada (CCD) consistem geralmente de um arranjo de elementos detectores dispostos em um arranjo linear formado por miniaturas de tubos fotomultiplicadores que ampliam a intensidade da radiação recebida. Esses detectores podem ser conectados a um computador, que processa a informação e possibilita uma variedade de formatos úteis de registros, como absorbância ou transmitância em função do comprimento de onda, entre outros (usualmente chamados espectro UV/Vis) (OLIVEIRA, 2009).

Análises espectrofotométricas na região UV/Vis são úteis para identificação e

caracterização qualitativa de grupos cromóforos e a energia necessária para que transições eletrônicas ocorram em espécies inorgânicas e orgânicas. Para isso, geralmente os espectros de absorção gerados são comparados com espectros de substâncias conhecidas que contenham grupos cromóforos característicos ou tabelas de correlação. Porém, a identificação de grupos cromóforos pode algumas vezes tornar-se equivocada, devido à possível sobreposição de bandas, quando aplicada a misturas ou devido a alguma interação analito/solução. Contudo, conclusões qualitativas sobre os tipos de transições eletrônicas responsáveis pelas bandas de absorção podem ser, em alguns casos, obtidas a partir de considerações teóricas sobre os orbitais moleculares envolvidos (BATISTA, 2015).

Outra possibilidade referente a essa técnica são análises quantitativas de compostos contendo grupos cromóforos (conjunto de átomos responsáveis pela absorção), ou ainda, compostos não absorventes, que possam vir a absorver por meio de reações com outros compostos. Para essa finalidade é selecionado o comprimento de onda referente a um máximo de absorção para determinado analito, onde a concentração está diretamente relacionada com a absorbância por meio da Lei de Lambert-Beer (OLIVEIRA, 2009).

A espectroscopia UV/Vis vem sendo empregada na caracterização de diversos materiais como nanopartículas, filmes finos, entre outros. Com objetivos de identificar grupos cromóforos e analisar propriedades como índice de refração, energia de “band gap” (energia relacionada a transições eletrônicas em materiais semicondutores), coeficiente de absorvidade molar, entre outras. Fornecendo informações variadas por meio da identificação de regiões de absorção específicas, características das transições eletrônicas envolvidas nas moléculas da matéria (OLIVEIRA, 2009).

Os espectros de absorbância das soluções afim de determinar a quantidade adsorvida pelo material foram obtidos no espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-2600 na faixa entre 200 e 800 nm.

#### **4.7.5 - Adsorção e Dessorção de Nitrogênio**

Descrevem a quantidade de gás adsorvido por um sólido através da pressão do gás em equilíbrio sobre o adsorvente a uma temperatura constante, gerando gráficos em forma de curvas. A pressão e a temperatura constantes produzem uma variação  $\theta$  chamada de isoterma de adsorção. (ATKINS et al., 2002).

As isotermas de adsorção (Figura 4.4) podem ser traduzidas em seis classes de curvas: do tipo I ao V, propostas por Brunauer, Emmett e Teller; e o tipo VI sugerida por Pierce, mostradas esquematicamente. (GREGG et al. PORPINO, 2009) (SMISEK et al. PORPINO, 2009).

A isoterma do tipo I representa a adsorção de uma ou algumas camadas, caracterizando sólidos com microporosidade que superam um pouco o diâmetro molecular do adsorvente. O tipo II e IV ocorrem em sólidos não porosos ou com poros de diâmetros grandes, no intervalo de mesoporos e macroporos. (Da SILVA, 2005; PORPINO, 2009).

Na isoterma do tipo III e V estão associados a interações fracas em sistemas contendo macro e mesoporos, onde as moléculas do gás adsorvido têm maior afinidade umas com as outras do que com o próprio sólido prejudicando a análise. (Da SILVA, 2005; PORPINO, 2009). E, finalmente as isotermas do tipo VI elucidam um caso raro de um sólido que possui uma superfície irregular e não porosa.

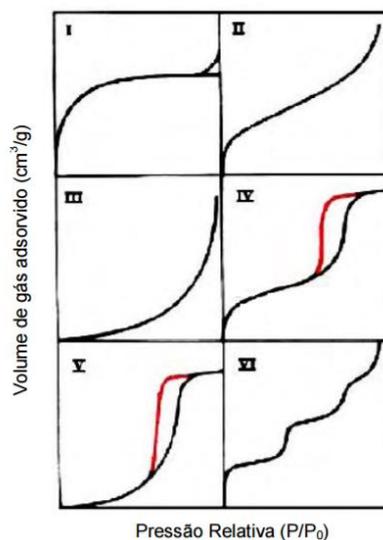


Figura 7: Tipos de Isotermas de Adsorção de Gás

As isotermas de adsorção medem a quantidade de gás adsorvido em um sólido com composição e textura definidos para valores crescentes de pressão até atingir seu ponto de saturação.

#### 4.7.5.1 - Histereses das isotermas

O fenômeno da histerese (Figura 7) é constituído pela diferença entre o processo de

condensação e evaporação no sistema, a qual está relacionada com a geometria de seu poro. Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), a nomenclatura para os quatro tipos de histereses das isotermas são H1, H2, H3 e H4. (RODELLA, 2001).

A histerese tipo H1 pertence à sólidos de poros regulares aglomerados ou com compactação de partículas esferoidais, com tamanho e arranjo muito uniformes. Histerese tipo H2 é relativa à sólidos com distribuição de tamanho e forma de poros bem acentuados (cilíndricas com estrangulações, tipo garrafa) obtidos da gelificação de soluções e/ou suspensão coloidal. E histereses do tipo 3 e 4 são referentes a sólidos com poros bem estreitos, compressos ou formado pelo arranjo de placas que compõe o adsorvente, onde a morfologia do poro não é bem definida. (Da SILVA, 2005).

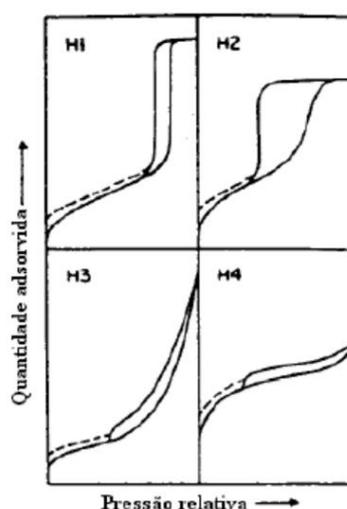


Figura 8: Tipos de curvas de histerese (SING et al. apud PAIM, 2007).

#### 4.7.5.2 - Determinação de área superficial

Para a determinação da área superficial específica (metros quadrados por grama do adsorvente) e o volume dos poros de um material são utilizadas as isotermas de adsorção física. Complementando a teoria de Langmuir, os químicos Brunauer, Emmelet e Teller, sugeriram um modelo para se obter a área superficial específica utilizando o volume de adsorção gasosa em um sólido sob uma pressão específica através do conceito de adsorção por multicamadas. (BOZANO, 1999; PORPINO, 2009).

Considerando por meio desta teoria que a monocamada inicial funciona como um substrato para as demais adsorções, pois as forças ativas nas condensações dos gases

favorecem a energia de ligação na adsorção de multicamadas moleculares. Contudo o modelo BET não leva em consideração a possível heterogeneidade na superfície sólida.

Portanto, a forma não aproximada da equação de BET é mais aplicada para dados experimentais podendo determinar o volume da monocamada ( $V_m$ ) e o C pelo coeficiente linear (a) e angular (b) da reta.

#### **4.7.5.3 - Distribuição do tamanho de poros**

A área superficial de um sólido está relacionada com a porosidade presente neste material. A adsorção física de gases é um dos métodos mais empregados para a determinação da distribuição de tamanhos de poros. (TEIXEIRA et al., 2001).

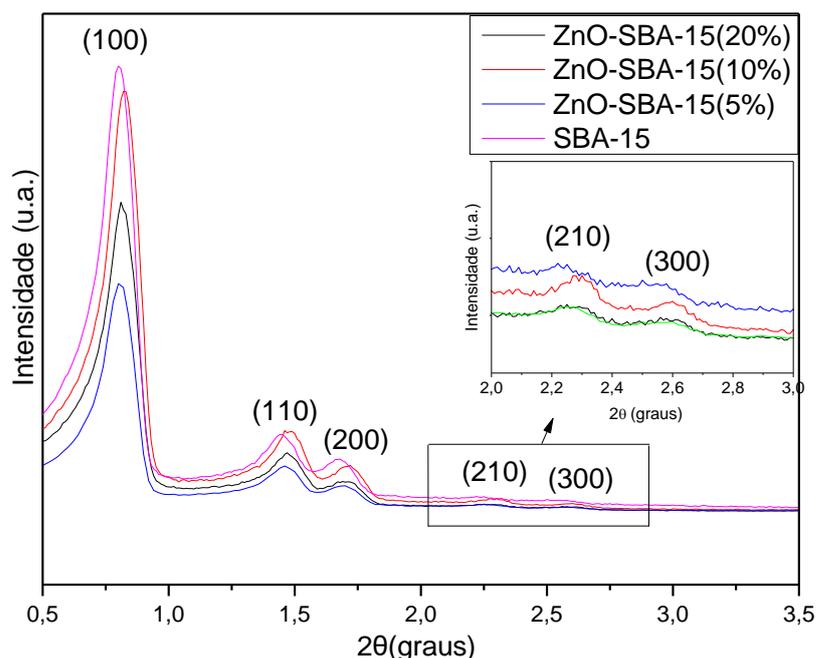
O processo de adsorção gasosa se dá através de uma pressão relativa exercida que provoca a condensação de um gás, preenchendo os poros com seu líquido, sendo que o processo inverso através da evaporação também é utilizado. Este processo está ligado ao fenômeno da condensação capilar, onde a pressão relativa  $P/P_0$ , é exercida menor que a unidade, pois a pressão de equilíbrio sobre um menisco côncavo é menor que a pressão de saturação do vapor numa dada temperatura. (TEIXEIRA et al., 2001).

A partir das isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  as propriedades texturais foram determinadas. Deste modo, a área superficial foi calculada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), o volume de mesoporos primários foi obtido pelo método t-plot. As análises foram realizadas usando o equipamento ASAP-2420 da Micrometrics, com faixa de pressão relativa ( $P/P_0$ ) de 0,01 até 0,99 na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os padrões das amostras foram determinados por DRX na faixa de 0,5 a 3,5 e são ilustrados pela Figura 9, os picos de difração das amostras sintetizadas referentes aos planos de Bragg.



**Fig. 9:** Difratoograma em baixo ângulo das amostras de SBA-15 antes e após a funcionalização com ZnO (5, 10 e 20%).

O arranjo dos átomos em materiais do tipo microporosos ou mesoporosos não é cristalino, logo as reflexões observadas no DRX em baixo ângulo são atribuídas à disposição periódica dos canais dos poros a longa distância e não os tetraedros de  $[\text{SiO}_4]$ .

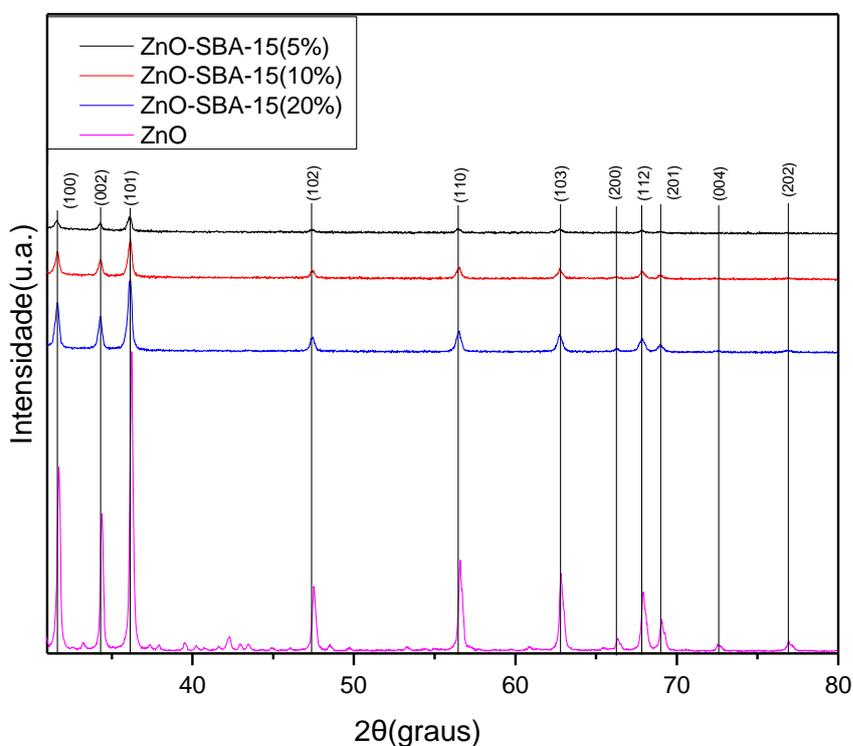
Todas as amostras apresentam três picos de difração referentes aos planos referentes ao índice de Miller ( $hkl$ ) em (100), (110) e (200), que são característicos de materiais mesoporosos bidimensionais com grupo espacial (P6mm), que são presentes na estrutura da SBA-15 (LUZ Jr. et al. 2010, ZHAO, D. et al. 1998, VIEN, et al. 2013), mostrando que a estrutura da SBA-15 não foi danificada com a funcionalização do óxido de zinco.

Os difratogramas mostram que as amostras funcionalizadas não sofrem alterações estruturais significativas com a sua funcionalização. Os picos principais (100), (110) e (200)

não sofreram grandes mudanças e nem foram destruídos, mostrando que esse processo é viável para a síntese desse tipo de material e não alteram de forma significativa a estrutura mesoporosa da SBA-15. Também é possível observar que também houve um aumento na intensidade dos picos (210) e (300), mostrando que o tratamento dado à síntese das amostras melhorou a organização dos materiais nesses planos em relação a SBA-15 pura.

Observa-se que com a funcionalização houve uma diminuição no ordenamento da SBA-15, pois todos os picos sofreram uma diminuição na intensidade com o aumento mássico do óxido na estrutura (LUZ Jr. et al. 2010). Porém, para a amostra de ZnO-SBA-15(10%), o efeito da quantidade mássica que funcionalizou a SBA-15 não alterou significativamente o ordenamento da mesma quando comparadas com as outras duas amostras funcionalizadas. Quando observado o valor dos picos  $2\theta$  referente ao plano (100) houve um deslocamento para maiores valores, sugerindo que houve uma diminuição do parâmetro mesoporoso ( $a_0$ ) ocasionado pela funcionalização do óxido de zinco na estrutura da SBA-15 (LUZ Jr. et al. 2010).

O difratograma de raios X em médio ângulo dos nanocristais de ZnO empregados nesta pesquisa, em que todos picos de difração de Bragg são mostrados na Figura 10 abaixo:



**Fig. 10:** Difrátograma em médio ângulo das amostras de SBA-15 antes e após a funcionalização com ZnO (5, 10 e 20%).

O ZnO possui três tipos de arranjos espaciais, o primeiro é a wurtzita, que é a fase termodinamicamente mais estável e obtida em condições ambiente, possui um arranjo hexagonal onde cada átomo de zinco é o centro de um tetraedro onde os vértices são átomos de oxigênio e por sua vez cada átomo de oxigênio é o centro de outro tetraedro onde os vértices são átomos de zinco, a segunda é a cúbica do tipo “salt rock” que tem arranjo semelhante a estrutura do cloreto de sódio, que é obtida somente em altas pressões e por fim a cúbica do tipo blenda de zinco, que só pode ser estabilizada por crescimento epitaxial em substratos cúbicos.

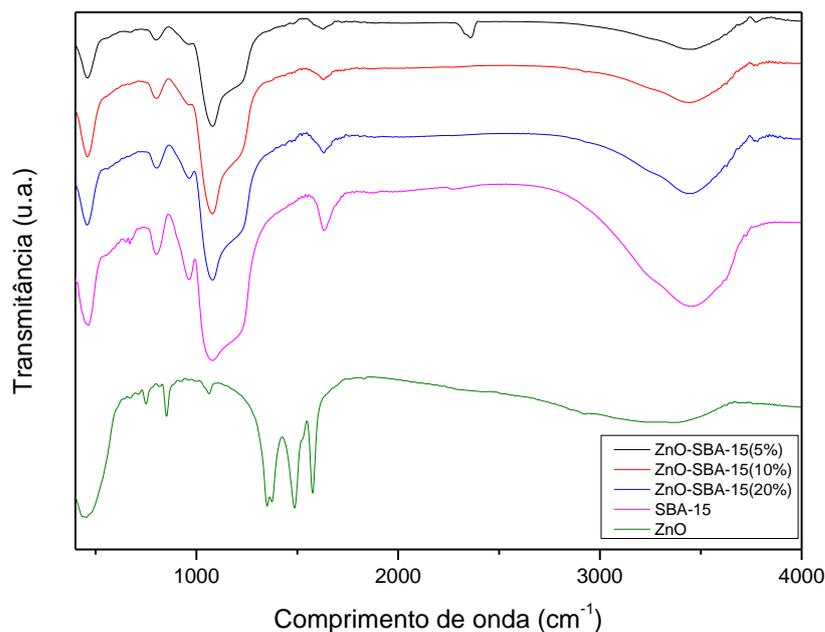
O tamanho das nanopartículas de óxido de zinco foi estimado pela equação de Scherrer e possuem tamanho médio de 39 nm.

Os resultados mostram que os nanocristais de ZnO sintetizados apresentam uma estrutura hexagonal e monofásica do tipo wurtzita pois os picos de difração de Bragg são típicos desse arranjo cristalino de acordo com o padrão JCPDS: 36-1451. (CAMPOS. 2006; MAYRINCK. et al. 2014).

É possível observar também um aumento na intensidade dos picos dos difratogramas com o aumento da massa funcionalizada de ZnO na SBA-15, sugerindo que não ocorre a danificação dos cristais das nanopartículas do ZnO durante o processo de síntese dos adsorventes e que essa intensidade dos picos também está ligada diretamente a quantidade mássica de ZnO presente na amostra.

## **5.2 - INFRAVERMELHO**

Os espectros de infravermelho das amostras de SBA-15, ZnO e das amostras incorporadas da SBA-15 com o ZnO são mostrados na Figura 11.



**Fig. 11:** Infravermelho das amostras de SBA-15 antes e após a funcionalização com ZnO (5, 10 e 20%).

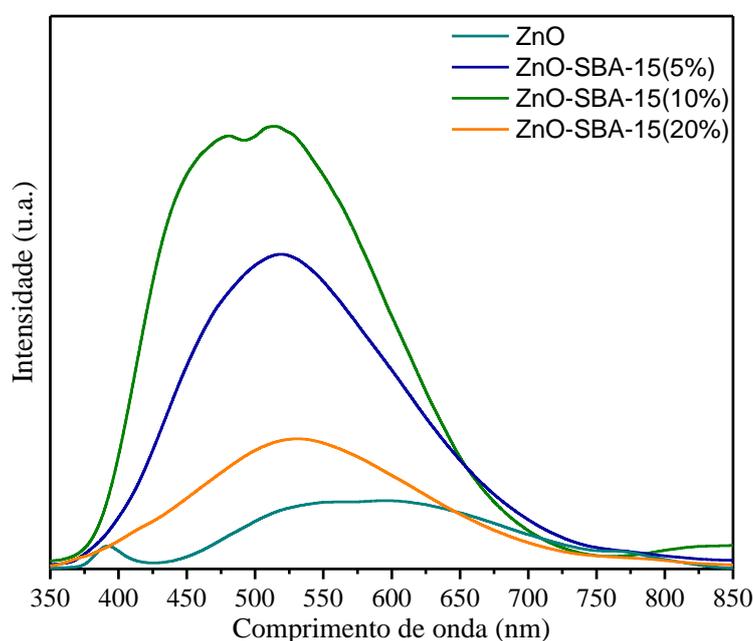
É possível observar que em  $3500\text{ cm}^{-1}$  todas as amostras o estiramento vibracional de O-H dos grupos Si-OH, que apresenta uma diminuição da intensidade das bandas à medida que é aumentada a porcentagem de ZnO em SBA-15 (QI JIANG, et al. 2006. A. MOOSAVI, et al. 2013). Isto pode estar relacionado à presença do ZnO na estrutura das amostras (QI JIANG, et al. 2006). O pico em  $940\text{ cm}^{-1}$  atribuído a vibrações Si-OH gerado pela presença de sítios defeituosos na estrutura, diminuiu à medida que aumentou as percentagens em massa do ZnO no suporte. A diminuição desse pico pode ser atribuída a interação do ZnO com os grupos silanóis (Zn-O-Si) presente na SBA-15 (QI JIANG, et al. 2006), que no infravermelho é reportado na literatura que está entre  $950\text{ cm}^{-1}$  e  $960\text{ cm}^{-1}$  (QI JIANG, et al. 2006). Em relação ao pico em torno de  $490\text{ cm}^{-1}$ , temos os modos de estiramento da ligação Zn-O, entretanto este pode não ser visualizado devido à sobreposição com a banda referente à vibração no tetraedro da ligação Si-O-Si (QI JIANG, et al. 2006).

Ainda se tratando das bandas em 442, 465 e 634 nm, estas são comumente observadas em materiais óxidos, como é possível notar que estão presentes na figura 11 pro infravermelho do óxido de zinco, devido à presença de possíveis defeitos na superfície e na estrutura interna com regiões de desordem ou com adsorção de impurezas. Elas podem ocorrer quando um elétron recombina com uma vacância de oxigênio  $V_o$ ,  $V_o^+$  e  $V_o^{2+}$  ou com um buraco em uma banda de valência. Entretanto, devido a variedade de interpretações e de resultados experimentais discordantes, é possível que estas bandas sejam causadas por

diferentes tipos de defeitos cuja natureza não é ainda esclarecida apesar do grande número de trabalhos publicados nesta área.

### 5.3 – FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

A Figura 12 mostra os espectros de fotoluminescência do ZnO sintetizado e das amostras de SBA-15 funcionalizadas com o óxido de zinco em suas respectivas proporções mássicas (5, 10 e 20%)



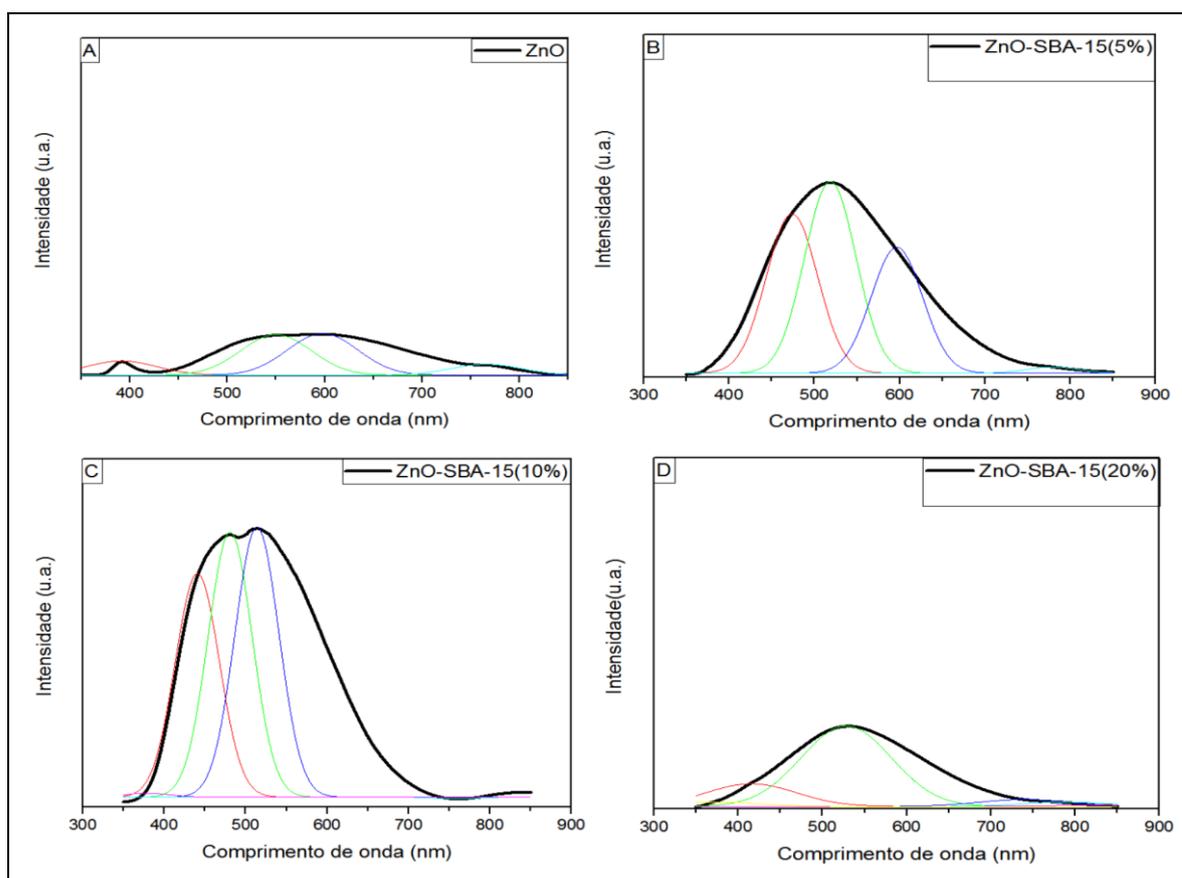
**Fig. 12** – Fotoluminescência do ZnO, e das amostras de ZnO-SBA-15(5%), ZnO-SBA-15(10%) e ZnO-SBA-15(20%).

Uma banda larga visível centrada a 565 nm é observada a partir do espectro de fotoluminescência das nanopartículas de ZnO puro, que é devido a uma transição de um elétron de um nível próximo da banda de condução para uma vacância de oxigênio ( $O^{2-}$ ) (ZHENGPIPING, et al. 2003). Durante os últimos anos, vacâncias de oxigênio foram assumidas como sendo os mais prováveis defeitos para os centros de recombinação envolvidos na luminescência do ZnO e deram mais uma confirmação de que o centro  $V_{O^{2-}}$  é o centro de recombinação para a emissão de luz no visível (ZHENGPIPING, et al. 2003).

Verifica-se que a banda de emissão fotoluminescente da região verde-amarela entre

525 e 575 nm é aumentada nos materiais sintetizados ZnO-SBA-15(X%) da figura 13(a), 13(b) 13(c) e 13(d). A intensidade da fotoluminescência dos materiais sintetizados torna-se uma ordem de maior magnitude do que quando comparadas com as das nanopartículas de ZnO pura.

A Figura 13 mostra a fotoluminescência do ZnO sintetizado e das amostras de SBA-15 funcionalizadas com o óxido de zinco em suas respectivas proporções mássicas (5, 10 e 20%)



**Fig. 13:** Fotoluminescência do ZnO puro (A), Fotoluminescência do ZnO-SBA-15(5%) (B), Fotoluminescência do ZnO-SBA-15 (10%) (C) e Fotoluminescência do ZnO-SBA-15 (20%) (D).

É possível observar que para o óxido de zinco puro existe a emissão de luz no comprimento de onda de 480 nm que é das vacâncias inertes dos cristais de ZnO que estão próximos a NBE, bem como na cor verde entre 550 e 574 nm que é originada das vacâncias de oxigênio ( $V_{O^{2-}}$ ) e entre 580 e 640 nm emissões na cor amarelo/laranja.

Na amostra de SBA-15 funcionalizada ocorre uma diminuição no comprimento de onda das emissões, contudo é possível observar um aumento significativo na intensidade das

emissões e a mudança na cor de amarelo/laranja para a verde em valores próximos a 510 nm. Na amostra de ZnO-SBA-15(5%) há um pico em 519 nm, na amostra de ZnO-SBA-15(10%) um pico em 513 nm e na amostra de ZnO-SBA-15(20%) em 524 nm que são referentes a “Depletion Region” que é originada da captura de 1 e<sup>-</sup> na vacância V<sub>O</sub><sup>2-</sup> formando uma vacância V<sub>O</sub><sup>1-</sup> que altera o comprimento de onda e mudando a cor da emissão. Isso mostra que existe uma interação entre as nanopartículas de óxido de zinco e a estrutura da SBA-15 (ZHENGPIPING, et al. 2003).

A interação entre as partículas de ZnO e a SBA-15 pode aumentar a emissão de UV por dois possíveis mecanismos (ZHENGPIPING, et al. 2003).

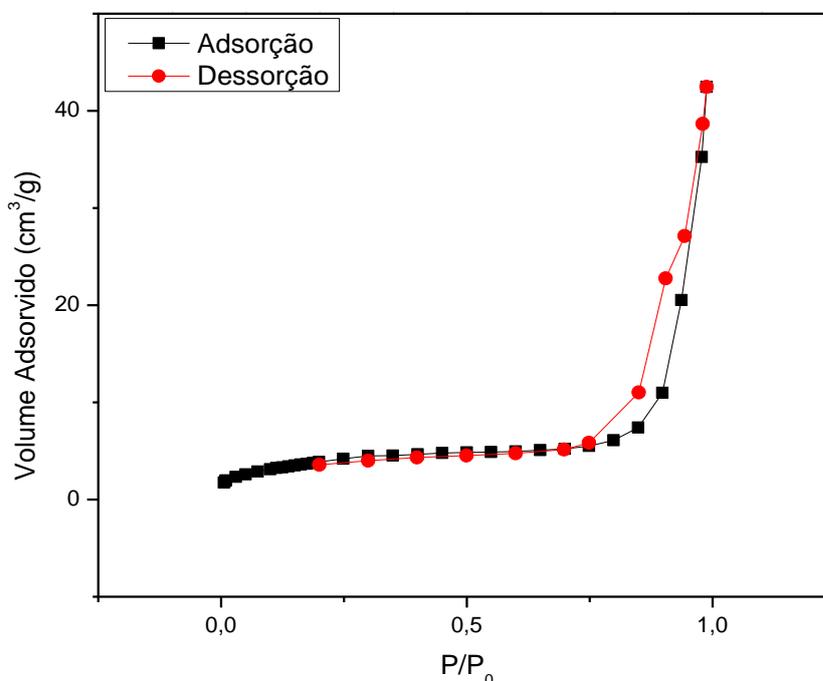
O primeiro pode estar relacionado com a alteração na superfície das nanopartículas de ZnO. Estudos têm mostrado que a eficiência de luminescência das nanopartículas é fortemente dependente da natureza da superfície, porque pequenas partículas têm uma grande relação superfície-volume. No caso das nanopartículas de ZnO, os estados superficiais, tais como as ligações pendentes, são normalmente envolvidos em processos não radiativos, enquanto os íons O<sup>2-</sup> fornecem uma via crítica para a banda de emissão visível (ZHENGPIPING FU, et al. 2003). A incorporação das nanopartículas de ZnO em SBA-15 reduzirá a densidade das ligações pendentes da superfície e dos íons O<sup>2-</sup> através de Zn-O-Si, reduzindo assim a probabilidade de emissão não-radiativa e visível que em contraste, a probabilidade de emissão UV será aumentada. Este mecanismo pode contribuir parcialmente para o aumento da fotoluminescência UV (ZHENGPIPING, et al. 2003).

O outro mecanismo possível é relacionado com a interface, pois há contribuição para a luminescência pela criação de estados de interface onde os átomos portadores de elétrons podem ser aprisionados na superfície da SBA-15 e se recombinarem para emitir luz. A carga formal do átomo de Zn na ligação Zn-O-Si é positiva e de acordo com a teoria geral de defeitos, um centro positivo em ZnO produz um defeito, atraindo níveis da banda de condução para o intervalo de banda de valência e criando um estado doador resultando em aumento da eficiência de emissão de luz (ZHENGPIPING, et al. 2003). Todos estes processos descritos acima podem contribuir para o aumento da fotoluminescência nas amostras.

No entanto, mais pesquisas são necessárias para elucidar os detalhes dos processos de aumento da fotoluminescência dos materiais sintetizados.

## 5.4 - ADSORÇÃO/DESSORÇÃO

A Figura 14 mostra a adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> na amostra de óxido de zinco.

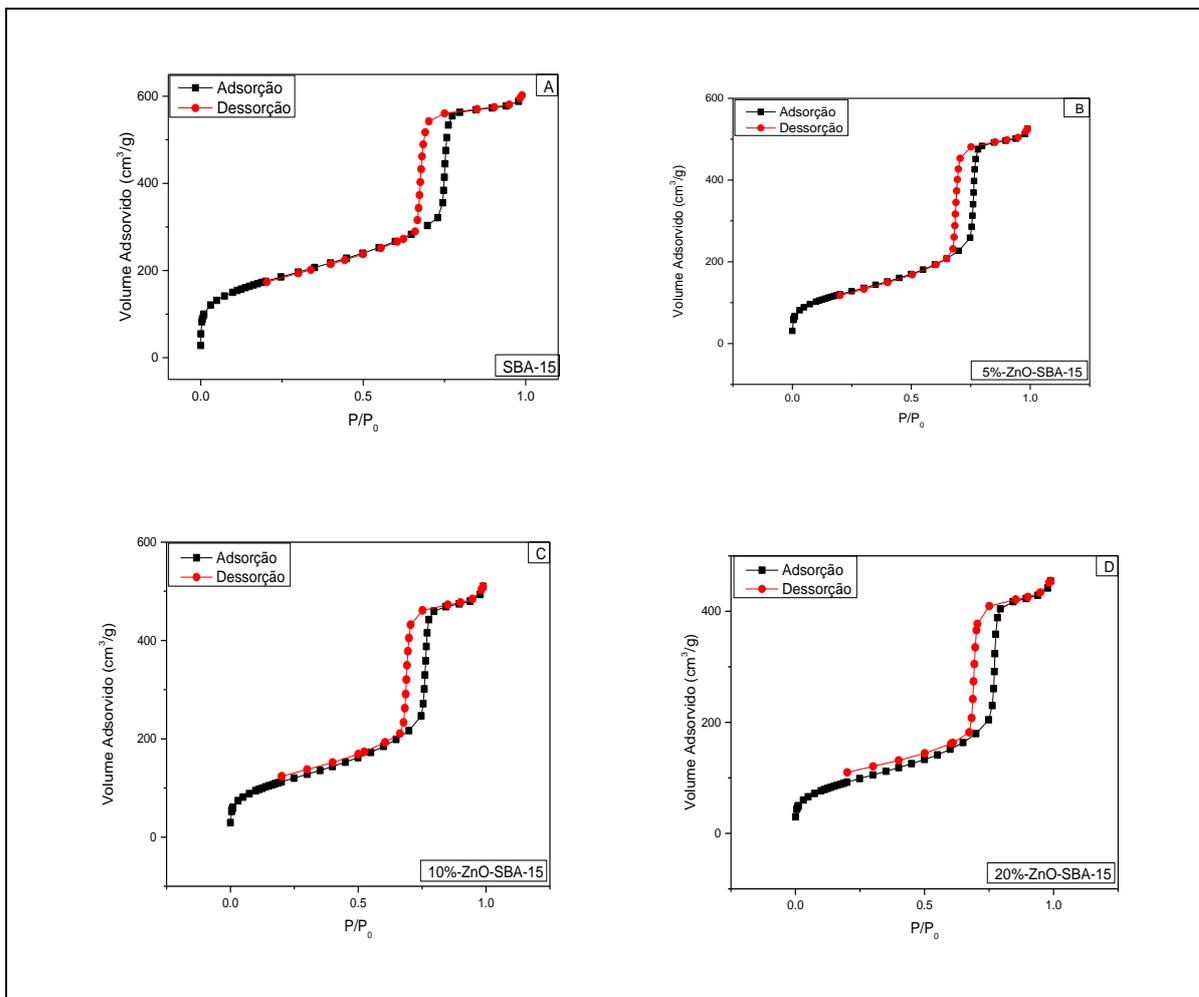


**Figura 14:** Isotherma de adsorção/dessorção do ZnO.

A isoterma da adsorção/dessorção dos nanocristais de ZnO é mostrada acima possui isoterma do tipo II que é característica de materiais não porosos ou com poros no intervalo entre mesoporosos ou macroporosos (CAMPOS. 2006). O ponto de inflexão da isoterma corresponde a ocorrência da formação da primeira camada adsorvida, que recobre toda a superfície do material e também possui histerese do tipo H1. Como as nanopartículas de ZnO não são porosas, o fenômeno pode ser explicado pela formação de interstícios entre as nanopartículas de ZnO (CAMPOS. 2006, VIEN, et al. 2013).

Pela análise da isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> das nanopartículas de ZnO, pode-se presumir que essa histerese surge do interstício gerado a partir da aglomeração das nanopartículas resultando na diferença no processo de adsorção e de dessorção, formando a histerese nesse material. Também é possível se estimar que o tamanho das nanopartículas é bem regular pois há um paralelismo na histerese, mostrando que no material existe um certo grau de organização.

As amostras de SBA-15 (Fig.5A), ZnO-SBA-15(5%) (Fig.5B), ZnO-SBA-15(10%) (Fig.5C) e ZnO-SBA-15(20%) (Fig.5D), possuem uma isoterma do tipo IV, com histerese do tipo I, que é característica de materiais mesoporosos uniformes e sistemas cilíndricos dos poros, como é esperado quando se tem uma peneira molecular do tipo SBA-15 (LUZ Jr., G.E. et al. 2010).



**Fig. 15:** Isotherma de adsorção/dessorção da SBA-15 pura (A), Isotherma de adsorção/dessorção de ZnO-SBA-15(5%) (B), Isotherma de adsorção/dessorção de ZnO-SBA-15 (10%) (C) e Isotherma de adsorção/dessorção de ZnO-SBA-15 (20%)(D).

As propriedades texturais das amostras foram obtidas a partir das isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K e estão representados na Tabela 3:

**Tabela 3:** Propriedades texturais das amostras de ZnO, SBA-15, ZnO-SBA-15(5%), ZnO-SBA-15(10%) e ZnO-SBA-15(20%).

AMOSTRAS	$S_{BET}(m^2/g)$	$S_{MICRO}(m^2/g)$	$V_P(cm^3/g)$	$V_{MICRO}(cm^3/g)$	$D_P(nm)$	$a_0(nm)$	$d_{sa}(mmol/m^2)$
ZnO	14.462	-	0.066	-	18.16	-	-
SBA-15	632.63	86.60	0.932	0.0326	5.891	11.54	-
ZnO-SBA-15(5%)	435.77	41.11	0.813	0.0135	7.462	11.43	$2,04 \cdot 10^{-4}$
ZnO-SBA-15(10%)	411.03	13.11	0.789	0.0001	7.673	11,09	$2,45 \cdot 10^{-4}$
ZnO-SBA-15(20%)	336.83	2.285	0.703	-	8.354	11,26	$2,51 \cdot 10^{-4}$

$$a_0 = 2d(100)/\sqrt{3}; d_{sa} = n/S_{BET}$$

Nos dados da área superficial, calculados pelo método de BET, na Tabela 1, vemos que ocorre uma diminuição da área superficial quando a porcentagem do óxido incorporado aumenta, mostrando que como esperado que houve a funcionalização da SBA-15 pelo óxido de zinco (VIEN, et al. 2013). A partir da tabela, os resultados de área superficial, área do microporo, volume de poro e o volume do microporo das amostras que foram incorporadas com o óxido de zinco diminuem com o aumento da porcentagem de incorporação da mesma quando comparadas com a da SBA-15. Isso é explicado pelo depósito na superfície e dentro os mesoporos e microporos do óxido de zinco na SBA-15 (VIEN, et al. 2013).

A camada depositada aumenta o diâmetro médio dos poros e diminui o seu volume. Tais alterações podem ser explicadas devido a provável incorporação de ZnO no suporte, ocasionado pela interação Zn-O-Si. O alargamento do diâmetro médio dos poros pode ser explicado pela funcionalização da SBA-15 com o ZnO, podemos observar que o diâmetro de poro do ZnO puro é bem maior que o da SBA-15 pura, logo quando houve a funcionalização o diâmetro médio dos poros da amostra todo foi aumentado, contudo o valor ficou mais próximo ao diâmetro médio de poros da SBA-15, pois é ela que apresenta uma maior quantidade mássica quando comparada com o ZnO, logo o resultado do diâmetro médio dos poros é mais próximo do valor da SBA-15 do que o do ZnO (LUIZA PATRÍCIA F. C. G.

2012). Mostrando-se mais acentuada para o adsorvente ZnO-SBA-15(20%), que está relacionado à maior concentração de nanopartículas ZnO existente na estrutura mesoporosa (mesoporos e microporos). A redução dos microporos pode ser atribuída a elevada dispersão de algumas nanopartículas de ZnO no interior dos canais microporos (LUIZA PATRÍCIA F. C. G. 2012). Na amostra de ZnO-SBA-15(20%) a área do microporo e o volume dos microporos não são representados na Tabela 3 pois foram bloqueados pelos nanocristais do óxido de zinco no processo de impregnação pós-síntese (VIEN VO, et al. 2013). É observado que também ocorre o aumento da densidade de sítios ativos com o aumento da incorporação do óxido de zinco, como o esperado pelo aumento da porcentagem mássica de incorporação.

## 5.5 - RESULTADO DE ADSORÇÃO

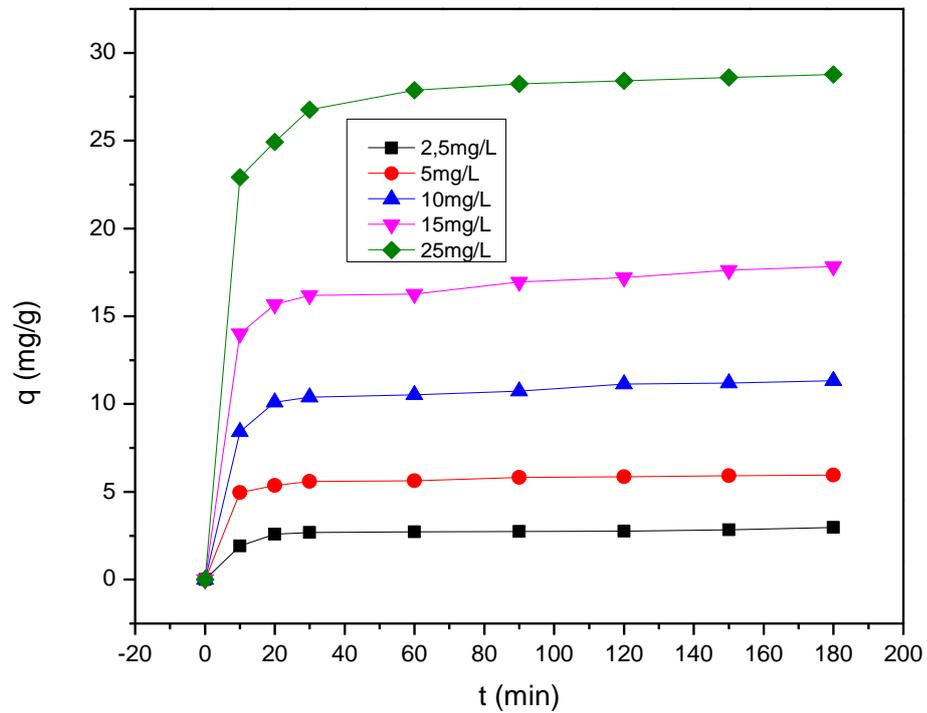
Os resultados de  $q_e$ , bem como o estudo da adsorção e da cinética para as amostras de ZnO, SBA-15, ZnO-SBA-15(5%), ZnO-SBA-15(10%) e ZnO-SBA-15(20%), são mostrados nas Tabelas 4 e 5 abaixo:

**Tabela 4:** Valores de  $q_e$  (quantidade adsorvida de ciprofloxacino) das amostras de ZnO, SBA-15, ZnO-SBA-15(5%), ZnO-SBA-15(10%) e ZnO-SBA-15(20%).

AMOSTRAS	$q_e$ (mg/g)				
	2,5 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	15 mg/L	25 mg/L
SBA-15	2,2267	4,8367	5,2815	5,4655	13,0350
ZnO	1,8857	1,9823	6,1090	17,4300	32,5757
ZnO-SBA-15(5%)	2,6127	5,4412	8,6225	14,0162	19,8952
ZnO-SBA-15(10%)	2,9787	5,9545	11,3255	17,8355	28,7800
ZnO-SBA-15(20%)	2,6300	6,2200	6,3220	23,2400	32,2800

A partir da tabela acima podemos observar que os valores de  $q_e$  são proporcionais a quantidade incorporada de ZnO na SBA-15, e que o efeito da incorporação melhora a adsorção, pois quando comparada a massa do ZnO puro com a do adsorvente ZnO-SBA-15(20%) que é em 20% da pura, o valor da adsorção do ciprofloxacino é bem próximo, mostrando que o processo se torna mais eficaz com a incorporação do ZnO. Observando que para todos os testes a massa do adsorvente utilizado foi sempre de 40 mg.

A Figura 16 mostra a adsorção do ciprofloxacino na amostra de ZnO-SBA-15(10%) a 25°C.



**Fig. 16:** Adsorção do ciprofloxacino sobre ZnO-SBA-15(10%)

De acordo com o resultado mostrado acima é possível observar que o equilíbrio da adsorção foi atingido com 60 minutos de teste, em todas as amostras, independentemente da quantidade do ZnO da amostra, e que também a quantidade adsorvida é proporcional a quantidade de ZnO impregnada na SBA-15.

**Tabela 5:** Parâmetros obtidos através dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do Ciprofloxacino nas amostras, na temperatura de 25 °C (298,15 K) e tempo de saturação de 180 min.

MODELOS		SBA-15	ZnO	ZnO-SBA-15(5%)	ZnO-SBA-15(10%)	ZnO-SBA-15(20%)
LANGMUIR	$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	6,13870	14,4529	75,5858	446,4286	134,0482
	B (L/mg)	0,38310	0,03152	0,01451	0,002685	0,008419
	$R^2$	0,98079	0,53524	0,69844	0,519639	0,370625
	$R_L$	0,09450	0,55913	0,73381	0,937097	0,826122
FREUNDLICH	n	0,79720	0,73755	1,21437	1,013700	0,895143
	$K_f$ (L/g)	0,24374	0,35590	1,13096	1,205632	0,988257
	$R^2$	0,98319	0,90971	0,99048	0,999480	0,992195
TEMKIN	$n_T$	0,77478	0,07823	0,13424	0,092769	0,075357
	$K_T$ (L/g)	4,95726	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$4,12 \cdot 10^{-4}$	$5,08 \cdot 10^{-6}$	$4,73 \cdot 10^{-7}$
	$R^2$	0,70972	0,77686	0,93097	0,900829	0,966938

O modelo Freundlich descreve uma adsorção não-ideal em superfícies heterogêneas e com múltiplas camadas de adsorção. Este modelo assume que os sítios de ligações mais fortes são ocupados primeiro e que a força de ligação diminui com o aumento do grau de ocupação do local (XIAOMING, et al. 2016). Pode-se observar que em todos os casos, os valores de  $R^2$  de Freundlich foram bem próximos a 1, mostrando que esse é o modelo que mais se adequa a esse caso. Quando os valores de  $n > 1$  há um forte indício da presença de sítios altamente energéticos e quanto maior for esta diferença entre  $n$  e 1, maior será a distribuição desta energia de ligação na superfície do adsorvente, estes valores também podem sugerir a ocorrência de adsorção cooperativa, na qual envolvem fortes interações entre as moléculas do próprio adsorbato, valores de  $n$  entre  $1 < n < 10$  indicam adsorção favorável (XIAOMING, et al. 2016).

É possível notar também que para as amostras de ZnO e SBA-15 o valor de  $n < 1$ , mostrando uma adsorção não favorável para as amostras puras, contudo nas amostras onde houve a impregnação, ocorre uma elevação no valor de  $n$  mostrando que a impregnação melhora a adsorção do ciprofloxacino nos adsorventes, observando-se também uma diminuição para a amostra de ZnO-SBA-15(20%), que pode ser devido ao fato da obstrução dos microporos nessa amostra, como é mostrada na Tabela 6 de propriedades texturais. A amostra que possui maior  $q_{m\acute{a}x}$  é a de ZnO-SBA-15(10%) com 446,4286 mg/g e também é observado uma redução no valor da constante de equilíbrio e no valor de  $n$  com o aumento da porcentagem de incorporação do óxido de zinco na SBA-15.

A partir dos valores do fator de correlação ( $R^2$ ) foi possível determinar que o modelo que mais se adequa a essa adsorção é o de pseudo-segunda ordem, pois os valores de correlação se aproximam de 1.

**Tabela 6:** Modelos cinéticos da adsorção em solução de ciprofloxacino 10mg/L.

MODELOS		SBA-15	ZnO	ZnO-SBA-15(5%)	ZnO-SBA-15(10%)	ZnO-SBA-15(20%)
PSEUDO - 1° ORDEM	$R^2$	0,81712	0,29446	0,76248	0,67083	0,60589
	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,00142	0,00253	0,00087	0,02727	0,00148
	$q_e$ (mg/g)	0,48382	1,17487	1,15895	24,8114	1,28726
PSEUDO - 2° ORDEM	$K_2$ (g/mg.min)	0,00996	0,00086	0,00586	0,01136	0,00223
	$q_e$ (mg/g)	5,52486	39,5413	20,3376	29,2056	34,0483
	$R^2$	0,96879	0,89478	0,99736	0,99999	0,99770
DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA	$H$ (mg/g.min)	0,30419	1,34462	2,42380	9,68971	2,58832
	$K_{id}$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	0,22189	1,18523	0,58486	0,49950	1,45450
	$C$	2,22251	12,3111	12,2702	22,8804	14,2603
	$R^2$	0,88889	0,51535	0,89706	0,80106	0,81064

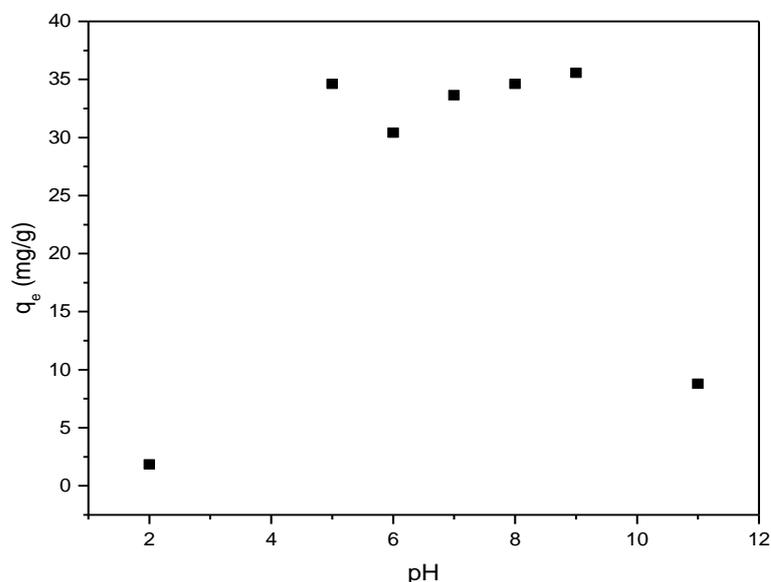
Este mecanismo de adsorção mostra que a reação na superfície do adsorvente é a etapa

que controla a velocidade da adsorção (XIAOMING, et al. 2016). A natureza do processo de sorção depende das características físicas ou químicas do sistema adsorvente e também sobre as condições do sistema. O modelo pseudo-segunda ordem sugere que o processo de adsorção do ciprofloxacino é devido a fisissorção desse material com o adsorvente, sendo que para o adsorvente ZnO-SBA-15(10%) possui maior fator de correlação dentre todos,  $R^2 = 0,99999$ .

Essa amostra também possui maior constante de velocidade  $K_2 = 0,01136$ , que nos mostra que a velocidade de adsorção para essa amostra é a maior dentre os outros (XIAOMING, et al. 2016). Outro fato relevante ao estudo é que os valores de  $q_e$  obtidos na Tabela 4 estão em sintonia com os resultados de  $q_e$  teóricos obtidos pelo modelo pseudo - 2° ordem, todos os valores estão bem próximos, o que mostra que o modelo seguido de pseudo – 2° ordem é o que mais se aproxima a adsorção do ciprofloxacino nas amostras.

## 5.6 - INFLUÊNCIA DO pH

A Figura 17 ilustra a relação entre a quantidade de ciprofloxacino na amostra ZnO-SBA-15(10%) em função do pH do meio.



**Fig. 17:** Relação entre a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) em função do pH.

A sequência de aumento da capacidade de adsorção, está ligada ao aumento da hidrofobicidade da sílica mesoporosa. Quando falamos do adsorvente, o mais hidrófilo apresenta a melhor propriedade adsortiva (JINSUO, et al. 2015). A adsorção é proporcional a

interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorbato. O pH da solução aquosa é um parâmetro importante para controlar o processo de adsorção. Em baixos valores de pH, ocorre a destruição da estrutura do óxido de zinco, sendo convertido em íons  $Zn^{2+}$ , o que inibe a interação entre os participantes diminuindo a adsorção. Em pH natural (próximo ao ponto isoelétrico do ciprofloxacino), o ciprofloxacino presente na solução na forma zwitteriônica, aumenta a interação eletrostática entre ele e o ZnO, melhorando a adsorção. Em pH elevado, o ciprofloxacino presente sofre interação repulsiva entre os ânions  $OH^-$ . Para ciprofloxacino ocorre protonação do grupo amina a um pH abaixo de 6,1. E desprotonação do grupo carboxílico o carregado negativamente. A adsorção máxima correspondia as espécies zwitteriônica (JINSUO, et al. 2015, XIAOMING, et al. 2016).

## 5.7 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

O valor da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) foi calculado pela equação  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_e$ , sendo que o  $K_e$  pode ser a constante de equilíbrio de Freundlich ou a constante de distribuição, que é determinada pela razão entre a quantidade adsorvida no equilíbrio pelo valor da concentração no equilíbrio (XIAOMING, et al. 2016). Para a determinação da energia livre de Gibbs foi utilizada a constante de distribuição, sendo que o valor calculado pela constante de Freundlich é também muito próximo ao valor determinado pela constante de distribuição. Os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  foram determinados pela equação 10.

**Tabela 7:** Parâmetros termodinâmicos obtidos para adsorção do Ciprofloxacino nas amostras, na temperatura de 298,15, 308,15 e 318,15 K.

Adsorvente	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)		
			298,15 K	308,15 K	318,15 K
Ciprofloxacino	+ 4,677	+ 29,154	- 4,020	- 4,300	- 4,600

A influência da temperatura é um fator importante na aplicação real do processo de remoção do antibiótico. Além disso, pode observar-se que ocorre o aumento de adsorção da ciprofloxacino com o aumento da temperatura, indicando que a remoção por adsorção do ciprofloxacino sob o material é favorecida a temperaturas mais elevadas, o que nos mostra que o processo tem natureza endotérmica (XIAOMING, et al. 2016). O valor da variação de entalpia nos mostra que a natureza da interação entre os sítios ativos do adsorvente e o adsorbato é de fisissorção (ZHANG; ZHOU; NING. 2007). O aumento da quantidade de ciprofloxacino adsorvida com o aumento da temperatura pode ser atribuído ao aumento na mobilidade das moléculas em solução ou também a ativação de alguns novos sítios ativos sobre a SBA-15. Pelo valor da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) obtido utilizando a constante de distribuição  $K_d$ , podemos observar que o aumento da temperatura também aumenta a espontaneidade da reação, como mostrado na Tabela 7 (XIAOMING, et al. 2016).

## 6 - CONCLUSÃO

Os resultados de caracterização para os adsorventes ZnO-SBA-15(5%), ZnO-SBA-15(10%) e ZnO-SBA-15(20%) sintetizados pelo método pós-síntese, mostraram que a funcionalização foi eficiente do óxido de zinco em SBA-15 e que as nanopartículas do óxido de zinco também foram sintetizadas de forma eficaz pelo método proposto. Com a análise de DRX pôde-se observar que, a incorporação do óxido de zinco não danificou a estrutura mesoporosa da peneira molecular SBA-15. Quando observada a mudança na fotoluminescência do ZnO puro para os das amostras de SBA-15 funcionalizadas é possível supor que haja interação entre a fonte de sílica (SBA-15) e o ZnO pois houve o aumento da emissão bem como a formação de novos picos em valores menores de comprimentos de onda. E por meio da análise de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> foi observado que houve a funcionalização da SBA-15 pelas nanopartículas de óxido de zinco, provocando assim uma diminuição da área superficial específica e também um aumento no volume dos poros. Com a espectroscopia UV-Vis foi possível analisar a adsorção causada pela utilização do adsorvente na solução de ciprofloxacino. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin foram usados para descrever as isotérmicas, sendo que o modelo de Freundlich foi o mais adequado em comparação com o modelo de Langmuir e Temkin, indicando o processo envolvido na sorção cooperativa. Além disso, a amostra ZnO-SBA-15(10%) teve maior capacidade de sorção e as taxas de adsorção mais rápidas. As taxas de adsorção do ciprofloxacino sobre as amostras foram mais bem interpretado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Este estudo também demonstrou que a espécie zwitteriônica têm maior afinidade para adsorção com o material sintetizado.

## 7 - REFERÊNCIAS

- A. MOOSAVI, M. SARRAFI, A. AGHAEI, F.A. HESSARI, M. KEYANPOUR-RAD., Synthesis of mesoporous ZnO/SBA-15 composite via sonochemical route., 2013.
- A. KUDO, Y. MISEKI, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 253-278.
- ANA. GEO Brasil: recursos hídricos: componente da série de relatórios sobre o estado e perspectivas do meio ambiente no Brasil: resumos executivos. Brasília, 2007.
- ABRAHAM, D. J. Burger's Medicinal Chemistry & Drugs Discovery. Chemotherapeutic Agents, São Francisco: John Wiley & Sons, 2003.
- ADAMS, C. WANG, Y.; LOFTIN, K.; MEYER, M. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. Journal Environmental Engineering-ASCE, v. 128, n. 3, p. 253-260, 2002.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, v.53, n. 1, p. 51-59, 1999.
- ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R.; PAXÉUS, N. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. Chemosphere, v. 50, n. 10, p. 1319-1330, 2003.
- AUGUSTO, O. Radicais livres: bons, maus e naturais. 1ª Ed.; São Paulo: Oficina do texto, 2006.
- APPELBAUM, P. C.; HUNTER, P. A. The Fluoroquinolone antibacterials: past, present and future perspectives. International Journal Antimicrobial Agents, v. 16, n. 1, p. 5-15, 2000.
- BATISTA, ELISSON ANDRADE. Síntese e caracterização de nanocristais de óxido de zinco, Uberlândia, 2015.
- BAPTISTUCCI, CÍNTIA BARDAUIL. Degradação do antibiótico ciprofloxacina em solução aquosa por meio de processo oxidativo avançado baseado em ozônio, 2012.
- BESKOW, G. C.; ROHLFES, A. L. B.; DORNELLES, L.; MACHADO, E. L.; SILVA, F. W. G.; ZERWES, F. Avaliação dos processos oxidativos avançados na degradação do ciprofloxacino. XVI Encontro de Química da Região Sul (16-SBQSul), 2008.

- BENDESKY, A.; MENÉNDEZ, C.; OSTROSKY-WEGMAN, P. Is metronidazole carcinogenic? *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, v. 511, n. 2, p. 133-144, 2002.
- BILA, M. D; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.
- CAMPOS, L. C. Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor. Dissertação de mestrado em física, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2006.
- CHEREMISINOFF, N. P. *Handbook of water and wastewater treatment Technologies*. U.S: Butterworth-Heinemann, 2002.
- DAVISON, J. Genetic exchange between bacteria in the environment. *Plasmid*, v. 42, n. 2, p. 73-91, 1999.
- DE WITTE, B.; LANGENHOVE, H. V.; HEMELSOET, K.; DEMEESTERE, K.; DE WISPELAERE, P.; SPEYBROECK, V. V.; DEWULF, J. Levofloxacin ozonation in water: Rate determining process parameters and reaction pathway elucidation. *Chemosphere*, v. 76, n. 5, p. 683-689, 2009b.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2° Ed.; São Carlos; Rima, 2005.
- FERREIRA, NILSON DOS SANTOS, *Morfologia e propriedades estruturais de nanopartículas de ZnO sintetizada pelo processo sol gel proteico*; São Cristóvão, 2010.
- FUKUDA, S.; KISHII, R.; TAKEI, M.; HOSAKA, M. Contributions of the 8-methoxy group of gatifloxacin to resistance selectivity, target preference and antibacterial activity against streptococcus pneumonia. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, v. 45, n. 6, p. 1649-1653, 2001.
- GOLET, E. M.; ALDER, A. C.; HARTMANN, A.; TERNES, T. A.; GIGER, W. Trace determination of Fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solidphase extraction and liquid chromatography with fluorescence detector. *Analytical Chemistry*, v. 73, n. 15, p. 3632-3638, 2001.

GUIMARÃES, D. O.; MOMESSO, L. S.; PUPO, M. T. Antibióticos: Importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 66-679, 2010.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, v. 131, n. 1-2, p. 5-17, 2002.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, 1993.

JORGENSEN, S. E.; HALLING-SORENSEN, B. Drugs in the environment. *Chemosphere*, v. 7, n. 7, p. 691-699, 2000.

JINSUO G, YONG L, XUEYINGZ, JINGJING C, SHUTAO X, XIAONA L, XINYOUNG L, FENG T.; Elucidating the electrostatic interaction of sulfonic acid functionalized SBA-15 for ciprofloxacin adsorption., 2015.

KLAVARIOTI, M.; MANTAZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Review article. *Environment International*, v. 35, n. 2, p. 402-417, 2009.

KOLÁR, M.; URBÁNEK, K.; LÁTAL, T. Antibiotic selective pressure and development of bacterial resistance. *International Journal of Antimicrobial Agents*, v. 17, n. 5, p. 357-363, 2001.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environment Science Technology*, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, 2002.

KÜMMERER K.; ALAHMAD A.; MERSCHSUNDERMANN V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in sample test. *Chemosphere*, v. 40, n. 7, p. 701-710, 2000.

LAZAROVA V.; SAVOYER, P.; JANEX, M. L.; BLATCHLEY, E. R., POMMEPUY, M. Advanced wastewater disinfection technologies: State of the art and perspectives. *Water Science and Technology*, v. 40, n. 4-5, p. 203-214, 1999.

- LI, B.; ZHANG, T. Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process. *Environmental Science & Technology*, v. 44, n. 9, p. 3468-3473, 2010.
- LUIZA PATRÍCIA F. C. G., Síntese e caracterização de óxidos de zinco e magnésio suportados em AISBA-15 para a produção de biodiesel., 2012.
- LUZ Jr., G.E.; LIMA, S. H.; MELO, A. C. R.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES, V. J. Direct synthesis and characterization of LaSBA-15 mesoporous molecular sieves. *Journal of Materials Science*, v. 45, n. 4, p. 1117-1122, 2010.
- MARTA H. T. P., VANDA P. M. e KELLY G. F. D. Especificação e quimissorção de Pb(II) em rejeito de caulim., 2013.
- MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A.\*. Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado, 2014.
- MANTZAVINOS, D.; PSILLASKIS, E. Review: Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 79, n. 5, p. 431-454, 2004.
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
- MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. Água na Indústria: uso racional e reuso. São Paulo: Oficina de textos, 2005.
- OLIVEIRA, ANDRÉ LUIZ MENESES DE. Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de micro-ondas domésticos. João Pessoa, 2009.
- PATRICK, G. L. *An Introduction to Medicinal Chemistry*. New York: Oxford University Press, 1995.
- QI JIANG, ZHENG YING WU, YI MENG WANG, YI CAO, CHUN FANG ZHOU AND JIAN HUA ZHU., Fabrication of photoluminescent ZnO/SBA-15 through directly dispersing zinc nitrate into the as-prepared mesoporous silica occluded with template., 2006.
- ROCHA, D. P.; PINTO, G. F.; RUGGIERO, R.; DE OLIVEIRA, C. A.; GUERRA, W. Coordenação de metais a antibióticos como estratégia de combate à resistência bacteriana. *Química Nova*, v. 34, n. 1, p.111-118, 2011.

SINGER, P. C.; RECKHOW, D. A. Chemical Oxidation. In: LETTERMAN, R. D. Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies, 5th Ed.; U.S.: McGraw-Hill, 1999.

TAVARES, W. Quinolonas. In: Manual de antibióticos e Quimioterápicos Antiinfecciosos. 2ª ed., São Paulo: Atheneu, 1996. TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and Rivers. *Water Research*, v. 32, n. 11, p. 3245-3260, 1998.

TERNES, T. A.; MEISENHEIMER, M.; MCDOWELL, D.; SACHER, F.; BRAUCH, H. J.; GULDE, B. H.; PREUSS, G.; WILME, U; SEIBER, N. Z. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental Science & Technology*, v. 36, n. 17, p. 3855-3863, 2002.

VASCONCELOS, T. G.; KUMMERER, K.; HENRIQUES, D.; MARTINS, A. F. Ciprofloxacin in hospital effluent: Degradation by ozone and photoprocesses. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, n. 1-3, p. 1154-1158, 2009.

VÁZQUEZ, J. L.; BERLANGA, M.; MERINO, S.; DOMÈNECH, Ò.; VINAS, M.; MONTERO, M. T.; HERNÁNDEZ-BORRELL, J. Determination by fluorimetric titration of the ionization constants of ciprofloxacin in solution and in the presence of liposomes. *Photochemistry and Photobiology*, v. 73, n. 1, p.14-19, 2001.

VIEN VO, THU PHUONG TRAN THI, HA-YEONG KIM, SUNG JIN KIM. Facile post-synthesis and photocatalytic activity of N-doped ZnO–SBA-15

WANG, P.; HE, Y. L.; HUANG, C. H. Oxidation of fluoroquinolone antibiotics and structurally related amines by chlorine dioxide: reaction kinetics, product and pathways evaluation. *Water Research*, v. 44, n. 20, p. 5989-5998, 2010.

WALSH, C. Antibiotics: actions, origins, resistance. Washington: ASM Press, 2003.

Y. ZHANG AND T. REN, Silica supported ruthenium oxide nanoparticulates as efficient catalysts for water oxidation. *Chem. Commun.* 2012, 48, 11002-11007.

XIAOMING P, et al.; Study of the adsorption mechanisms of ciprofloxacin antibiotics onto graphitic ordered mesoporous carbons., 2016.

ZHANG, Y.; ZHOU, J. L.; NING, B. Photodegradation of estrone and 17 $\beta$ -estradiol in water. *Water Research*, v. 41, n. 1, p. 19-26, 2007.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D.; Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science* 279, p 548, 1998.

ZHENGPING FU, BEIFANG YANG<sup>1</sup>, LIN LI, WEIWEI DONG, CHONG JIA AND WAN WU. An intense ultraviolet photoluminescence in sol-gel ZnO-SiO<sub>2</sub> nanocomposites, 2003.