



Adsorção de Diclofenaco em Bentonita modificado com Surfactantes: Estudo cinético.

WERNECK G.O.¹, BELLIDO J.D.A.¹, SANTOS E.P.C.C.², MELGAR L.Z.

¹Universidade de São João Del-Rei, Departamento de Engenharia Química

² Universidade de São João Del-Rei, Departamento de Tecnologia em Engenharia de Civil, computação e humanidades
e-mail para contato: lisbethzm@ufsja.edu.br

RESUMO – Foram realizados ensaios para avaliar a eficiência na remoção do diclofenaco de sódio em diferentes concentrações (25, 50 e 75 mg/L) de adsorventes. Foi obtido uma remoção de 93,33% para todas as concentrações estudadas, com tempo de equilíbrio aproximadamente de 50 min para ambos os compósitos bentonita/BAC e bentonita/CTAB. No estudo cinético de adsorção foi obtido um melhor ajuste com o modelo pseudo-primeira ordem para bentonita/BAC e pseudo-segunda ordem para bentonita/CTAB.

1. INTRODUÇÃO

Os produtos farmacêuticos são desenvolvidos para cura e tratamento de doenças, a fim de melhorar a saúde e aumentar a expectativa de vida das pessoas. No entanto, seu uso e descarte inadequado favorecem sua introdução, e de seus metabólitos, no ambiente aquático. Alguns desses fármacos e seus metabólitos não são completamente removidos nos sistemas de tratamento de águas residuárias e podem persistir tempo suficiente para atingir os sistemas de água de abastecimento. A exposição humana pode ocorrer através do consumo de água e de organismos aquáticos contendo resíduos desses medicamentos (CUNNINGHAM et al., 2009)

O diclofenaco de sódio é um fármaco do tipo anti-inflamatórios mais utilizados para alívio de dor e inflamação. Algumas pesquisas afirmam que existe de forma significativa percentuais elevados de fármacos em águas residuárias e em mananciais de abastecimento público, grande parte deles é constituída por anti-inflamatórios, devido a sua difícil degradação e difícil remoção pelos métodos empregados em estações de tratamento. Por não precisar de prescrição médica esse tipo de medicamento é extensivamente utilizado, havendo uma estimativa anual de consumo de centenas de toneladas em países desenvolvidos (HIEW et al., 2018).

O crescente interesse na determinação e estudo de remoção desses contaminantes no ambiente é devido ao fato de que não estão inseridos na legislação que regulamenta a qualidade da água e, portanto, podem ser candidatos a futuras legislações, dependendo dos estudos sobre suas concentrações em ambientes aquáticos e de seus potenciais efeitos ao seres vivos (PINÊ A. P. J.H *et al.*, 2017).

As argilas organofílicas apesar de estarem ganhando maior espaço agora entre os materiais adsorventes, já se comprovou seu grande potencial de adsorção, além de possuir grande valor para uma série de aplicações industriais, esse interesse é por conter moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. A intercalação de espécies orgânicas em esmectitas é um modo de se construir conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas únicas (DE ALMEIDA *et al.*, 2018). Dependendo da densidade de carga da argila e do íon surfactante, diferentes arranjos podem ser obtidos na estrutura da argila organofílica.

O objetivo deste trabalho é avaliar a adsorção de diclofenaco em argila bentonita sódica modificado com surfactantes brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) e Cloreto benzalcônico (BAC) para uma possível alternativa de aplicação do compósito bentonita-surfactante na adsorção de fármacos em solução aquosa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A argila utilizada para a síntese do compósito bentonita-surfactante foi bentonita de procedência em Bento plus-gel, proveniente da cidade de Bento Norte – RJ. Os Surfactantes usados foram o catiônico Brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB) e o Cloreto benzalcônico (BAC). As estruturas químicas desses compostos estão representadas na Figura 1 e 2.

Figura 1. Brometo de
Cetil trimetil amônio (CTAB)

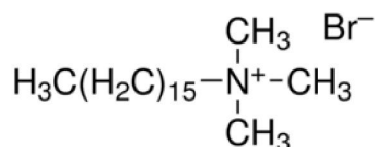
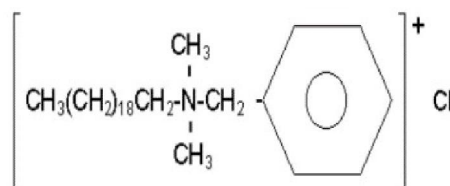


Figura 2. Cloreto benzalcônico (BAC)





2.1 PREPARAÇÃO DA ARGILA ORGANOFÍLICA

O material foi inicialmente seco por 3 horas a 60°C em Estufa Sterilifer, modelo SX, triturado e peneirado para a obtenção do diâmetro médio na malha 200 mesh.

A argila *in natura*, previamente triturada e peneirada, foi submetida ao processo de organofilização. Neste procedimento é preparada uma suspensão de argila em água destilada. Logo após, é adicionada a suspensão o surfactante. A suspensão foi mantida em agitação e a uma temperatura de aproximadamente 70°C. Posteriormente, a suspensão foi filtrada a vácuo, e estocada em uma estufa por 48 horas em uma temperatura de 60°C, após esse tempo, foi realizado novamente a padronização da argila em 200 mesh.

2.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE DICLOFENACO NO COMPÓSITO BENTONITA-SURFACTANTE

Para estudar o efeito da concentração inicial, foi adicionado 100 mg/L bentonita/CTAB e bentonita/BAC a um conjunto de Erlenmeyer contendo 150 mL de solução do diclofenaco de sódio. Foi mantida agitação em 240 rpm em um agitador múltiplo. O tempo de contato estabelecido foi de 180 min e a concentração inicial do corante variou entre 40-80 mg/L. Aliquotas de cada Erlenmeyer foram retiradas a cada intervalo de tempo e centrifugadas (Centrífuga Refrigerada SOLAB, modelo SI 701) a 2500 rpm por 10 minutos, para separar o adsorvente do adsorvato. As absorbâncias foram medidas utilizando um espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda de 274 nm empregando-se uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. A capacidade adsortiva no equilíbrio pode ser calculada pela Equação 1:

$$qe = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad \text{equação (1)}$$

Onde:

q_e = capacidade adsortiva no equilíbrio (mg/g)

C_0 = concentrações iniciais (mg/L)

C_e = concentrações do adsorvato no equilíbrio na fase aquosa (mg/L)

V = volume de solução (L)

m = massa de adsorvente (g).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3 e 4 representam variações da massa adsorvida do fármaco por grama de adsorvente em função do tempo, nota-se também que o tempo de equilíbrio foi inferior a uma hora. O estudo foi realizado à temperatura ambiente e em diferentes concentrações de diclofenaco de sódio. Pode-se observar que houve uma considerável remoção do adsorvato, tendo quase total remoção para ambas as argilas sintetizadas. Na Tabela 1 foi listado outros adsorventes para remoção de diclofenaco, relatados na literatura.

Tabela1. Capacidade de adsorção de diclofenaco sódico usando outros adsorventes.

Adsorvente	q_m (mg.L ⁻¹)	Referência
Organoargila Spectrogel® tipo C (preparado com dialquil dimetilamônio).	42,3	MAIA G. S. <i>et al.</i> , 2019
Montmorilonita preparada com hexadeciltrimetilamônio	54,4	DE OLIVEIRA T. <i>et al.</i> , 2017

Os compósitos, bentonita/BAC e bentonita/CTAB ambas possuem caráter catiônico, obtendo uma maior atração pelas moléculas do adsorvato que tem caráter aniônico por possuírem cargas iônicas distintas.

Figura 3 – Adsorção de diclofenaco em bentonita/BAC com diferentes concentrações

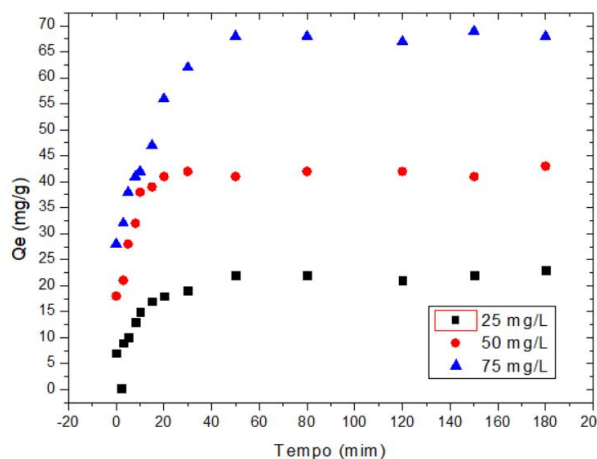


Tabela 2. Parâmetros do modelo cinético Pseudo-primeira ordem aplicados a dados experimentais de adsorção de diclofenaco sódico em bentonita/ BAC.

Concentração (mg.L ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _e
25	0,0626	0,9765	23,2
50	0,0962	0,9768	42,6
75	0,0764	0,9909	69,5

Tabela 3. Parâmetros do modelo cinético Pseudo-segunda ordem aplicados a dados experimentais de adsorção de diclofenaco sódico em bentonita/ BAC.

Concentração (mg.L ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _e
25	0,0020	0,9744	23,2
50	0,0032	0,9676	42,6
75	0,0002	0,9928	69,5

Figura 4 – Adsorção de diclofenaco em bentonita/CTAB com diferentes concentrações

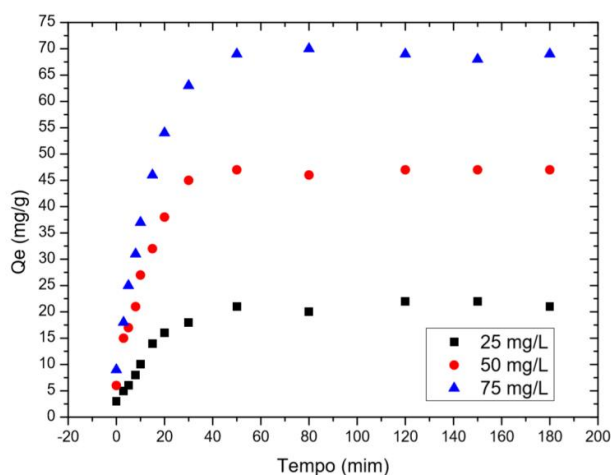


Tabela 4. Parâmetros do modelo cinético Pseudo-primeira ordem aplicados a dados experimentais de adsorção de diclofenaco sódico em bentonita/CTAB.

Concentração (mg.L ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _e
25	0,0999	0,9346	22,9
50	0,1991	0,9573	47,2
75	0,0212	0,9788	72,1



Tabela 5. Parâmetros do modelo cinético Pseudo-segunda ordem aplicados a dados experimentais de adsorção de diclofenaco sódico em bentonita/CTAB.

Concentração (mg.L ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _e
25	0,0078	0,9907	22,9
50	0,0096	0,9789	47,2
75	0,0033	0,9885	72,1

5. CONCLUSÃO

A capacidade de adsorção da argila se mostrou eficaz perante as concentrações utilizadas e notou-se também que o tempo de equilíbrio foi inferior a uma hora. Foram ajustados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem não linear. O adsorvente bentonita/BAC ajustou melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem e do adsorvente de bentonita/CTAB foi em pseudo-segunda ordem.

6. REFERÊNCIAS

CUNNINGHAM, V.L.; BINKS, S.P.; OLSON, M.J. Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 53, p. 39-45, 2009.

DE ALMEIDA, F. Compatibilization effect of organophilic clays in PA6/PP polymer blend. *Procedia Manufacturing*, v. 17, p. 1154-1161, 2018.

DE OLIVEIRA T., R. GUÉGAN, T. THIEBAULT, C.L. MILBEAU, F. MULLER, V. TEIXEIRA, M. GIOVANELA, M. BOUSSAFIR, Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions, *J. Hazard. Mater.*, 323, Part A, 558–566, 2017.

GABRIELLA S. MAIA, JÚLIA R. DE ANDRADE, MEURIS G.C. DA SILVA, MELISSA G.A. VIEIRA Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Powder Technology* 345, 140–150, 2019.

HIEW, B.Y.Z. LEE L.Y., LEE X.J., GAN S., Adsorptive removal of diclofenac by graphene oxide: Optimization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 98, p. 150-162, 2018.

PINÊ A. P. J.H., ISIQUE W.D., TORRES N.H., MACHADO A.P., CARVALHO S.L., FILHO W.V.V., FERREIRA L.F.R. Ocorrência de diclofenaco e naproxeno em água superficial no município de Três Lagoas (MS) e a influência da temperatura da água na detecção desses anti-inflamatórios. *Eng Sanit Ambient* , v.22 n.3, 429-435, 2017.