

REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO EM COLUNA ADSORTIVA DE LEITO FIXO UTILIZANDO NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS POR ROTA VERDE

Palavras-Chave: ADSORÇÃO, DICLOFENACO, NANOTUBOS DE CARBONO.

Autoras:

LHARISSA GOMES, FEQ – UNICAMP

HELOISA PEREIRA DE SÁ COSTA (co-orientadora), FEQ – UNICAMP

Prof.^a. Dr.^a. MELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA (orientadora), FEQ - UNICAMP

1. INTRODUÇÃO

O diclofenaco de sódio (DS) é amplamente utilizado como anti-inflamatório, em decorrência disso, é encontrado em efluentes aquáticos ao redor do mundo (CALIMAN; GAVRILESCU, 2009). Este composto é descartado principalmente por resíduos domésticos, industriais, hospitalares, farmacêuticos e de tratamento de esgoto (SILVA et al., 2022), representando um risco significativo para o meio ambiente e saúde humana devido à falta de regulamentações efetivas para sua detecção e controle (NAWAZ; SENGUPTA, 2019). Além disso, não são completamente metabolizados no corpo humano e são excretados na urina, podendo causar efeitos adversos nos processos biológicos dos ecossistemas aquáticos (INDU et al., 2022). Diante desse cenário, é crucial desenvolver métodos eficazes para a remoção e identificação do mesmo, visto que os tratamentos atuais não são capazes de removê-lo completamente, destacando a necessidade de abordagens descentralizadas e específicas (NAWAZ; SENGUPTA, 2019).

A adsorção é reconhecida como um método vantajoso de remoção de contaminantes devido à sua simplicidade, alta eficiência, rápida taxa de remoção, prevenção de subprodutos tóxicos e custo relativamente baixo (PRASETYA et al., 2023). Este processo envolve a retenção de partículas do contaminante (adsorbato) na superfície de um adsorvente, sendo influenciado por fatores como a solubilidade e hidrofobicidade dos agentes de sorção, a força de interação, o pH do meio e a área superficial do adsorvente (FOUST, 1982).

Os nanomateriais, em particular os nanotubos de carbono (NTCs), destacam-se como excelentes adsorventes devido à sua alta porosidade, grande área específica, alta reatividade, estrutura interna oca, potencial catalítico, grande número de sítios ativos, maior seletividade e propriedades químicas estáveis (LEHMAN et al., 2011). Embora os NTCs puros apresentem baixa capacidade de adsorção devido à tendência de aglomeração dos sítios ativos, a funcionalização com nanopartículas metálicas permite aumentar sua capacidade adsortiva, ampliando a área superficial e o volume de poros (SAJID et al., 2022). Existem duas categorias principais de funcionalização: a rota convencional e a rota verde, sendo esta última preferível devido à dispensa de altas pressões, temperaturas e energia, além de gerar menos resíduos tóxicos (RAMESH et al., 2011). Utilizar biomassa residual, como cascas de café, para auxiliar na redução química de nanopartículas metálicas na superfície dos NTCs é uma opção vantajosa devido à sua maior estabilidade e à adição de grupos funcionais ao adsorvente, resultando em maior eficiência e custos operacionais reduzidos (DUARTE et al., 2022).

Por fim, a adsorção contínua em leito fixo é um método preferido industrialmente para tratamento de grandes volumes de água residual, por sua simplicidade, baixo custo e eficácia comprovada (PATEL, 2019). Este projeto teve como objetivo estudar o processo de adsorção do diclofenaco de sódio em leito fixo utilizando nanotubos de carbono funcionalizados por síntese verde, visando mitigar os impactos ambientais causados por este fármaco nos ecossistemas aquáticos.

2. METODOLOGIA

2.1. Extração, preparo e caracterização do adsorvente

Os NTCs foram funcionalizados com ferro (NTC-Fe) utilizando a metodologia de síntese verde, onde cascas de café foram usadas como agente redutor (DIEL et al., 2021; SPAOLONZI et al., 2022; WANG et al., 2014). Os nanoadsorventes obtidos passaram por centrifugação, lavagem e secagem para uso posterior.

Costa e colaboradores (2024a) conduziram um estudo de caracterização do adsorvente, focando na investigação das propriedades químicas do NTC funcionalizado antes e após o tratamento do contaminante. Utilizaram espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com método KBr para analisar alterações nos padrões vibracionais dos grupos funcionais na superfície do adsorvente. Além disso, Costa et al. (2024b) empregaram Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV/EDS) para investigar a morfologia, o mapeamento da superfície e a composição química qualitativa da superfície do NTC.

2.2. Estudo em leito fixo: estudo da vazão e da concentração inicial

O estudo de adsorção do diclofenaco de sódio (DS) foi realizado utilizando soluções sintéticas do composto ativo ($\geq 100\%$, Geolab, Brasil). A técnica de cromatografia HPLC (Shimadzu) foi empregada para determinar a concentração residual do DS na fase aquosa. Os experimentos em leito-fixo foram realizados em uma coluna de vidro com 1,0 cm de diâmetro interno e 10 cm de altura. A coluna foi preenchida com uma mistura de 0,1 g de nanotubos de carbono (NTCs) e 10 g de areia. A coluna foi conectada a uma bomba peristáltica (Masterflex) em fluxo ascendente. Para coleta das alíquotas, utilizou-se um coletor de fração automático (FC203 Fraction Collector).

O estudo fluidodinâmico foi conduzido com concentração inicial de $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$, variando as taxas de fluxo para 0,2, 0,4 e 0,6 mL.min^{-1} . A partir dos resultados obtidos, utilizou-se as Equações 1-5 para a análise das curvas de ruptura e determinação da melhor vazão para o processo.

$$q_r = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad (1) \quad \%Rem_r = \left(\frac{q_r m}{C_0 Q t_r}\right) \cdot 100 \quad (4)$$

$$q_e = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad (2) \quad \%Rem_e = \left(\frac{q_e m}{C_0 Q t_e}\right) \cdot 100 \quad (5)$$

$$ZTM = \left(1 - \frac{q_r}{q_e}\right) H_t \quad (3)$$

Sendo que q_r e q_e (mmol.g^{-1}) representam a capacidade adsorviva do leito até o ponto de ruptura e de exaustão, respectivamente. Os dados C_0 e $C(t)$ (mmol.L^{-1}), correspondem às concentrações inicial e em função do tempo da solução; m (g) representa a massa do adsorvente; H_t (cm) é a altura da zona onde a adsorção ocorre de modo eficaz, que é indicado por ZTM (GEANKOPLIS, 1993); $\%Rem_r$ e $\%Rem_e$ representam as porcentagem de remoção do leito até os pontos de ruptura e de exaustão, respectivamente. Por fim, t_e e t_r (min) representam o tempo para atingir a exaustão e a ruptura, respectivamente.

Após definir a melhor vazão, novos ensaios foram realizados para avaliar o efeito da concentração inicial de DS na eficiência do processo, utilizando concentrações de 0,2, 0,35 e 0,45 mmol.L^{-1} na alimentação.

2.3. Modelagem matemática

Os dados experimentais foram utilizados para ajustar os parâmetros dos modelos matemáticos de Yoon-Nelson (1984), Clark (1987), Yan et al. (2001) e Dual Site Diffusion (ANDRADE et al., 2020) através dos *softwares* Origin 8 e Maple 17, descrevendo, assim, a dinâmica do processo de adsorção do DS utilizando nanotubos de carbono funcionalizados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização do adsorvente

O espectro de FTIR revela características do adsorvente antes e após o processo de adsorção. Segundo Costa et al. (2024a), as análises mostram bandas típicas de ligações nos NTCs, como as ligações duplas de carbono nos anéis benzênicos (entre 1650 e 1550 cm^{-1}), e ligações simples como O-H ($3413,49 \text{ cm}^{-1}$) e C-O (1110 e

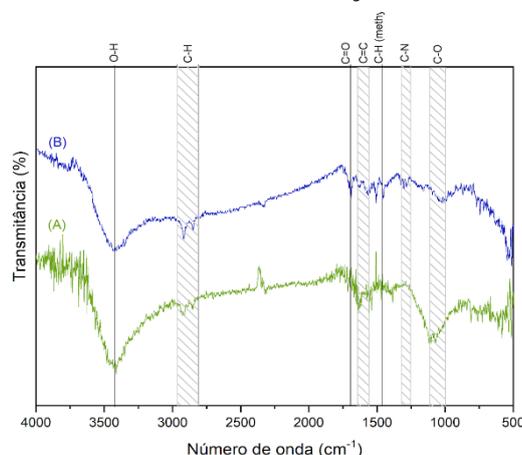


Figura 1. Espectros de FTIR do NTC funcionalizado sendo em (A) antes da adsorção e em (B) após a adsorção. Fonte: Adaptado de Costa et al., 2024a

1060 cm^{-1}). Após a adsorção, há uma redução na intensidade da banda de O-H e um deslocamento na banda de C-O, sugerindo interações eletrostáticas entre os grupos funcionais dos nanotubos e o fármaco. Novas bandas também surgem, como C=O (1698,79 cm^{-1}), C-N (1350 e 1250 cm^{-1}) e vibrações do grupo metil (1460 cm^{-1}), evidenciando a presença do DS adsorvido na superfície dos NTCs (Figura 1).

Costa et al. (2024b) descreveram o desenvolvimento da superfície do adsorvente ao longo do processo de funcionalização e adsorção do fármaco. Os NTCs puros exibiam uma estrutura emaranhada (Figura 2), enquanto após a funcionalização, observou-se uma estrutura mais agregada, acompanhada por um aumento significativo na porcentagem de átomos de ferro. Isso indica a eficácia do processo de funcionalização. Após a adsorção do DS, as moléculas do adsorvente apresentaram um formato mais definido, sugerindo interações entre o adsorbato e o adsorvente, com um aumento adicional na porcentagem de ferro. Essas mudanças sugerem que o DS pode ter reagido com o ferro. Além disso, houve um aumento no teor de carbono na superfície do adsorvente, evidenciando a presença do medicamento na superfície dos NTCs.

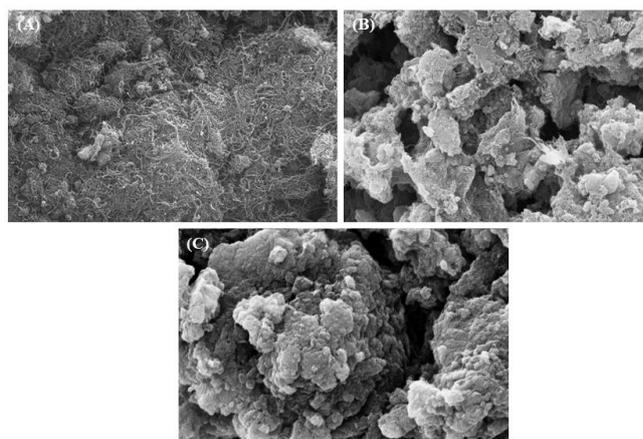


Figura 2. MEV (ampliação: 10.000 \times) para: (A) NTC antes do processo de funcionalização, (B) NTC após o processo de funcionalização e (C) NTC após a adsorção. Fonte: Adaptado de Costa et al., 2024b.

3.2. Estudo dos efeitos da vazão e da concentração inicial

A análise da curva de ruptura revela aspectos cruciais sobre o comportamento do sistema de adsorção. Inicialmente, observa-se que o adsorbato é removido quase completamente, com a relação C/C_0 se aproximando de zero, indicando que o adsorvente ainda está quase completamente disponível. Com o tempo, a coluna atinge a saturação, maximizando sua eficiência até o ponto de ruptura, onde a relação C/C_0 atinge 0,05.

Os resultados mostram que as menores condições experimentais (vazão e concentração inicial) são mais eficazes, dado o prolongado tempo até o ponto de ruptura. Isso indica uma maior interação entre as moléculas do DS e os grupos funcionais dos nanoadsorventes, além disso, também apresentaram o maior tempo até a completa saturação, indicando que o leito ficou operável por um período de tempo mais longo (3600 min). Ademais, os parâmetros calculados demonstram que a menor vazão proporcionou as maiores remoções do leito até o ponto de ruptura (100,00%) e exaustão (25,28%), enquanto a menor concentração apresentou porcentagem de remoção até a ruptura superior. Os parâmetros analisados foram inseridos na Tabela 1.

Vazão ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,2	0,4	0,6	0,2	0,2
Concentração inicial ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,2	0,2	0,2	0,35	0,45
t_r (min)	71,98	46,22	16,12	62,80	31,10
q_r (mmol/g)	0,024	0,033	0,016	0,051	0,082
q_e (mmol/g)	0,308	0,309	0,147	0,648	0,766
ZTM (cm)	9,21	8,94	8,88	9,21	8,94
%Rem _r	100,0	96,39	92,13	94,60	93,22
%Rem _e	25,28	19,12	21,12	41,56	19,12

Tabela 1. Parâmetros de eficiência e de transferência de massa do estudo fluidodinâmico e da concentração inicial.

3.3. Modelagem matemática

A análise dos ajustes realizados pelos modelos matemáticos de Yoon-Nelson, Yan et al., Clark e Dual Site Diffusion (DualSD), revelaram que o processo é descrito por curvas assimétricas. A Tabela 2 e a Figura 3 apresentam os dados obtidos para a curva de melhor ajuste. O modelo de Yoon-Nelson apresentou valores superestimados para o tempo necessário para atingir 50% da saturação (τ) enquanto a capacidade adsortiva (q_{YN}) é subestimada em relação aos resultados experimentais refletindo em um R^2 inferior a 0,9.

O modelo de Clark mostrou valores de R^2 entre 0,741 e 0,864, e ajuste visual menos preciso em comparação aos dados experimentais. O modelo de Yan et al. demonstrou um bom ajuste, com R^2 superior a 0,9 e indicando grande semelhança no comportamento da capacidade adsortiva. Por fim, o modelo DualSD apresentou resultados muito próximos para a capacidade adsortiva, especialmente no estudo da vazão. O aumento da concentração resultou em valores menos precisos, entretanto, o comportamento observado foi semelhante ao experimental obtendo o valor máximo de q_e para a maior concentração. Ademais, os valores de R^2 , indicaram que as curvas se aproximaram das experimentais, sendo superiores a 0,9. A análise pelo parâmetro AICc indicou que tanto o modelo DualSD quanto o modelo de dose-resposta modificado apresentaram os melhores ajustes com os menores valores observados, além de apresentarem R^2 próximos de 1. Especificamente, o modelo desenvolvido por de Andrade e colaboradores alcançou o ajuste mais preciso sob as condições mais eficientes, isto é, para a menor vazão e concentração consideradas, como indicado pelo coeficiente de rendimento próximo a 1 e pelo menor valor de AICc obtido. De acordo com esse ajuste, pode-se indicar que nos nanotubos existem dois tipos de sítios de adsorção com comportamentos cinéticos distintos atribuídos a condições texturais e/ou químicas (DE ANDRADE et al., 2020).

Ademais, as curvas apresentaram valores de C/C_0 superestimados para tempos superiores a 500 minutos. Isso ocorre porque os modelos assumem que o leito está saturado quando a concentração de saída atinge 95% da concentração inicialmente introduzida, o que, especialmente em vazões mais baixas, não foi possível atingir experimentalmente. Por isso, neste estudo, o ponto de exaustão foi considerado em 90% da concentração inicial. Além disso, o tempo prolongado necessário para atingir a completa saturação do leito também pode ter colaborado para maiores erros associados aos modelos.

4. CONCLUSÕES

A pesquisa investigou a adsorção do diclofenaco de sódio em um leito fixo utilizando nanotubos de carbono funcionalizados. Os resultados revelaram que as condições com menor vazão ($0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e menor concentração do diclofenaco ($0,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) foram as mais eficazes. Nestas condições, o tempo de ruptura foi prolongado, permitindo que a solução permanecesse mais tempo em contato com o adsorvente. A análise matemática dos dados mostrou que o processo pode ser descrito por curvas assimétricas, e os modelos de Yan e colaboradores, assim como o de difusão de sítio duplo, apresentaram ajustes satisfatórios com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,9 e valores de Akaike baixos. Além disso, o modelo DualSD foi o que proporcionou o melhor ajuste para as condições mais eficazes do processo, caracterizadas pela menor vazão e concentração.

Em suma, os resultados indicam que o sistema de adsorção dinâmica utilizando nanotubos de carbono funcionalizados é eficiente para remover diclofenaco de soluções aquosas em baixas concentrações, o que é especialmente relevante dado que o composto pode estar presente em concentrações muito baixas ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) em diversos meios aquáticos.

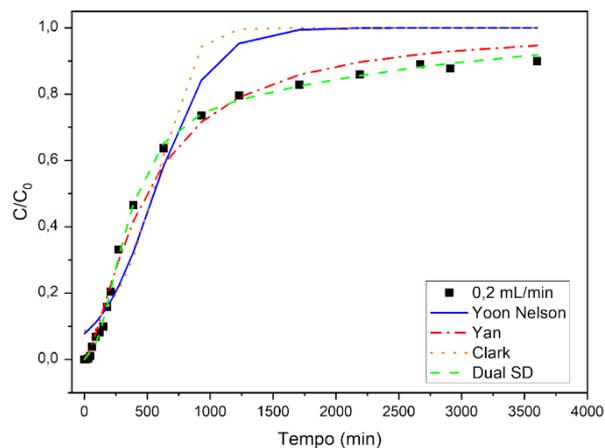


Figura 3. Curva de ruptura experimental e modelada para a condição de máxima eficiência.

Modelos	Parâmetros	
	$q_{e,\text{experimental}}$ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,308
Yoon-Nelson	K_{YN} ($\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,0045
	q_{YN} ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,222
	τ (min)	554,7
	R^2	0,883
	AICc	-85,38
Yan et al.	a_Y	1,45
	q_Y ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,197
	R^2	0,984
Clark	AICc	-130,09
	A	1004,8
	r (mg^{-1})	0,0093
	R^2	0,857
DualSD	AICc	-79,87
	D_a	0,009375
	α	0,242
	$K_{S,1}$	0,00572
	$K_{S,2}$	$4,24 \times 10^{-4}$
	$q_{e,\text{pred}}$ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,334
	R^2	0,998
AICc	-165,76	

Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos matemáticos à curva de ruptura nas condições de maior eficiência ($Q = 0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $C_0 = 0,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

REFERÊNCIAS

- CALIMAN, F. A.; GAVRILESCU, M. Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment - A Review. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 37, n. 4-5, p. 277–303, abr. 2009.
- CLARK, R. M. Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. **Environmental Science & Technology**, v. 21, n. 6, p. 573–580, jun. 1987.
- COSTA, H. P. S. et al. Adsorption of diclofenac and losartan using multi-walled carbon nanotubes functionalized with iron nanoparticles via the green route: Equilibrium, thermodynamics, and machine learning studies. **Journal of water process engineering**, v. 58, p. 104923–104923, 1 fev. 2024a.
- COSTA, H. P. S. et al. Green synthesis of carbon nanotubes functionalized with iron nanoparticles and coffee husk biomass for efficient removal of losartan and diclofenac: Adsorption kinetics and ANN modeling studies. **Environmental Research**, v. 251, p. 118733–118733, 1 jun. 2024b.
- DE ANDRADE, J. R. et al. Comparative adsorption of diclofenac sodium and losartan potassium in organophilic clay-packed fixed-bed: X-ray photoelectron spectroscopy characterization, experimental tests and theoretical study on DFT-based chemical descriptors. **Journal of Molecular Liquids**, v. 312, p. 113427, ago. 2020.
- DIEL, J. C. et al. Carbon nanotubes impregnated with metallic nanoparticles and their application as an adsorbent for the glyphosate removal in an aqueous matrix. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105178, abr. 2021.
- DUARTE, E. D. V. et al. Adsorption of pharmaceutical products from aqueous solutions on functionalized carbon nanotubes by conventional and green methods: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 372, p. 133743–133743, 1 out. 2022.
- FOUST, S. A. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.
- GEANKOPLIS, C.J. **Transport processes and unit operations**. New Jersey: Prentice–Hall International, 1993.
- INDU; SHARMA, M.; KASHYAP KUMAR DUBEY. Leaking of antibiotics in the aquatic environment. **Elsevier eBooks**, p. 47–67, 1 jan. 2022.
- LEHMAN, J. H. et al. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 49, n. 8, p. 2581–2602, jul. 2011.
- NAWAZ, T.; SENGUPTA, S. Contaminants of Emerging Concern: Occurrence, Fate, and Remediation. **Advances in Water Purification Techniques**, p. 67–114, 2019.
- PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, v. 9, n. 3, 16 mar. 2019.
- PRASETYA, N. et al. Metal-organic frameworks for the adsorptive removal of pharmaceutically active compounds (PhACs): Comparison to activated carbon. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 475, p. 214877, 15 jan. 2023.
- RAMESH, C.; HARIPRASAD, M.; RAGUNATHAN, V. Effect of *Arachis hypogaea* L. Leaf Extract on Barfoeds Solution; Green Synthesis of Cu₂O Nanoparticles and its Antibacterial Effect. **Current Nanoscience**, v. 7, n. 6, p. 995–999, 1 dez. 2011.
- SAJID, M. et al. Carbon nanotubes-based adsorbents: Properties, functionalization, interaction mechanisms, and applications in water purification. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102815, jun. 2022.
- SILVA, T. L. DA et al. Overview of non-steroidal anti-inflammatory drugs degradation by advanced oxidation processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 346, p. 131226, 20 abr. 2022.
- SPAOLONZI, M. P. et al. Green-functionalized carbon nanotubes as adsorbents for the removal of emerging contaminants from aqueous media. **Journal of Cleaner Production**, v. 373, p. 133961–133961, 1 nov. 2022.
- WANG, T. et al. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 83, p. 413–419, nov. 2014.
- YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science & Technology**, v. 19, n. 1, p. 25–43, 7 fev. 2001.
- YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, n. 8, p. 509–516, 4 ago. 1984.