

## REMOÇÃO DE FÁRMACOS ANTI-COVID-19 DA ÁGUA UTILIZANDO LUFFA CYLINDRICA GRAFTIZADA COM POLIETILENOIMINA COMO ADSORVENTE

JULIÊ S. DA COSTA<sup>1</sup>; DÉBORA R.S. DOS SANTOS<sup>2</sup>; ANDRÉ R. FAJARDO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – ju\_scosta@yahoo.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – deborarosane15@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – andre.fajardo@upfel.edu.br

### 1. INTRODUÇÃO

Em março de 2020, a Organização Mundial da Saúde (OMS) declarou uma pandemia global devido aos efeitos potencialmente mortais causados pelo novo coronavírus (Covid-19) (KUMARI, 2021). Isso resultou em um aumento na produção e consumo de medicamentos para lidar com as consequências da doença. O aumento no uso de medicamentos levou a uma maior quantidade de resíduos farmacêuticos descartados. Alguns desses medicamentos incluem a ampicilina (AMP), um antibiótico usado para tratar infecções bacterianas, e a nitazoxanida (NIT), com propriedade antiparasitárias e antivirais (AL-MUSAWI, 2021).

No entanto, as propriedades físico-químicas destes medicamentos fazem com que as estações de tratamento não consigam remover estes da água (DE GISI, 2016). Tendo em vista isso, no presente trabalho se combinou as características estruturais da *Luffa cylindrica* (LF) com as propriedades funcionais da polietilenoimina (PEI), que é um polímero sintético com grupos amina em sua estrutura (KHADIR, 2020 e MAHER, 2023). A graftização da PEI nas fibras da LF foi realizada usando glutaraldeído (Glut) como agente de ligação. Acredita-se que a presença dos grupos amina da PEI melhorem as propriedades adsorventes da LF em relação aos medicamentos AMP e NIT. Para avaliar a modificação das fibras de LF uma série de análises de caracterização foram realizadas. E ainda, a capacidade adsorptiva do material (LF-g-PEI) foi avaliada em uma série de estudos de adsorção em lote.

### 2. METODOLOGIA

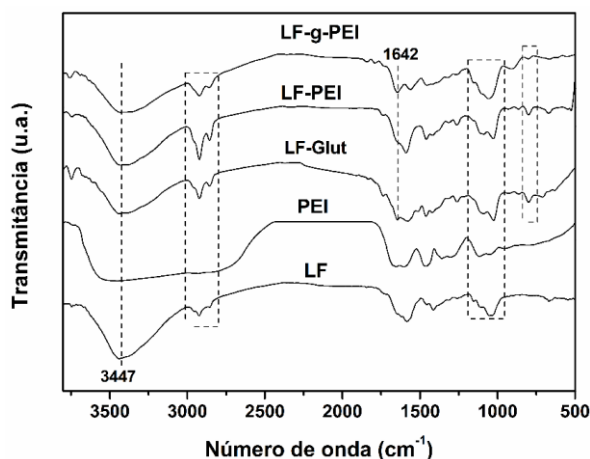
**Síntese da LF graftizada com PEI (LF-g-PEI):** Primeiramente, a esponja LF *in natura* foi cortada em pequenos pedaços (formato cúbico, 1 cm<sup>3</sup>), lavada cuidadosamente com uma solução de etanol/H<sub>2</sub>O (70:30 v/v) três vezes e seca em estufa a 50 °C por 24 h. Após estar seca, a LF (1,30 g) foi colocada em um béquer com H<sub>2</sub>O (200 mL) e mantida sob agitação. Uma segunda solução foi preparada, onde se dissolveu 0,65 g de PEI em 65 mL de H<sub>2</sub>O. Esta solução foi adicionada por gotejamento a solução que continha LF dispersa. A mistura foi mantida sob agitação vigorosa por 5 h a 50 °C. Após esse tempo, foram adicionados 306 µL de Glut, e a solução permaneceu sob agitação a 25 °C por 2 h. A esponja graftizada com PEI (LF-g-PEI) foi recuperada, lavada com água destilada abundantemente, seca em estufa (50 °C por 24 h) e armazenada para posterior caracterização e uso.

**Caracterização:** As amostras LF e LF-g-PEI foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise elementar (CHNS), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

*Estudos de adsorção:* Experimentos em lotes foram realizados para avaliar a capacidade das esponjas preparadas em adsorver AMP ou NIT do meio aquoso. Quantidades específicas de LF ou LF-g-PEI foram adicionadas a Erlenmeyer preenchidos com soluções aquosas de AMP ou NIT (30 mL) a concentrações iniciais fixas ( $C_0$ ) e valores de pH. Após 3 h, a concentração dessas soluções foi novamente analisada por espectroscopia UV-Vis.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por FTIR foi utilizada para caracterizar a composição química das esponjas de LF e LF-g-PEI e confirmar a graftização da PEI na LF. Como pode ser visto na Figura 1, o espectro obtido para LF-g-PEI mostrou as bandas características de seus materiais precursor e algumas novas bandas, que confirmam a graftização da PEI na estrutura da LF. Uma banda em  $3385\text{ cm}^{-1}$  é devida ao estiramento sobreposto das ligações O–H da LF e N–H do PEI (GUO, 2018). Além disso, há um aumento na intensidade das bandas referentes ao estiramento das ligações C–H dos grupos  $\text{CH}_x$  ( $2925$  e  $2855\text{ cm}^{-1}$ ) e o aparecimento de uma nova banda em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  referente à flexão das ligações C–H (CHEN, 2018). A estrutura da base de Schiff, denotada pela ligação C=N, foi confirmada pela observação de uma nova banda em  $1642\text{ cm}^{-1}$ . O aparecimento dessa ligação se deve ao enxerto do grupo amino do PEI com o grupo aldeído do Glut. A banda de flexão da ligação N–H do PEI foi deslocada para um comprimento de onda mais baixo ( $1567\text{ cm}^{-1}$ ) após o enxerto na estrutura de celulose da LF, e a banda em  $1163\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da ligação C–N do PEI (ZHANG, 2023). Portanto, a análise por FTIR indica a graftização da PEI na LF usando o Glut como agente de graftização.



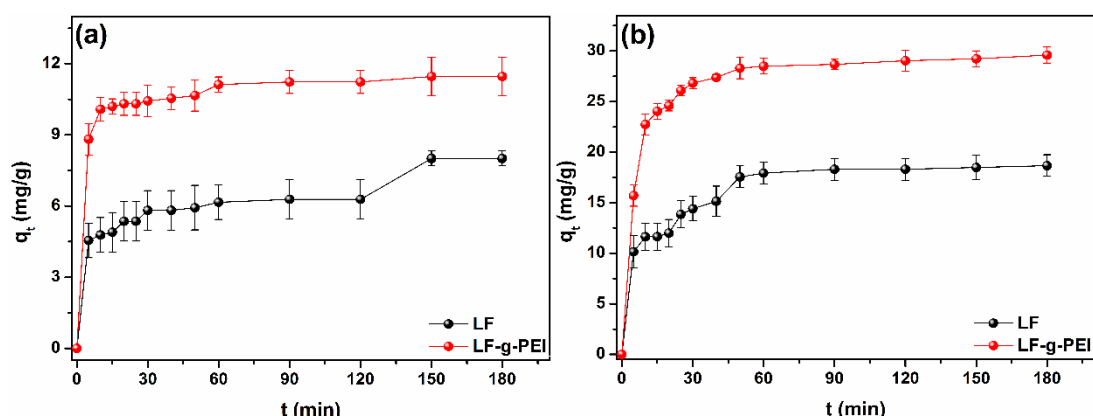
**Figura 1:** Espectros de FTIR obtidos para LF, PEI, LF-Glut, LF-PEI e LF-g-PEI.

Os resultados da análise elementar estão resumidos na Tabela 1. Após a graftização da PEI nas fibras de LF, o teor de nitrogênio (N) em LF-g-PEI aumentou significativamente de  $0,29 \pm 0,01\%$  para  $1,30 \pm 0,02\%$  em comparação com o LF. A maior quantidade de N na amostra LF-g-PEI indicam a presença de PEI no material. Sendo assim, com base nos resultados de FTIR e da análise elementar pode-se confirmar que a graftização da PEI nas fibras de LF ocorreu com sucesso.

**Tabela 1:** Teor dos elementos C, H, N, S nas amostras LF e LF-g-PEI.

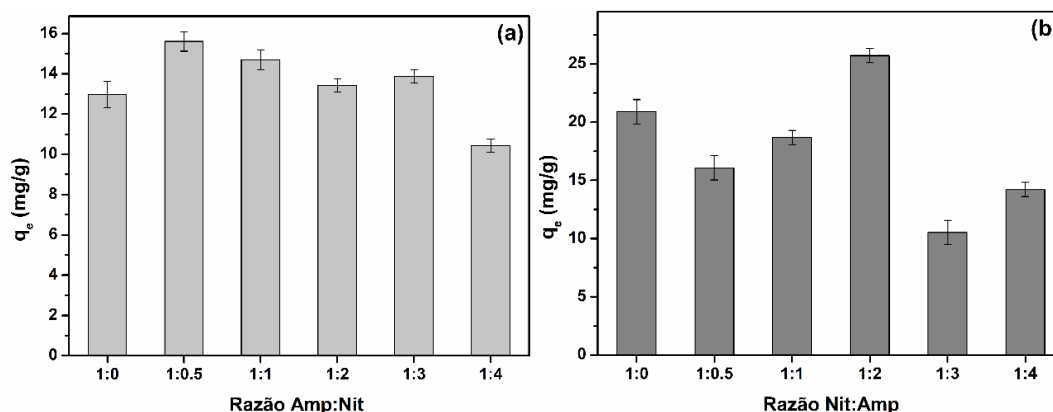
Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
LF	43,64 ± 0,37	6,61 ± 0.07	0,29 ± 0.01	0,82 ± 0.05
LF-g-PEI	43,82 ± 0,14	6,66 ± 0.06	1,30 ± 0.02	0,71 ± 0.01

Na Figura 2, observa-se que o comportamento cinético de adsorção para AMP e NIT é semelhante. Em geral, os valores de capacidade de adsorção ( $q_t$ ) calculados para a adsorção de ambos os medicamentos em LF e LF-g-PEI aumentaram à medida que o tempo de contato avançou. Até 10 minutos de contato, o processo de adsorção ocorre rapidamente devido ao excesso de sítios de adsorção disponíveis nos adsorventes. Esses sítios são ocupados ao longo do tempo, e a cinética de adsorção desacelerou até atingir a condição de equilíbrio. Neste caso, o equilíbrio de adsorção foi alcançado após 60 minutos de contato entre as soluções dos medicamentos e o material modificado (LF-g-PEI). A capacidade máxima de adsorção da LF-g-PEI foi de 11,46 mg/g para a remoção de AMP e 29,59 mg/g para a remoção de NIT. A graftização da PEI resultou em um material, LF-g-PEI, com uma capacidade de adsorção 30% maior na remoção de AMP e 36% maior na remoção de NIT, quando comparado à capacidade de adsorção de LF. Portanto, pode-se dizer que a inserção de PEI na estrutura da LF desempenhou um papel crucial na melhoria do desempenho de adsorção do material, considerando que LF-g-PEI possui um maior número de sítios ativos.



**Figura 2:** Cinética de adsorção para (a) AMP e (b) NIT em LF e LF-g-PEI.

A adsorção competitiva de AMP e NIT em LF-g-PEI foi investigada usando misturas binárias desses dois fármacos com diferentes proporções. Este experimento foi realizado apenas com a esponja LF-g-PEI, pois esta apresentou capacidade de adsorção superior a LF conforme demonstrado anteriormente. De acordo com os dados da Figura 3a, o  $q_e$  determinado para AMP aumentou até a razão 1:3 (AMP:NIT) e quando a razão era de 1:4 (AMP:NIT) o valor de  $q_e$  diminuiu. Para a AMP, a redução na eficiência de adsorção foi calculada em 19% para a mistura binária com maior concentração de NIT (razão AMP:NIT de 1:4). Na Figura 3b observa-se que a capacidade de adsorção determinada para NIT em geral diminui, exceto na razão 1:2 (NIT:AMP) onde a capacidade de adsorção aumenta consideravelmente. A redução de eficiência de adsorção de NIT foi de 32% para a mistura binária com maior concentração de AMP (relação NIT:AMP de 1:4). Considerando esses resultados, pode-se dizer que a AMP é a mais dominante no sistema binário de fármacos, fazendo com que ela seja adsorvida primeiro que a NIT que é mais recessiva.



**Figura 3:** Efeito de soluções de multicomponentes na capacidade de (a) AMP:NIT e (b) NIT:AMP pelas esponjas LF e LF-g-PEI.

#### 4. CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi possível concluir que uma modificação simples e eficaz da LF com PEI foi realizada com o objetivo de melhorar a capacidade de adsorção de dois contaminantes emergentes (AMP e NIT). A modificação da LF foi realizada por meio de uma reação de graftização com PEI usando Glut como agente de graftização. Até o momento, a graftização foi confirmada por meio das técnicas FTIR e análise elementar. Além disso, os experimentos de adsorção demonstraram que a graftização da PEI aumentou significativamente a capacidade de adsorção de LF-g-PEI em comparação com a LF e que ela pode adsorver AMP e NIT. Em conjunto, esses resultados indicaram que altas capacidades de adsorção são alcançadas com doses mínimas do adsorvente modificado (30 mg) e condições experimentais suaves.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- KUMARI, M., & KUMAR, A. Can pharmaceutical drugs used to treat Covid-19 infection leads to human health risk? A hypothetical study to identify potential risk. **Science of The Total Environment**, v.778, p.146303, 2021.
- AL-MUSAWI, T.J., et al. Activated carbon derived from Azolla filiculoides fern: a high-adsorption-capacity adsorbent for residual ampicillin in pharmaceutical wastewater. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v.13, p.12179–12191 2023.
- DE GISI, S., et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v.9, p.10–40, 2016.
- KHADIR, A., et al. Sequestration of a nonsteroidal anti-inflammatory drug from aquatic media by lignocellulosic material (*Luffa cylindrica*) reinforced with polypyrrole: Study of parameters, kinetics, and equilibrium. **Journal Environmental Chemical Engineering**, v.8, p.103734, 2020.
- MAHER, S., et al. Inducible Nitric Oxide Synthase Embedded in Alginate/Polyethyleneimine Hydrogel as a New Platform to Explore NO-Driven Modulation of Biological Function. **Molecules**, v.28, p.1612, 2023.