

Utilização de hidróxidos duplos lamelares para a remoção do contaminante emergente diclofenaco**Use of layered double hydroxides for the removal of the emerging pollutant diclofenac**

Recebimento dos originais: 10/02/2019

Aceitação para publicação: 21/03/2019

Ingrid da Silva Pacheco

Engenheira ambiental pela Universidade Federal de Uberlândia

Instituição: Universidade Federal de Uberlândia

Endereço: Rodovia BR050 KM78 - Campus Glória

Uberlândia - CEP: 38410-337 - Brasil

E-mail: ingridspache@gmail.com

Fábio Augusto do Amaral

Doutor em Ciências pela Universidade Federal de São Carlos

Instituição: Universidade Federal de Uberlândia

Endereço: Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica

Uberlândia - MG - CEP 38400-902 - Brasil

E-mail: fabioamaral@yahoo.com.br

Sheila Cristina Canobre

Doutor em Ciências pela Universidade Federal de São Carlos

Instituição: Universidade Federal de Uberlândia

Endereço: Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica

Uberlândia - MG - CEP 38400-902 - Brasil

E-mail: sheila.canobre@ufu.br

RESUMO

Métodos alternativos para a remoção de micropoluentes, por meio do processo de adsorção vêm sendo intensamente estudados nos últimos anos. No contexto de contaminantes em corpos hídricos, nota-se o aumento do monitoramento de fármacos residuais, devido ao fato de muitas dessas substâncias serem frequentemente encontradas em águas superficiais e efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$, gerando preocupações relacionadas a questões de saúde pública e equilíbrio ecológico dos ecossistemas. Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) apresentam facilidade de obtenção associada ao baixo custo relativo a diversos outros materiais, elevada área superficial e estabilidade em diversos meios, sendo promissores na aplicação como adsorventes de poluentes em meio aquoso. Nesse trabalho realizou-se a síntese de dois sistemas, sendo HDL[Co-Al-NO₃] e HDL[Co-Al-Cl] pelo método da co-precipitação a pH constante $8,0 \pm 0,5$, o material obtido foi caracterizado estruturalmente e morfológicamente. Os estudos cinéticos de adsorção avaliando o tempo de contato do Diclofenaco (DCF) com os HDL, demonstraram melhor eficiência de remoção com a utilização do HDL[Co-Al-NO₃], o qual apresentou $96,16 \text{ mg g}^{-1}$ de remoção em 180 min, temperatura ambiente ($24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$), pH da solução em $7 \pm 0,5$

e concentração de DCF a 100 mg L^{-1} . Já o HDL[Co-Al-Cl] demonstrou remoção de $30,64 \text{ mg g}^{-1}$ nas mesmas condições experimentais citadas.

Palavras-chave: HDL, fármaco, diclofenaco, cinética de adsorção.

ABSTRACT

Alternative methods for the removal of micropollutants through the adsorption process have been intensively studied in recent years. In the context of contaminants in water bodies, there is an increase in the monitoring of residual drugs, due to the fact that many of these substances are frequently found in surface waters and effluents from Sewage Treatment Plants (ETEs) in concentrations in the $\mu\text{g L}^{-1}$ range, generating concerns related to public health issues and the ecological balance of ecosystems. Lamellar Double Hydroxides (HDL) are easy to obtain associated to the low cost relative to several other materials, high surface area and stability in several media, being promising in the application as adsorbents of pollutants in aqueous medium. In this work, two systems were synthesized: HDL [Co-Al-NO₃] and HDL [Co-Al-Cl] by co-precipitation method at constant pH 8.0 ± 0.5 , the material obtained was characterized structurally and morphologically. The adsorption kinetics studies evaluating the time of contact of Diclofenac (DCF) with the HDLs, demonstrated a better removal efficiency with the use of HDL [Co-Al-NO₃], which presented 96.16 mg g^{-1} of removal in 180 min, room temperature ($24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$), solution pH at 7 ± 0.5 and concentration of DCF at 100 mg L^{-1} . Meanwhile HDL [Co-Al-Cl] showed removal of 30.64 mg g^{-1} in the same experimental conditions.

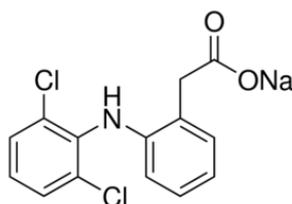
Key words: HDL, drug, diclofenac, adsorption kinetics.

1 INTRODUÇÃO

Os Hidróxido Duplos Lamelares (HDL) se destacam por ser uma classe de argila aniônica que pode ser obtida sinteticamente em laboratório ou naturalmente, podendo apresentar aplicações tecnológicas e ambientais, de acordo com suas propriedades, como: composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas. Entre as aplicações destaca-se o uso como adsorvente de pesticidas, metais pesados, corantes e fármacos (KUTHATI *et al.*, 2015; ZUMBAIR *et al.*, 2017).

Dentro do contexto de contaminantes emergentes, fármacos como o Diclofenaco (DCF), por não necessitarem de receita médica para aquisição, possuem elevado uso pela população mundial, estando no grupo de medicamentos mais encontrados em ambientes aquáticos, como águas superficiais, esgotos brutos e efluentes de ETEs (MELO *et al.*, 2009). O DCF, é proveniente do ácido acético, apresenta fórmulamolecular $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ e fórmula estrutural representada na Figura 1, massa molar de $296,15 \text{ g mol}^{-1}$ e solubilidade em água a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de $23,70 \text{ g L}^{-1}$ (MONTAGNER E JARDIM, 2011; ZIYLAN E INCE, 2011).

Figura 1 -Representação estrutural da molécula de DCF.



Fonte: Adaptado de Sigma Aldrich (2017).

Portanto, nesse trabalho objetivou-se realizar o estudo da remoção do Diclofenaco de sódio, um anti-inflamatório não esteroide altamente utilizado para alívio de dor e inflamação, principalmente para casos de osteoartrites, tendinites e dor pós-operatória. Sendo assim, os HDL de sistema [Co-Al-NO₃] e [Co-Al-Cl] foram sintetizados e submetidos a estudos cinéticos de adsorção com o fármaco.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O hidróxido duplo lamelar Co-Al-Cl foi sintetizado pelo método da Co-precipitação em pH constante e igual a $8 \pm 0,5$. Utilizou-se 250 mL de uma solução contendo CoCl₂.6H₂O e AlCl₃.6H₂O, nas concentrações de 1,0 mol L⁻¹ e 0,5 mol L⁻¹, respectivamente. Foi adicionado uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹. O sistema foi colocado em agitação constante à temperatura ambiente de 24 ± 1 °C. O material foi filtrado a vácuo e seco em estufa à uma temperatura de 60 a 80 °C. Seguiu-se o mesmo procedimento para o HDL [Co-Al-NO₃].

As análises de difração de raios-X (DRX) possibilitaram a caracterização estrutural dos materiais. Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD6000 com as seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 30 mA, velocidade de varredura de 1° min⁻¹, na faixa de valores de 5 a 70°, com velocidade de passo igual a 0,02° s⁻¹. As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) foram registradas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 SuperScan, operado a 10 kV.

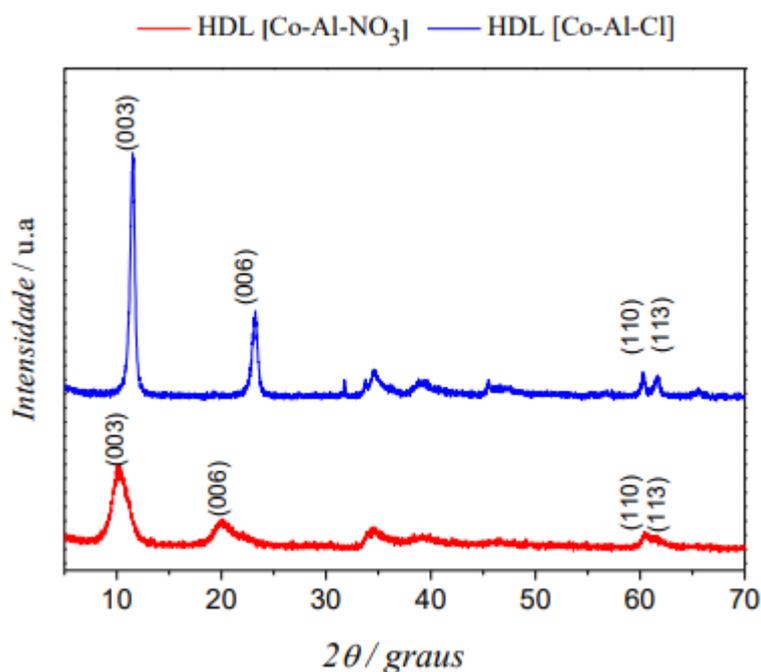
A cinética de adsorção descreve a quantidade de soluto removida de uma solução com o passar do tempo, dependendo das características físico-químicas do adsorvato, adsorvente e sistema experimental (COLPANI, 2012). A remoção de DCF por adsorção nos dois HDLs testados foi realizada em batelada variando os tempos reacionais. Uma massa de 15 mg de HDL foi colocada em contato com 15 mL de uma solução de DCF sódio com concentração fixa de 100 mg L⁻¹ e mantida em contato numa faixa de 0 a 180 min. Alíquotas da concentração final de DCF foram analisadas com o auxílio de um espectrofômetro UV-VIS (Hewlett

Packard 8453) cujo comprimento de onda máximo de absorção é de 275 nm para o poluente estudado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em relação ao DRX para os dois compostos obtido pelo método da co-precipitação a pH constante $8 \pm 0,5$. Nota-se que ambos os DRX dos HDLs estudados, independente do ânion utilizado, apresentaram picos basais de difração que caracterizam esses materiais sendo constituídos decélula unitária hexagonal com o polítipo R-3m. O difratogramade raios-x dos HDLs (Figura 2), mostram os picos característicos da estrutura típica da Hidrotalcita, apresentando os planos 003, 006, 009, 110 e 113, os quais correspondem a 2θ igual a $10,2^\circ$, $19,9^\circ$, $34,3^\circ$, $60,5^\circ$ e $61,6^\circ$, respectivamente, (RODRIGUES, 2017).

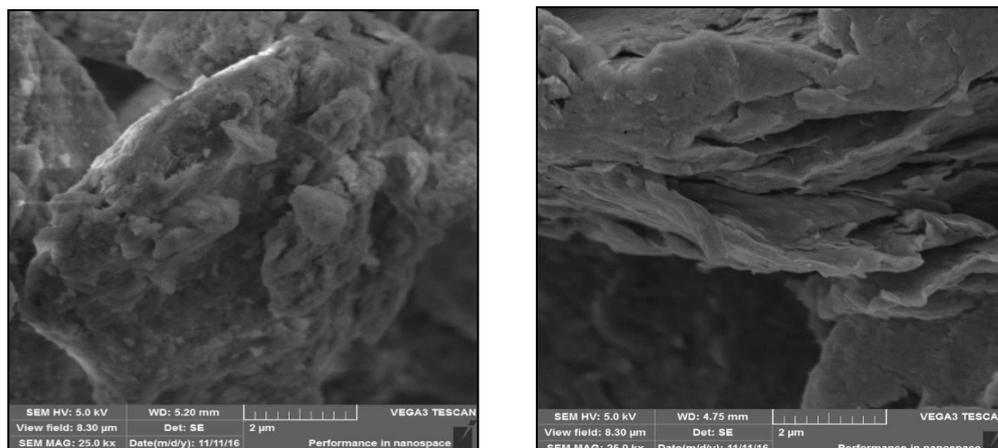
Figura 2 – DRX dos HDL [Co-Al- NO₃], [Co-Al-Cl] sintetizados pelo método da coprecipitação a pH constante $8 \pm 0,5$



Fonte: Os autores (2018).

Nas micrografias de MEV do HDL [Co-Al-Cl] notam-se partículas aglomeradas com pouca definição de placas sobrepostas, ou seja, uma morfologia heterogenia com tamanhos irregulares (Figura 3a). Já na micrografia do HDL [Co-Al- NO₃] é notável a presença de superfícies compactas do tipo placas sobrepostas, comum melhor ordenamento das lamelas quando comparada ao outro material estudado (Figura 3b).

Figura 3 - (a) Micrografia de MEV com ampliação de 25000 vezes HDL [Co-Al-Cl]; (b) Micrografia de MEV com ampliação de 25000 vezes HDL [Co-Al-NO₃].



(a)

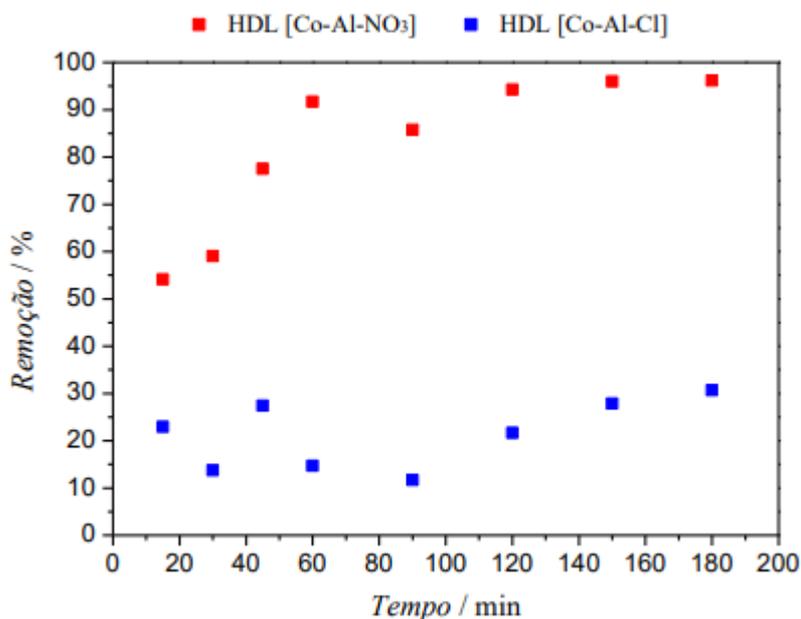
(b)

Fonte: Os autores (2018).

O efeito do tempo de agitação na adsorção do DFC pelos HDLs utilizados foi investigado (Figura 4). A remoção do DFC em solução aumentou com o tempo de contato com o HDL[Co-Al-NO₃] até atingir um equilíbrio. O tempo de equilíbrio foi alcançado em cerca de 120 min e o processo apresentou uma eficiência de remoção de 94,27%, totalizando em 94,27 mg de DCF por g de HDL[Co-Al-NO₃], no tempo de 180 min, obteve-se uma remoção de 96,16%. A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo são uma das indicações que o adsorvente é eficiente e também possibilita que o tratamento de efluentes seja mais econômico (LAZARIDIS, 2003).

Já a remoção do DCF com tempo de contato com o HDL[Co-Al-Cl] demonstrou oscilações, sugerindo uma baixa estabilidade de equilíbrio entre o adsorbente o adsorbato. A maior porcentagem de adsorção ocorreu no tempo de 180 min, com remoção de DFC de 30,64%.

Figura 4: Resultados experimentais da remoção de soluções de 15 mL de DCF com concentração de 100 mg L⁻¹ com adição de 15 mg de HDL[Co-Al-NO₃] e HDL[Co-Al-Cl] na solução para o tratamento



Fonte: Os autores (2018).

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que o HDL[Co-Al-NO₃] foi o material que apresentou maior potencial de adsorção nas condições experimentais de 180 min, com massa de 15 mg de HDL e volume de 15 mL, atingindo um valor de 96,16% de remoção (96,16 mg de DCF/ g de HDL), demonstrando-se ser promissor para a aplicação como adsorvente do DCF em meio aquoso.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento FAPEMIG (processos números: APQ- 02249-14 e APQ-03219-14), CNPq, Rede Mineira pelos auxílios financeiros e bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

COLPANI, GUSTAVO L. Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos em águas residuárias. Centro Tecnológico Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

KUTHATI, Y.; KANKALA, R. K.; LEE, C.H. Layered double hydroxide nanoparticles for biomedical applications: Current status and recent prospects. *Applied Clay Science*. v. 112/113; p. 100-116, 2015.

LAZARIDIS, N. K.; KARAPANTSIOS, T. D.; GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. *Water Research*, v. 37, p. 3023 - 3033, 2003.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of residual pharmaceuticals by advanced oxidation processes. *Química Nova*. v. 32, 2009.

MONTAGNER, C. C. R.; JARDIM, W. F. Spatial and Seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 8, p. 1452-1462, 2011.

RODRIGUES, J. C.; Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SIGMA-ALDRICH. Diclofenac sodium salt. Acesso em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d6899?lang=pt®ion=BR>>. Visto em: 14 de Abril de 2018.

ZUBAIR, M.; JARRAH, N.; MANZAR, M. S.; AL-HARTHI, M.; DAUD, M.; MU'AZU, N. D.; HALADU, S. A. Adsorption of ferriochrome black T from aqueous phase on MgAl-, CoAl and NiFe calcined layered double hydroxides: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*. v. 230, 344–352, 2017.

ZIYLAN, A.; INCE, N. H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and freshwater: Treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 15, n. 187 (1-3), p. 24-36, 2011.