

ADSORÇÃO DE FUROSEMIDA UTILZANDO NANOTUBOS DE CARBONO MAGNÉTICOS: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Theodoro da Rosa Salles^{1,2}, Franciele da Silva Bruckmann^{2,3}, Enzo Cassol Vicensi², Inez Antonia Barbieri², Franciane Batista Nunes², Guilherme Oliveira Vargas², Sergio Roberto Mortari², Cristiano Rodrigo Bohn Rhoden^{2*}

RESUMO

Poluentes emergentes são substâncias, químicas ou biológicas, que não são consideradas contaminantes tradicionais. Dentre eles, destacam-se principalmente fármacos e aditivos de gasolina, que são os mais encontrados no meio ambiente atualmente. A adsorção é uma técnica que demonstra-se eficiente na remoção desta classe de contaminantes. A utilização de nanomateriais magnéticos é uma excelente alternativa como adsorventes, uma vez que eles apresentam propriedades únicas que aumentam a eficiência do processo e reduzem o custo de operação. Este trabalho teve como objetivo avaliar as isotermas de adsorção de furosemida empregando nanotubos de carbono magnéticos com diferentes proporções de magnetita incorporada. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Sips. Os resultados demonstram que a medida que quantidade de ferro aumenta, maior é a capacidade de remoção dos nanomateriais magnéticos.

Palavras-chave: Remediação ambiental; Nanoadsorventes; Magnetita.

Eixo Temático: Tecnologia, Inovação e Desenvolvimento Sustentável (TIDS).

1. INTRODUÇÃO

Diversas substâncias químicas e biológicas, como produtos farmacêuticos e aditivos de gasolina, não são tradicionalmente consideradas contaminantes aquáticos. Entretanto, a presença deles no meio ambiente e em estações de tratamento de água, é um fator preocupante, uma vez que estes estão associados a doenças respiratórias e vasculares (MALETIC *et al.*, 2019).

Os métodos convencionais de tratamento de água empregados atualmente,

¹ Autor/Apresentador – Acadêmico do curso de Engenharia Química, Universidade Franciscana – UFN, theodoro.rsalles@gmail.com

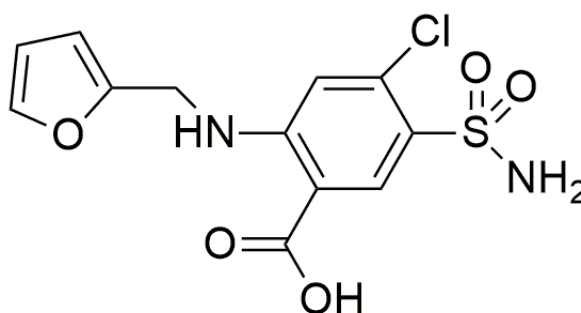
² Laboratório de Materiais Magnéticos Nanoestruturados – LaMMaN, Universidade Franciscana – UFN, francielebruckmann2@gmail.com, enzocassoleq@gmail.com, barbierinez@gmail.com, batistanunesfranciane@gmail.com, guilhermevargas2727@gmail.com, mortari@ufn.edu.br, cristianorbr@gmail.com.

³ Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria – UFSM.

muitas vezes não conseguem remover estes contaminantes, e em alguns casos acabam gerando resíduos que necessitam serem tratados, elevando o custo operacional da planta de tratamento (MOREIRA *et al.*, 2019). Assim, estes poluentes emergentes (EPs), podem causar um impacto socioambiental, comprometendo o ecossistema, cultivo de plantas e culturas agrícolas, bem como a saúde humana (DA ROSA SALLES *et al.*, 2022).

A furosemida (FUR), Figura 1, é um medicamento muito utilizado para combater hipertensão. Em contrapartida, este fármaco foi detectado no meio ambiente (LAURENCÉ *et al.* 2014). Devido suas características, bioacumulação e estrutura química complexa, ela é considerada um poluente de difícil remoção e ecotóxica, podendo impactar a biota aquática (DIRANY *et al.*, 2012).

Figura 1 – Estrutura química da furosemida.



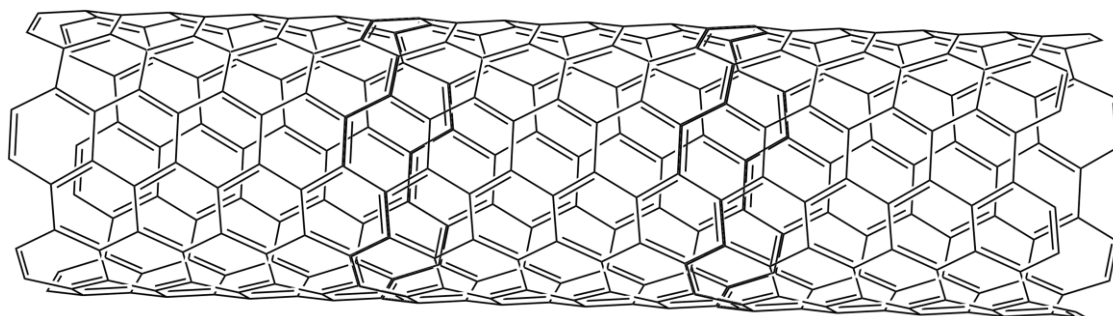
Fonte: Construção do autor.

A adsorção é uma operação unitária, relacionada com a captura de uma molécula que deseja-se retirar de um ambiente aquático (adorbato/poluente), utilizando a superfície de um sólido (adsorvente) (RHODEN *et al.*, 2021). O baixo custo desta técnica e sua elevada eficiência, torna ela uma excelente alternativa para remoção de poluentes aquáticos (DA SILVA BRUCKMANN *et al.*, 2022). A nanotecnologia surge com um conjunto de técnicas em nível atômico e molecular impulsionando a criação de novos nanomateriais, com diferentes propriedades, que podem ser usados como adsorventes, chamados nanoadsorventes (BRUCKMANN *et al.*, 2022).

Os nanomateriais de carbono, nanotubos de carbono (CNTs) (Figura 2), têm sido amplamente utilizados para remoção dos mais diversos poluentes aquáticos,

como fármacos e metais pesados (RAI; AMETA; AMETA, 2020). Além disso, estes podem ser combinados com nanopartículas magnéticas (MNPs), que conferem a eles novas propriedades, possibilitando sua reutilização na remediação ambiental, diminuindo o custo do processo (RHODEN *et al.*, 2021).

Figura 2 – Estrutura dos CNTs.



Fonte: Construção do autor.

O presente trabalho tem como objetivo, avaliar o equilíbrio de adsorção, utilizando nanotubos de carbono magnéticos (CNT-Fe₃O₄) com diferentes proporções de magnetita incorporada.

2. METODOLOGIA

2.1 Equilíbrio de Adsorção

O estudo de equilíbrio de adsorção foi realizado por meio das Isotermas de adsorção, com os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foram utilizados para descrever as interações entre o adsorbato e o adsorvente. As condições experimentais utilizadas foram: 50 mg L⁻¹ de concentração inicial de furosemda, 50 mg de adsorvente, pH 2.0 e temperatura ambiente.

A isoterma de Langmuir é um modelo teórico para a adsorção em monocamadas, representando assim a adsorção química em diferentes sítios superficiais com equidade de energia. Assim, cada sítio adsorve uma única molécula e entre as moléculas adsorvidas não existe nenhuma força de interação. A equação de Langmuir é representada pela equação (1) (PRIYANTHA.; LIM.; KH, 2013):

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

Onde: q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio químico ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); q_m é a quantidade máxima adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_L é a constante de equilíbrio de adsorção ou então constante de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); C_e é a concentração do adsorvato na solução no equilíbrio químico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

A isoterma de Freundlich, propõe que a energia de adsorção tem um decréscimo logarítmico à medida que o adsorvato preenche a superfície do adsorvente, admitindo-se uma adsorção de maneira heterogênea, descrita pela equação (2) (PRIYANTHA.; LIM.; KH, 2013):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio químico ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_F é a constante de equilíbrio de adsorção ou então constante de Freundlich ($(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}) (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$) e $1/n$ é o fator de heterogeneidade; C_e é a concentração do adsorvato na solução no equilíbrio químico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

O modelo de Sips, equação (3), é considerado é considerado uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo chamado também de modelo Langmuir-Freundlich.

$$q_e = \frac{q_s (K_s * C_e)^{m_s}}{1 + (K_s * C_e)^{m_s}} \quad (3)$$

Onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio químico ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_s é a constante de equilíbrio de adsorção ou então constante de Sips ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) e m_s é o fator de heterogeneidade; C_e é a concentração do adsorvato na solução no equilíbrio químico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Para verificar o melhor ajuste para os dados experimentais, funções de erro foram utilizadas, as quais tem por objetivo avaliar os parametros de adsorção. As funções utilizadas foram: ARE, SSE e R^2_{adjust} , equações, 4, 5 e 6, respectivamente.

$$SSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,pred})^2 \quad (4)$$

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{e,exp} - q_{e,pred}}{q_{e,exp}} \right| \quad (5)$$

$$R^2_{adj} = 1 - \left[\frac{(1 - R^2)(n - 1)}{n - k - 1} \right] \quad (6)$$

Onde $q_{e,exp}$ e $q_{e,pred}$ são as quantidades adsorvidas obtidas pelos dados experimentais e pelo modelo de adsorção, respectivamente; n é a quantidade de dados; k é o número de parâmetros do modelo utilizado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips estão representados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de adsorção obtidos com diferentes modelos de isotermas.

Isotherm model							
Langmuir	q_{\max} (mg g ⁻¹)	K_L (L g ⁻¹)	R^2	$R^2_{(adj)}$	ARE	SSE	
CNT	83.17	0.281	0.985	0.981	3.05	5.95	
CNT·Fe ₃ O ₄ 1:1	85.32	0.257	0.986	0.982	6.02	2.73	
CNT·Fe ₃ O ₄ 1:5	84.20	0.284	0.983	0.979	28.21	18.74	
CNT·Fe ₃ O ₄ 1:10	89.16	0.411	0.987	0.984	8.10	3.01	
Freundlich	n	K_F ((mg g ⁻¹) (L ⁻¹) ^{-1/n})	R^2	$R^2_{(adj)}$	ARE	SSE	
CNT	8.86	49.71	0.979	0.974	3.66	8.32	
CNT·Fe ₃ O ₄ 1:1	7.97	48.36	0.978	0.973	3.43	8.91	
CNT·Fe ₃ O ₄ 1:5	14.18	60.03	0.988	0.985	2.56	5.21	
CNT·Fe ₃ O ₄ 1:10	10.68	59.05	0.973	0.966	4.03	13.25	
Sips	q_s (mg g ⁻¹)	K_s (L mg ⁻¹)	m_s	R^2	$R^2_{(adj)}$	ARE	SSE
CNT	75.52	0.108	4.355	0.996	0.995	1.36	1.55
CNT·Fe ₃ O ₄ 1:1	77.65	0.127	3.033	0.993	0.991	2.67	1.85
CNT·Fe ₃ O ₄ 1:5	78.17	0.129	4.584	0.998	0.998	0.79	0.55
CNT·Fe ₃ O ₄ 1:10	83.05	0.184	2.896	0.993	0.991	2.08	3.61

A partir dos resultados, é possível observar que o melhor ajuste para os dados experimentais foi obtido pelo modelo de Sips, apresentando valores baixos para as funções de erro e valores próximos de 1 para o coeficiente de correlação (R^2) (TZABAR; BRAKE, 2016). O fator de heterogeneidade $m_s < 1$, sugere que adsorção ocorre em um sistema heterogêneo, com a ocorrência de pontes de hidrogênio e empilhamento das ligações π - π entre as moléculas do adsorvente e adsorbato (BRUCKMANN *et al.*, 2022).

Os valores de q_s e K_s demonstram que à medida que a quantidade de magnetita incorporada aos nanomateriais de carbono aumenta, maior é a interação entre as moléculas de furosemida e os sítios ativos dos nanoadsorventes, aumentando a capacidade de adsorção dos nanocompósitos magnéticos (NUNES *et al.*, 2022).

4. CONCLUSÃO

Os nanocompósito magnéticos apresentaram uma excelente capacidade de remoção de furosemida de soluções aquosas. O CNT-Fe₃O₄ 1:10 apresentou a maior capacidade de adsorção (83.05 mg g⁻¹), demonstrando que a medida que a quantidade de ferro incorpora nos nanomateriais, maior a capacidade. O modelo de Sips apresentou o melhor ajuste para os dados experimentais, com o fator de heterogeneidade maior que 1, é possível inferir que a adsorção ocorre em um sistema heterogêneo, com a ocorrência de empilhamento as ligações π - π e pontes de hidrogênio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UFN, FAPERGS, CNPq e CAPES pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

BRUCKMANN, F. S. *et al.* Influence of magnetite incorporation into chitosan on the adsorption of the methotrexate and in vitro cytotoxicity. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-22, 2022.

DA ROSA SALLES, T. *et al.* Magnetic nanocrystalline cellulose: azithromycin adsorption and in vitro biological activity against melanoma cells. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, n. 7, p. 2695-2713, 2022.

DA SILVA BRUCKMANN, F. *et al.* A DFT theoretical and experimental study about tetracycline adsorption onto magnetic graphene oxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 353, p. 118837, 2022.

DIRANY, A. *et al.* Electrochemical treatment of the antibiotic sulfachloropyridazine: kinetics, reaction pathways, and toxicity evolution. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 7, p. 4074-4082, 2012.

LAURENCÉ, C. *et al.* Anticipating the fate and impact of organic environmental contaminants: a new approach applied to the pharmaceutical furosemide. **Chemosphere**, v. 113, p. 193-199, 2014.

MALETIĆ, S. P. *et al.* State of the art and future challenges for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: sources, fate, bioavailability and remediation techniques. **Journal of hazardous materials**, v. 365, p. 467-482, 2019.

MOREIRA, A. C. O, *et al.* Desenvolvimento de um protocolo de remoção de metais pesados acoplado a uma estação de tratamento. **XXIII Simpósio de Ensino, Pesquisa e Extensão – SEPE**, 2019, Santa Maria/RS.

TZABAR, N.; BRAKE, H. J. M. Adsorption isotherms and Sips models of nitrogen, methane, ethane, and propane on commercial activated carbons and polyvinylidene chloride. **Adsorption**, v. 22, n. 7, p. 901-914, 2016.

NUNES, F. B. *et al.* Study of phenobarbital removal from the aqueous solutions employing magnetite-functionalized chitosan. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-14, 2022.

PRIYANTHA, N.; LIM, L. BL; KH, M. Dragon Fruit Skin as a Potential Low-Cost Biosorbent for the Removal of Manganese(II) Ions. **Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation**, v. 8, n. 3, p. 179-188, 2013.

RAI, A. K.; AMETA, A.; AMETA, S. C. Kinetics and Isotherm Study of Removal of Hydrochlorothiazide (HCTZ) from Wastewater via Adsorption on Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTS). **J. Indian Water Works Assoc**, v. 2, p. 130-135, 2020.

RHODEN, C. R. B. *et al.* Study from the influence of magnetite onto removal of hydrochlorothiazide from aqueous solutions applying magnetic graphene oxide. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102262, 2021.