Estudo da aplicação do argilomineral haloisita como adsorvente para o abatimento de poluentes ambientais

Mariana R. L. Silva1\*, Anne B. F. Câmara1, Gerliane G. Madeiro2, Luiz C. Bertolino3,Enrique Rodriguez-castellon4, Luciene S. de Carvalho1.

1Laborátorio de Tecnologias Energéticas (LABTEN), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), 59078-970, Natal, RN, Brasil \*mariana.lima.702@ufrn.edu.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O argilomineral haloisita pertencente ao grupo caulim pode ser encontrado em diversas regiões do Brasil, sendo o sul e o sudeste as regiões de maior extração deste material. Devido a sua morfologia tubular a haloisita pode ser utilizada em diversas áreas da indústria e com diferentes finalidades, onde os processos de adsorção são os mais empregados. A utilização da haloisita como material adsorvente no processo de remoção de fármacos em meio aquoso é considerado um método simples, atóxico, de baixo custo e em crescente estudo. A caracterização da haloisita natural e com tratamento ácido foram realizadas pelas técnicas de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e o método de adsorção/dessorção de N2. A capacidade de remoção do fármaco tetraciclina chegou à 92% utilizando a haloisita natural e 98% quando utilizado a haloisita tratada com ácido. O argilomineral haloisita apresentou elevada eficiência como material adsorvente para a remoção da tetraciclina em meio aquoso.

*Palavras-chave: Adsorção, Fármacos, Contaminantes, Haloisita.*

ABSTRACT - The clay mineral halloysite belonging to the kaolin group can be found in several regions of Brazil, with the south and southeast being the regions with the greatest inheritance of this material. Due to its tubular morphology, halloysite can be used in several areas of industry and for different purposes, where adsorption processes are the most used. The use of halloysite as an adsorbent material in the process of removing drugs in aqueous media is considered a simple, non-toxic, low-cost method and is being studied more and more. The characterization of the natural halloysite and acid treatment were performed by X-ray fluorescence (FRX), X-ray diffraction (XRD) and the N2 adsorption/desorption method. The removal capacity of the tetracycline drug reached 92% using natural halloysite and 98% when using acid-treated halloysite. The halloysite clay mineral showed high efficiency as an adsorbent material for the removal of tetracycline in aqueous medium.

*Keywords: Adsorption, Drugs, Contaminants, Halloysite.*

## Introdução

A inserção dos resíduos farmacêuticos à classe dos Contaminantes de Preocupação Emergentes (CPEs), devido ao aumento da concentração dessas substâncias nos efluentes aquáticos (1), tem impulsionado o estudo de novos materiais adsorventes que apresentem uma remoção mais eficiente desses compostos, causando um menor impacto ambiental. A maioria dos antibióticos consumidos não são completamente metabolizados no organismo animal, sendo eliminados nas fezes e na urina (2). A adsorção é um processo simples e amplamente utilizado graças ao seu baixo custo, eficiência e facilidade de implementação (3).

Estudos comprovam uma melhor remoção de contaminantes usando processos adsortivos com a haloisita modificada, por tratamento com ácido, pois há aumento da área de contato devido a lixiviação de alguns metais presentes na superfície do material (4,5). O objetivo deste trabalho foi caracterizar o argilomineral haloisita e verificar a eficiência da sua utilização no processo de adsorção, com remoção o antibiótico tetraciclina em meio aquoso.

## Experimental

*Obtenção e preparo da haloisita*

 O argilomineral haloisita, utilizado neste trabalho, foi obtido de jazidas localizadas no município de Cantagalo, no estado do Rio de Janeiro/Brasil e fornecido pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/RJ). Despois da extração, as amostras foram secas em estufa durante 24 horas a 60 ºC e submetidas a um processo de britagem. Cerca de 10 g das amostras foram divididas e moídas em 106 μm através do moinho vibratório de anéis a 700 RPM por 30 segundo. Por fim, para resultar em partículas menores que 10 μm, foi utilizado o moinho McCrone por 10 minutos com água destilada. A HALO foi submetido à classificação granulométrica úmida utilizando peneiras 44 μm a 60 ºC 24 horas e destorroadas antes de serem submetidas à classificação por suspensão em 2 μm pera separação da fração argila.

*Tratamento Ácido.*

O argilomineral tratado com ácido (HALO-A) foi obtido a partir da mistura de 8 g da haloisita natural (HALO-N) com 120 mL da solução de ácido clorídrico 2,5 mol.L-1 sob agitação durante 4 h à 70°C. A fim de, separar os sólidos da solução e obter um pH neutro da halosita, foi realizada a filtração e lavagem da mistura com água destilada. O material sólido foi seco na estufa durante 12 h à temperatura de 80°C.

*Caracterização da haloisita.*

A análise de difração de raios X (DRX) (Bruker - D2Phaser; CuKα, λ=1,54Å) e a fluorescência de raios X (FRX) (Bruker S2 Ranger), e o método de adsorção/dessorção de N2 a 77K (Micromeritics, ASAP 2420), foram realizados para avaliar as características e a morfologia da superfície dos materiais.

 *Adsorção do fármaco*

 Os experimentos de adsorção da tetraciclina foram realizados em temperatura ambiente, utilizando concentrações do antibiótico tetraciclina entre 20 - 50 mg/L e adicionado 0,3 g do material adsorvente em erlenmeyer de 250 mL. As soluções foram ajustadas para o pH igual a 5, com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 mg/L. O tempo de adsorção estudado foi de 24h para a HALO-N e de 6h para a HALO-A, sob agitação à 150 rpm. A fim de separar o material adsortivo da mistura, esta é inserida na cengtrifuga (Daiki) durante 10 min à 3000 rpm. A absorbância da solução remanescente foi medida em espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu 1800) no comprimento de onda de 276 nm para obtenção da concentração final do fármaco. Dados de equilíbrio e cinética de adsorção da tetraciclina foram obtidos a partir da utilização de modelos matemáticos. O ajuste dos modelos foi realizado com as ferramentas de Excel e Origin 2019b.

## Resultados e Discussão

A presença do argilomineral haloisita na amostra foi identificado a partir da análise de DRX. Os picos característicos da haloisita em 2θ = 21,4° e 27,8° foram identificados no difratograma de raio X, como mostra a Figura 1a. Na Figura 1b estão apresentados os resultados obtidos experimentalmente das isotermas de adsorção/dessorção de N2 da HALO-N e HALO-A, conforme a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), as isotermas podem ser consideradas como do tipo IV com histerese H3 que são típicas de sólidos mesoporosos, com a presença de microporos.

 

**Figura 1.** (a)Difratogramas de raio X e (b) isotermas de adsorção/dessorção de N2 a 77K da haloisita.

A análise de FRX permitiu quantificar a composição dos óxidos presentes na haloisita natural sua estrutura é composta principalmente de 57,15% dos óxidos de silício (SiO2), 28,79% de alumínio (Al2O3), 7,21% de potássio (K2O) e 2,8% de sódio (Na2O).

Houve um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem para os adsorventes com os dados experimentais de adsorção do fármaco, determinado com o coeficiente próximo a 1 (R2 = 0,999). Considerando que o modelo de pseudo-primeira ordem (qe,cal = 0,56 mg.g-1) apresenta uma diferença maior entre os valores de qe experimentais (3,84 mg.g-1) e calculados de pseudo-segunda ordem (3,87 mg.g-1), onde foram menores do que as obtidas para para tetraciclina com a HALO-A, designando que processo de quimissorção determina a taxa de velocidade da adsorção (6). O estudo de adsorção com a HALO-A (qe = 4,08 mg.g-1) apresentou um aumento na quantidade adsorvida do fármaco quando comparado ao obtido para a HALO-N (qe =3,84 mg.g-1), com o aumento percentual de remoção do fármaco de 92% no período de 24h para 98% em 6h, respectivamente.

 Os cálculos das isotermas, obtido no estudo de equilíbrio, apresentaram melhor ajuste ao modelo de Langmuir (R2 > 0,9909), o que sugere um mecanismo de quimissorção em monocamada na superfície do adsorvente com um número finito de sítios. A capacidade de adsorção da monocamada de Langmuir (Qm) aumentou de 2,12 para 3,05 mg.g-1 para a tetraciclina com a utilização da HALO-A, mesmo utilizando ¼ do tempo trabalhado na adsorção com a HALO-N. Os resultados para o modelo de Freundlich indicam um processo de adsorção favorável em sistemas heterogêneos ou adsorção multicamadas e apresentam ajuste para HALO, com R2 = 0,9444, comprovado pelos valores de 1< n < 10.

Conclusões

Foi possível verificar a utilização da haloisita como material adsorvente para remover o antibiótico tetraciclina em meio aquoso. As análises de caracterização das amostras mostraram compostos favoráveis ao processo de adsorção. Esses resultados permitiram entender a importância da composição do argilomineral e a suas as características na remoção de contaminantes. Os resultados positivos na adsorção do fármaco utilizando a haloisita natural e ácida trazem boas perspectivas para futuras pesquisas no segmento.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ/UFRN), ao Laboratório de Tecnologias Energéticas (LABTEN/UFRN), a Central Analítica (IQ/UFRN) e a Unidad de Análisis de Sólidos Porosos (SCAI/Universidad de Malagá). Este estudo foi parcialmente financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

## Referências

1. C. D. Farto, et al. Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010- 2019 – Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. Gestão de Água da América Latina, Porto Alegre 18, 6, 1-19 (**2021**).
2. J. B. Regitano, Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal brasileira. Bras. Ciênc. Solo 34, 3 (**2010**).
3. P. Luo; J. Zhang; B. Zhang; J. Wang; Y. Zhao; J. Liu; Preparation and characterization of silane coupling agent modified halloysite for Cr (VI) removal. Ind Eng Chem Res. 50, 17, 10246–10252 (**2011**).
4. PW. Zhang; L. Wang; Y. Su; Z. Liu; C. Du. Indium oxide/Halloysite composite as highly efficient adsorbent for tetracycline Removal: key roles of hydroxyl groups and interfacial interaction. Applied Surface Science 566, 150708, (**2021**).
5. S. Sadjadi; M. Malmir; M. M. Heravi. A novel magnetic heterogeneous catalyst based on decoration of halloysite with ionic liquid-containing dendrimer. Applied Clay Science 168, 184-195 (**2019**).
6. A. Câmara; R. Sales; C. Júnior; M. Souza; C. Longe; T. Chianca; R. Possa; L. Bertolino; L. Carvalho. Eco-friendly adsorption of dye pollutants by palygorskite in aqueous effluents: Experimental and computational studies. Adsorption 26, 267-282 (**2019**).