

ADSORÇÃO DE DICLOFENACO DE POTÁSSIO EM NANOTUBO DE CARBONO

NICHOLAS FERNANDES DE SOUZA¹; LEANDRO LEMOS SILVEIRA²,
CRISTIANE FERRAZ DE AZEVEDO³; FERNANDO MACHADO MACHADO⁴

¹Universidade Federal de Pelotas – nicholasfs97@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – Le4ndro96@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – cristiane.quim@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – fernando.machado@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

No cenário global, a atenção tem sido direcionada para uma série de problemas ambientais decorrentes da ação humana. Um dos principais e mais desafiadores objetivos do século XXI é assegurar o suprimento da crescente demanda por água potável. Esta demanda é consequência da degradação ambiental, rápida urbanização, mudanças climáticas e da exploração dos recursos naturais (RATHI; KUMAR, 2021). Além disso, a constante liberação de uma ampla variedade de contaminantes de preocupação emergente (CPE), tem levado à deterioração da qualidade da água, constituindo assim uma questão ambiental de escala mundial (RATHI; KUMAR, 2021).

O termo CPE refere-se a substâncias naturais ou sintéticas como pesticidas, drogas farmacêuticas e produtos de higiene pessoal, hormônios, drogas ilícitas, filtros solares/UV, dentre outros. Essas substâncias, que podem apresentar ameaças de toxicidade não são, em sua maioria, incluídas em programas de monitoramento e regulação, podendo causar impactos no meio ambiente e na saúde humana, visto que seus riscos ainda não são completamente compreendidos (DE AZEVEDO et al., 2023).

Diante dos efeitos adversos causados por esses contaminantes é necessário aprimorar e/ou desenvolver métodos de remoção eficiente desse tipo de poluentes. A adsorção é um método simples e eficiente para a remoção de CPE de efluentes, visto que a mesma apresenta tempos de retenção reduzidos sem a geração de subprodutos tóxicos. Além disso, viabiliza a utilização de uma diversidade extensa de adsorventes, incluindo aqueles em dimensões nanométricas (DE AZEVEDO et al., 2023).

Devido às suas propriedades intrigantes, como elevada área superficial e estrutura porosa, os nanotubos de carbono (NTC) são candidatos ideais para aplicações práticas como adsorventes para remoção de CPE em efluentes domésticos e industriais (DE AZEVEDO et al., 2023). Além disso, as características da superfície dos NTC podem fornecer excelentes interações por van der Waals, forças eletrostáticas, interações π - π , interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio (MACHADO et al., 2015).

O diclofenaco de potássio (DP, $C_{14}H_{10}Cl_2KNO_2$) é um anti-inflamatório largamente utilizado para uma gama de aplicações (DE AZEVEDO et al., 2023). Entretanto, por ser amplamente consumido, traços desse composto vêm sendo constantemente detectados em águas residuais e superficiais na faixa de μg – ng/dm^3 (RIGUETO et al., 2021).

Atualmente, pesquisas têm sido conduzidas com o intuito de remover DP de soluções aquosas, empregando materiais à base de carbono (DE AZEVEDO et al., 2023). No entanto, apesar de ser amplamente discutida, a adsorção de DP,

ainda apresenta lacunas que podem ser melhor exploradas, como por exemplo a utilização de técnicas espectroscópicas tais como aquela na região do Infravermelho (FTIR) e Raman, para esclarecer as interações entre NTC e o DP.

Neste contexto, o presente trabalho tem o intuito de avaliar a utilização de NTC de parede simples (NTCPS) e de parede múltipla (NTCPM) como nanoadsorventes na remoção do DP, investigando sistematicamente o mecanismo de adsorção usando técnicas espectroscópicas.

2. METODOLOGIA

Uma solução estoque de 500 mg L^{-1} de DP foi preparada pela dissolução do fármaco em água destilada e a partir dessa solução foram realizadas as diluições para todos os experimentos.

Para os estudos cinéticos de adsorção, 20 mg de NTC foram acondicionadas em tubos tipo *Falcon* (50 mL) contendo 20 mL de solução de DP e foram avaliadas as concentrações de 80 e 160 mg L^{-1} em pH 5,5. Os tubos foram agitados em mesa agitadora (NT-715), em temperaturas de 25°C com agitação recíproca de 150 rpm, no intervalo de tempo de 0,5 a 360 min. Para realização do estudo de equilíbrio, foram avaliadas as temperaturas de 20, 25, 30, 35, e 40°C , em pH 5,5 e tempo de contato de 120 min.

Posteriormente, foram coletadas alíquotas de 1 mL das soluções finais e após os NTC foram filtrados em membranas de acetato de celulose com porosidade de $0,2 \mu\text{m}$. Em seguida, foi efetuada a leitura no espectrofotômetro UV-Vis Bel, modelo M51 utilizando um comprimento de onda de 276 nm.

Os nanoadsorventes foram analisados por FTIR e Raman antes e depois da adsorção (adsorvente carregado com o medicamento DP). Para análises FTIR, foi utilizado um espectrômetro Shimadzu IRSpirit e os espectros foram medidos de 4.000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} . Ainda, espectros Raman foram obtidos usando um espectrômetro Renishaw inVia, aplicando um 785 nm linha de laser de excitação. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 1 cm^{-1} e um intervalo de varredura de 100 a 3.000 cm^{-1} .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram utilizados os modelos isotérmicos não-lineares de Liu, Freundlich e Langmuir para a adaptação dos dados experimentais obtidos em diversas temperaturas. Isso foi feito com o objetivo de avaliar como a temperatura influencia o processo de adsorção do DP em NTC (DE AZEVEDO et al., 2023).

Na Figura 1A e 1B são apresentadas as isotermas de adsorção para ambos os NTC na temperatura de 40°C , na qual a capacidade máxima de adsorção do DP por NTCPS e NTCPM foram, respectivamente, 150,3 e $77,54 \text{ mg g}^{-1}$. O perfil de isoterma mostra que capacidade de adsorção do fármaco pelos nanoadsorventes aumenta com o aumento da temperatura, pois têm-se uma melhora na mobilidade da molécula do DP no líquido, diminuindo a viscosidade da solução e melhorando a difusão das moléculas na superfície dos NTC. Além disso, notou-se que a melhor aproximação entre os estudos de equilíbrio experimental e teórico foi encontrada pelo modelo Liu para todas as temperaturas utilizadas.

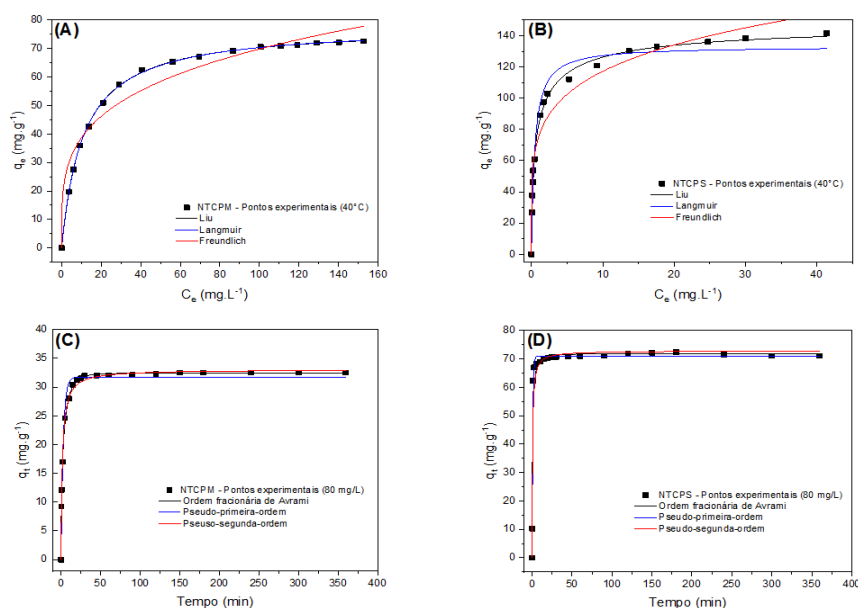


FIGURA 1: Isotermas de adsorção de DP em NTCPM (A) e em NTCPS (B); Curvas cinética de adsorção de DP em NTCPM (C) e NTCPS (D).

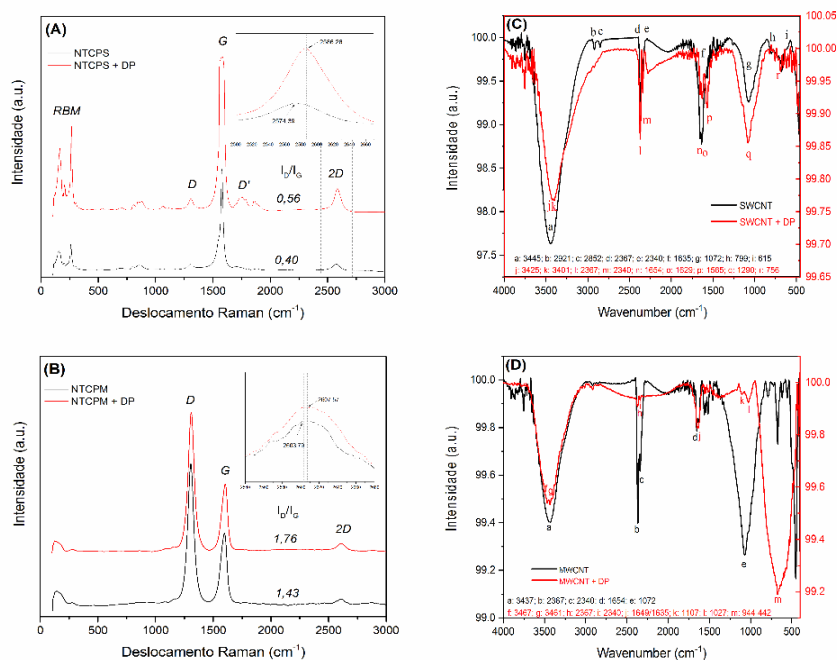


FIGURA 2: Espectros Raman para (A) NTCPS e (B) NTCPM; Espectros FTIR (C) NTCPS e (D) NTCPM.

Para avaliar os dados cinético da adsorção de DP em NTC foram utilizados os modelos não-lineares de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e ordem Fracionária de Avrami (OFA). A capacidade de adsorção de DP em ambos os NTC aumentou significativamente em pequenos tempos de contato conforme mostrado na FIGURA 1C e 1D.

O modelo OFA apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. Portanto, através do mesmo, foi possível determinar o tempo necessário para que os NTC removam 95% ($t_{0,95}$) das moléculas de DP das soluções, sendo os valores

encontrados de 1,091 min e 18,20 min em NTCPS e NTCPM, respectivamente, quando a concentração foi de 80 mg L⁻¹.

Na FIGURA 2A e 2B são apresentados os espectros Raman dos NTC na forma pura e após a adsorção e é possível notar que a presença de DP junto as nanoestruturas faz a relação I_D/I_G (razão entre as intensidades das banda D e G) aumentar de 0,4 no NTCPS puro para 0,56 na forma NTCPS+DP (FIGURA 2A). Da mesma forma, o índice I_D/I_G de NTCPM puro aumenta de 1,46 para 1,76 após a adsorção de DP (NTCPM+DP) (FIGURA 2B). Esse aumento no índice I_D/I_G foi associado a presença de DP nos NTC (DE AZEVEDO et al., 2023).

As FIGURAS 2C e 2D exibem os espectros FTIR para NTCPS e NTCPM antes e depois da adsorção do DP. Antes da adsorção, são observados picos/bandas característicos das ligações C-O, C=O, O-H, C=C e C-H. Após a adsorção, esses picos/bandas sofrem deslocamentos e/ou mudanças na sua intensidade, indicando a interação desses grupos com as moléculas do DP. Também são observados picos característicos da molécula de DP como N-H.

4. CONCLUSÕES

Os NTCPS e NTCPM foram aplicados com sucesso na remoção do diclofenaco de potássio de soluções aquosas. Tal êxito está vinculado as propriedades de textura desses materiais, assim como à presença de grupos funcionais em sua superfície. As análises FTIR e Raman, mostram que os grupos funcionais desempenham um papel significativo na interação com as moléculas do fármaco. Os dados cinéticos experimentais foram melhor ajustados ao modelo OFA, que revelou uma rápida cinética de adsorção, com $t_{0,95}$ de apenas 1,091 e 18,20 minutos para NTCPS e NTCPM, respectivamente, na concentração de 80 mg L⁻¹. Os dados isotérmicos da adsorção de DP em NTC tiveram melhor ajuste com modelo de Liu. Em pH de 5,5 e temperatura de 40 °C, a capacidade máxima de adsorção do DP por NTCPS e NTCPM foram, respectivamente 150,3 e 77,54 mg g⁻¹. Portanto, este estudo evidencia o potencial desses materiais para serem utilizados de forma eficaz no tratamento de águas residuais, especialmente aquelas com contaminantes de preocupação emergente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. **Environmental Pollution**, v. 280, p.116995, 2021.

DE AZEVEDO, C.F. et al. Comprehensive adsorption and spectroscopic studies on the interaction of carbon nanotubes with diclofenac antiinflammatory. **Chem Eng J.**, v. 454, p. 140102, 2023.

MACHADO, F. M. et al. Carbon Nanomaterials. In: BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. (Eds.). **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications. Carbon Nanostructures.** Carbon Nanostructures. Springer, Chapter 2, p. 11–32, 2015.

RIGUETO, C. V. T. et al. Adsorption of diclofenac sodium by composite beads prepared from tannery wastes-derived gelatin and carbon nanotubes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 105030, fev. 2021.