



ADSORÇÃO DO ANTI-INFLAMATÓRIO DICLOFENACO DE SÓDIO UTILIZANDO NANOTUBOS DE CARBONO COMO FERRO SINTETIZADOS VIA ROTA VERDE

Palavras-Chave: DICLOFENACO, ADSORÇÃO, ROTA VERDE

Autoras:

NICOLE MUTINELLI BARANZANO, FEQ – UNICAMP

Msc. MARCELA PIRES SPAOLONZI (coorientadora), FEQ – UNICAMP

Profa. Dra. MELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA (orientadora), FEQ – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A poluição dos recursos hídricos com fármacos tem despertado preocupação significativa no Brasil. Conhecidos também como contaminantes emergentes, esses compostos têm-se revelado presentes em rios, lagos e aquíferos do país em concentrações muito baixas. Essa contaminação representa uma preocupação tanto para os ecossistemas aquáticos quanto para a saúde humana (GRASSI et al, 2012). O diclofenaco de sódio (DS), um medicamento anti-inflamatório comumente utilizado, tem sido identificado como um dos principais fármacos detectados, com potenciais impactos negativos nos organismos aquáticos e na cadeia alimentar (MONTAGNERA; VIDALA; ACAYABAB, 2017). Além disso, pode gerar a formação de bactérias mais resistentes e, ao chegar ao consumo humano, por causa de sua bioacumulação, pode causar infertilidade e até câncer (VIEIRA et al., 2020).

Devido à alta toxicidade, persistência e pouca biodegradabilidade dos fármacos, como o diclofenaco, os recursos hídricos devem ser tratados antes de afetar o ecossistema ou de serem consumidos pela população (SPAOLONZI et al., 2022). O tratamento de esgoto tradicional não engloba os poluentes emergentes e, portanto, há um contínuo esforço para desenvolver técnicas sustentáveis e economicamente viáveis. Dentre elas, a adsorção é uma das melhores alternativas para remoção de fármacos do meio aquoso, mesmo em baixa concentração, por se tratar de um processo simples, rápido e de baixo custo, sem gerar subprodutos indesejados (GRASSI et al., 2012).

O material adsorvente é um dos principais parâmetros para eficiência do processo de adsorção. Os nanotubos de carbono vêm se mostrando um excelente candidato para remoção de fármacos, uma vez que possuem boa resistência mecânica e térmica, apesar de hidrofóbicos e possuem pouca solubilidade (SPAOLONZI et al., 2022). De maneira a aprimorar a eficiência desse composto adsorvente, há a possibilidade de funcionalizar a sua superfície com grupos hidrofílicos e impregná-la com nanopartículas de metais reduzidos através de uma rota verde, livre de resíduos químicos tóxicos (SPAOLONZI et al., 2022). Desse modo, este trabalho visa analisar a utilização de nanotubos de carbono (NTCs) funcionalizados via rota verde com nanopartículas de ferro no tratamento da água contaminada com o diclofenaco de sódio. Para tanto, foram feitos estudos cinético, de equilíbrio e termodinâmico para entender o processo, sua eficiência e natureza.

METODOLOGIA:

Materiais

Para o processo de adsorção foi utilizado como adsorvente o nanotubo de carbono (NTC) de parede múltipla funcionalizado com grupos OH/COOH (MWCNT-OH/COOH, contendo ~9% em massa dos grupos OH e COOH), adquiridos da NanoView Nanotecnologia (CTNano/UFMG, Brasil). Para a impregnação do NTC com nanopartículas de ferro, foi utilizado o sulfato de ferro II OSO hepta hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica/Brasil). Como agente redutor, usou-se o extrato de folhas de eucalipto (E, *Corymbia citriodora*), gentilmente doadas pela Usina do Eucalipto (Campinas/Brasil). O adsorbato

utilizado foi o anti-inflamatório diclofenaco de sódio (DS) com alto teor de pureza (MagisPharma, Campinas/Brasil). Nesse projeto, foram analisadas amostras com diversas concentrações do fármaco utilizando água ultrapura de osmose reversa (OS2LXE, Gehaka).

Cinética de adsorção

Para o estudo cinético foram preparadas soluções de DS nas concentrações iniciais de 0,1 mmol/L, 0,2 mmol/L e 0,3 mmol/L, onde 60 mL de cada solução foram misturadas em 1,5 g/L de adsorvente. As soluções foram mantidas sob agitação constante em agitador magnético (C-MAG HS7/IKA) e alíquotas foram retiradas em tempos pré-determinados e filtradas com filtros de seringas de PVDF de 0,22 µm. As concentrações residuais dos contaminantes foram quantificadas por HPLC (High Performance Liquid Chromatography, Shimadzu). Foi utilizada uma coluna C18 (Phenomenex/Luna, 5 µm, 150x4,6 mm). A fase móvel foi tampão fosfato (pH 6,8) e acetonitrila, na proporção de 60:40 (v/v). A vazão utilizada foi de 1,2 mL/min. O volume de injeção da amostra foi de 20 µL e o comprimento de onda para detecção de DS foi de 280 nm. A porcentagem de remoção (%R) de DS e a capacidade de adsorção (q, mmol/g) foram calculadas através das Equações 1 e 2, respectivamente. Por meio dos programas *Oringin*® 8.0 e *Maple*® 17, os modelos matemáticos de pseudoprimeira ordem (PPO), pseudossegunda ordem (PSO), difusão intrapartícula (DI) e transferência de massa em filme externo (TMFE) foram ajustados aos dados experimentais, a fim de compreender os mecanismos envolvidos no processo de adsorção.

$$\%R = (C_0 - C_t/C_0)100 \quad (1) \quad q = (V/m)(C_0 - C_t) \quad (2)$$

Onde, C_0 é a concentração inicial da solução (mmol/L), C_t é a concentração no tempo t (mmol/L), V é o volume da amostra (L) e m é a massa de adsorvente (g).

Equilíbrio e isotermas de adsorção

Na análise do equilíbrio, soluções de DS nas concentrações iniciais entre 0,05 a 1,5 mmol/L foram preparadas. Depois, 10 mL de cada solução foram adicionados à 1,5 g/L de MWCNT-OH/COOH-E e a mistura foi mantida sob agitação constante em *Shaker* (200 rpm) nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 50 °C, por 3 horas, a fim de garantir o equilíbrio. As concentrações finais foram quantificadas da mesma forma descrita no item “Cinética de adsorção”. Para análise matemática, foi utilizado o *Oringin*® 8.0 para realizar os ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

Termodinâmica de adsorção

No estudo termodinâmico determinou-se as grandezas de variação de Entropia (ΔS), de Entalpia (ΔH), de Energia de Gibbs (ΔG) e Calor isostérico (ΔH_{st}) a fim de entender sobre a natureza da adsorção. Os parâmetros de ΔS , ΔH e ΔG foram calculados através da Equação 3. Para obtenção da constante de equilíbrio termodinâmica K , faz-se uso da Lei de Henry modificada (Milonjić, 2007). Além disso, através da Equação 4, têm-se os valores de ΔH_{st} com q_e variando entre 0,55 e 0,66 mmol/g.

$$\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R = -\Delta G/RT \quad (3) \quad \ln C_e = \Delta H_{st}/R(1/T) + \text{constante} \quad (4)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Cinética de adsorção

Para o estudo cinético, foram analisadas três diferentes concentrações iniciais do diclofenaco de sódio. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 1. É possível observar na Figura 1 que o comportamento do diclofenaco é similar nas três concentrações iniciais estudadas. As curvas cinéticas atingem seu platô de forma bastante rápida, alcançando o equilíbrio em torno de 12,5 minutos em todas as concentrações. É possível notar também que, para a concentração inicial de DS mais alta, maior é a capacidade de adsorção. Esse comportamento já era esperado, uma vez que concentrações iniciais mais altas apresentam força motriz mais fortes para a transferência de massa.

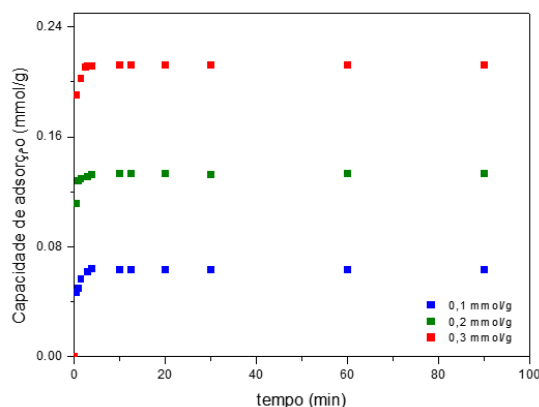


Figura 1 – Cinética de adsorção do diclofenaco de sódio nas concentrações iniciais de 0,1 mmol/L, 0,2 mmol/L e 0,3 mmol/L.

Ao realizar o ajuste dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (PPO), pseudossegunda ordem (PSO), difusão intrapartícula (DI) e transferência de massa em filme externo (TMFE), obtêm-se os dados reunidos na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros da modelagem cinética para PPO, PSO, DI e TMFE.

Modelo	Parâmetros	C ₀ [mmol/L]		
		0,1	0,2	0,3
Dados experimentais	q (mmol/g)	0,063	0,133	0,212
PPO	q (mmol/g)	0,062	0,132	0,211
	k ₁ (min ⁻¹)	2,157	3,641	4,631
	R ²	0,976	0,999	0,998
	AICc	-132,228	-157,506	-132,105
	PSO	q (mmol/g)	0,064	0,134
PSO	k ₂ (g/mmol.min)	4,719	11,921	16,717
	R ²	0,992	0,997	0,999
	AICc	-79,798	-78,900	-84,450
ID	k _i (mmol/g.min ^{0,5})	0,013	0,005	0,012
	I (mmol/g)	0,038	0,123	0,189
	R ²	0,868	0,976	0,698
	AICc	-64,624	-67,216	-53,999
TMFE	K _{TM} (min ⁻¹)	0,373	0,551	0,089
	R ²	0,954	0,987	0,951

Dessa forma, nota-se que o modelo de pseudoprimeira ordem (PPO) foi o mais adequado para ajustar os dados experimentais cinéticos, uma vez que possui valores de AICc mais negativo e valores mais próximos de 1 para R², apesar do modelo de pseudossegunda ordem possuir valores parecidos para esse último parâmetro. O ajuste ao modelo de PPO indica que o início do processo da adsorção ocorre de maneira rápida e no fim, lenta. Além disso, nota-se que os valores de k₁ e k₂ aumentam com o aumento da concentração inicial, sugerindo que em maiores concentrações, a adsorção é mais rápida (SPAOLONZI

et al., 2022). O melhor ajuste do modelo de TMFE quando comparado ao modelo de ID indica que a difusão externa pode ser a etapa limitante do processo.

Equilíbrio e isotermas de adsorção

A fim de obter informações sobre a influência da temperatura sobre o processo de adsorção, foram obtidas isotermas nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C, apresentadas na Figura 2. Para a análise do ajuste dos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados, temos os resultados reunidos na Tabela 2.

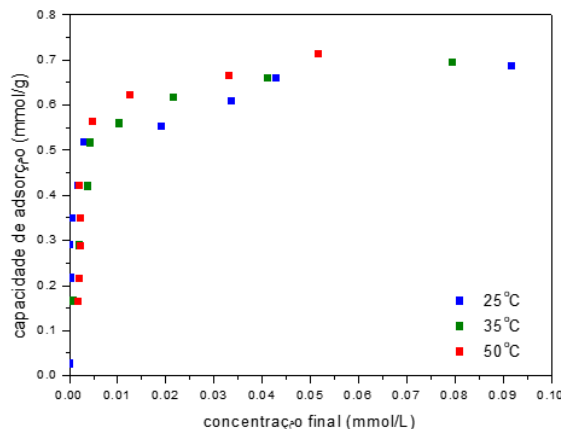


Figura 2 – Isotermas de adsorção.

Tabela 2 – Parâmetros da modelagem de equilíbrio para Langmuir, Freundlich e Sips.

Modelo	Parâmetros	T (°C)		
		25	35	50
Dados experimentais	q (mmol/g)	0,686	0,694	0,713
	q _{max} (mmol/g)	0,617	0,708	0,762
	k _L (L/mmol)	2279,070	388,990	316,860
	RL	4,43E-05	2,59E-04	3,18E-04
	R ²	0,820	0,968	0,827
	AICc	-43,239	-42,706	-33,915
Langmuir	k _F mmol/g).(L/mmol) ^{1/n}	1,115	1,297	1,669
	n	5,714	4,712	3,785
	R ²	0,839	0,797	0,712
	AICc	-13,335	-2,507	-5,440
	q _s (mmol/g)	0,742	0,682	0,673
Freundlich	ks	983,156	412,741	414,352
	n	0,489	1,207	2,394
	R ²	0,867	0,968	0,856
	AICc	-47,864	-44,195	-36,930
	q _s (mmol/g)	0,742	0,682	0,673
Sips	ks	983,156	412,741	414,352
	n	0,489	1,207	2,394
	R ²	0,867	0,968	0,856
	AICc	-47,864	-44,195	-36,930
	q _s (mmol/g)	0,742	0,682	0,673

Através da Figura 2, é possível observar que as três isotermas obtidas possuem um comportamento similar. E, de acordo com a classificação de McCabe, Smith e Harriot (2005), representam isotermas

extremamente favoráveis. Isso indica uma alta capacidade de adsorção dos nanotubos mesmo em baixas concentrações de diclofenaco de sódio. Além disso, é possível também observar que a capacidade de adsorção aumenta ligeiramente com o aumento da temperatura, o que pode indicar que o processo é endotérmico e que o mesmo ocorra por quimissorção ou uma combinação de quimissorção e fisissorção (de FARIAS et al., 2022).

A partir da Tabela 2, observa-se que os parâmetros para o modelo de Langmuir e Sips são similares. Apesar dessa pouca diferença, temos um AICc mais negativo e um R^2 mais próximo de 1 para o modelo de Sips, caracterizando-o como o mais adequado para representar o equilíbrio do processo de adsorção. Esse modelo representa uma combinação dos modelos de Langmuir em altas concentrações e Freundlich em baixas concentrações de DS. Dito isso, ao se adequar à Freundlich, temos um adsorvente de superfície heterogênea e mecanismos de fisissorção associados. Por outro lado, de acordo com a isoterma de Langmuir, temos uma monocamada de adsorbato sobre um material homogêneo, associando-se à quimissorção (BALICKI, 2018). Esse comportamento é corroborado pelo parâmetro n , pois quando esse é menor que 1, o sistema é heterogêneo e quando é maior que 1, há possibilidade de formação de uma monocamada.

Termodinâmica de adsorção

Valores de $\Delta G = -20,90, -22,26$ e $-24,30$ kJ/mol foram encontrados para as temperaturas de 25, 35 e 50 °C, respectivamente, indicando que o processo ocorre de forma espontânea e favorável. Além disso, o decréscimo do valor conforme a temperatura aumenta afirma que a adsorção é favorecida com o aumento da temperatura. A variação de entalpia encontrada foi de 19,60 kJ/mol, indicando um processo endotérmico. O parâmetro de variação de entropia foi de 135,86 J/mol, tendo um aumento na aleatoriedade da superfície adsorbato/adsorvente, gerando maior afinidade do sistema. Já os valores de ΔH_{st} (44,430, 31,150, 8,594 kJ/mol para q_e valendo 0,55, 0,62 e 0,66 mmol/g, respectivamente) indicam que não há uma uniformidade energética e, portanto, podemos caracterizar a superfície dos NTCs funcionalizados como heterogênea.

CONCLUSÕES

Com o estudo feito acerca da adsorção do anti-inflamatório diclofenaco de sódio, obtêm-se que o MWCNT-OH/COOH-E é eficiente na remoção desse fármaco das matrizes aquosas. Na análise cinética, conclui-se que o processo alcançou seu equilíbrio de forma rápida, em torno de 12,5 minutos, atingindo capacidade de remoção entre 0,063 e 0,2118 mmol/g. Além disso, o modelo cinético que mais se adequou aos dados experimentais foi o de pseudoprimeira ordem (PPO). Por sua vez, no equilíbrio, o modelo de Sips foi o modelo que melhor apresentou os dados experimentais. Além disso, através do estudo termodinâmico, pode-se concluir que o processo é endotérmico, favorável e espontâneo.

REFERÊNCIAS

- BALICKI, A. A. Utilização de zeólita para tratamento de águas naturais impactadas pela drenagem ácida da mineração do carvão. BALICKI, A. A. Utilização de zeólita para tratamento de águas naturais impactadas pela drenagem ácida da mineração do carvão. Universidade Federal de Santa Catarina. Centro de Ciências, Tecnologias e Saúde – CTS. Engenharia de Energia, 2018.
- de FARIAS, M.B.; SILVA, M.G.C.; VIEIRA, M.G.A. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto organoclay: experimental design, kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Powder Technol** 395, 695–707, 2022.
- MCCABE, W.; SMITH, J.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. [s.l.] McGraw-Hill Science, 2005.
- MILONJIĆ, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **J Serb Chem Soc**, v. 72, p. 1363-1367, 2017.
- MONTAGNERA, C. C.; VIDALA, C.; ACAYABAB, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Quim. Nova**, Vol. 40, No. 9, 1094-1110, 2017.
- GRASSI, M., KAYKIOGLU, G.; BELGIORNO, V.; LOFRANO, G. Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. *Emerging Compounds Removal from Wastewater*, p. 15–37, 2012.
- SPAOLONZI et al. Green-functionalized carbon nanotubes as adsorbents for the removal of emerging contaminants from aqueous media. **Journal of cleaner production**, 2022.
- VIEIRA, W. T. et al. Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation: A review. **Environmental Chemistry Letters**, 2020.