

Remoção de Cloridrato de Propranolol da água empregando adsorventes de hidrocarvão e de Nb/CoFe₂O₄.

André L. Sassaki^{1*}, Raquel D. C. Rocha¹, Amanda Peruzzo da Motta¹, I. González González^{2,3}, Jose L. Diaz de Tuesta^{2,3}, María I. Pariente², Raul Molina^{2,3}, Fernando Martinez^{2,3}, Rodrigo Brackmann¹

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Via do Conhecimento, km 01, Bairro Fraron, CEP 85503-390, Pato Branco - PR, Brasil.

*Autor para correspondência: andreoliveira.2019@alunos.utfpr.edu.br

² Chemical and Environmental Engineering Group. Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Comunidad de Madrid, Spain.

³ Instituto de Tecnologías para la Sostenibilidad, Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Comunidad de Madrid, Spain.

Resumo/Abstract

Contaminantes emergentes, como o cloridrato de propranolol (PRO), persistem em ambientes aquáticos mesmo após o tratamento convencional de esgoto, representando um desafio ambiental. Este estudo avaliou a remoção do PRO por adsorção, utilizando dois tipos de adsorventes: compósitos de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) com óxido de nióbio (Nb₂O₅), sintetizados pelo método hidrotermal em diferentes proporções, e hidrocarvões obtidos por pirólise de biomassa com ativações química ou física. O adsorvente com Nb puro apresentou 75% de remoção, enquanto os hidrocarvões ativados com potassa (G) e vapor d'água (I) atingiram 58%. Os dois melhores materiais foram analisados quanto à cinética de adsorção, sendo ambos compatíveis com o modelo de pseudo-segunda-ordem, o que indica predominância de interações químicas no processo.

Palavras-chave: Adsorção, Cinética, Fármaco.

Emerging contaminants, such as propranolol hydrochloride (PRO), persist in aquatic environments even after conventional wastewater treatment, posing an environmental challenge. This study evaluated PRO removal through adsorption using two types of adsorbents: composites of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) with niobium oxide (Nb₂O₅), synthesized via the hydrothermal method in different mass ratios, and hydrochars obtained from biomass pyrolysis with chemical or physical activation. The pure Nb-based adsorbent achieved 75% removal, while hydrochars activated with potash (G) and steam (I) reached 58%. The two best-performing materials were further analyzed through adsorption kinetics, with both fitting the pseudo-second-order model, indicating that the adsorption process is governed mainly by chemical interactions between the adsorbent and the contaminant.

Keywords: Adsorption, Kinetic, Drug.

Introdução

A presença de contaminantes emergentes (CEs), como o cloridrato de propranolol (PRO), em ambientes aquáticos é preocupante devido à baixa remoção por estações de tratamento convencionais (1–2). A adsorção surge como alternativa eficiente, de baixo custo e simples operação (3). Neste estudo, são avaliados adsorventes como o óxido de nióbio (Nb₂O₅), com alta área superficial e caráter ácido-base, e a ferrita de cobalto (CoFe₂O₄), de propriedades

magnéticas e estabilidade química (4–5). Hidrocarvões ativados, obtidos por pirólise de biomassa e ativação química ou física, também são promissores devido à elevada porosidade (6). A cinética de adsorção foi analisada com base nos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda-ordem, visando entender os mecanismos do processo. Este trabalho investiga a eficiência desses materiais na remoção do PRO e o comportamento cinético envolvido.

Experimental

Cinco materiais foram preparados na família de adsorventes Nb/CoFe₂O₄: CoFe₂O₄ pura, Nb₂O₅ puro (fornecido pela CBMM) e três compósitos CoFe₂O₄-Nb₂O₅ com diferentes proporções mássicas. A CoFe₂O₄ foi sintetizada por método hidrotermal a partir de sais de cobalto e ferro na razão 1:2, com pH ajustado a 4 e aquecimento a 180 °C por 18 h. Os compósitos foram nomeados conforme a proporção Nb₂O₅:CoFe₂O₄: A (100:0), B (70:30), C (50:50), D (30:70) e E (0:100).

Também foram testados quatro adsorventes à base de hidrocarvão (OPAC), fornecidos pela Universidad Rey Juan Carlos (Espanha amostras F (ativação química - KOH e FeCl₃) e G (ativação química - KOH); H (ativação H₂O_{vapor} e FeCl₃) e I (ativação H₂O_{vapor})). Todos foram pirolisados a 850 °C sob N₂, lavados com HCl 0,2 mol L⁻¹ até pH 7 e secos a 100 °C.

A concentração de propranolol (PRO) foi determinada por espectrofotometria UV-Vis (Evolution 60s) em modo varredura. Nos ensaios, usou-se solução de 5 mg L⁻¹ de PRO com 800 mg L⁻¹ de (Nb/CoFe₂O₄) e 400 mg L⁻¹ para (OPAC). As amostras foram agitadas em uma incubadora orbital shaker (LUCA-222) a 30 °C, 150 rpm por 15 min. Para os testes cinéticos, utilizou-se solução de 4 mg L⁻¹ de PRO e 50 mg L⁻¹ de adsorvente. Após filtração (0,45 µm), as amostras foram analisadas por UV-Vis.

Resultados e Discussão

Os adsorventes A, G e I apresentaram porcentagens de adsorção do contaminante PRO de 75%, 58% e 58%, respectivamente (Figura 1).

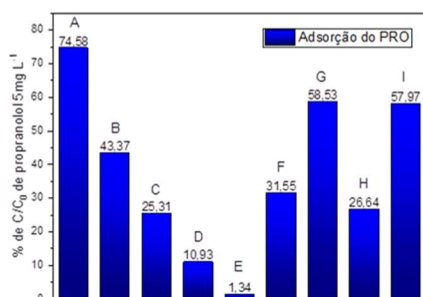


Figura 1. Gráfico normalizado de adsorção do cloridrato de propranolol à concentração de 5 mg L⁻¹ pelos adsorventes.

A partir da modelagem cinética da adsorção, verificou-se que, para ambas as famílias de adsorventes, o modelo de pseudo-segunda-ordem foi o que mostrou melhor ajuste aos dados experimentais, o que pode ser confirmado a partir dos valores de R² (Adsorbente A = 99,7%; Adsorbente I =

95,9%) e o q_e (A – q_{ecalculado}: 35,33 mg g⁻¹; I = 29,67 mg g⁻¹). Dessa forma, pode-se sugerir que é a adsorção química que controla o processo, sendo este dependente das interações físico-químicas entre adsorbente/adsorvato livres.

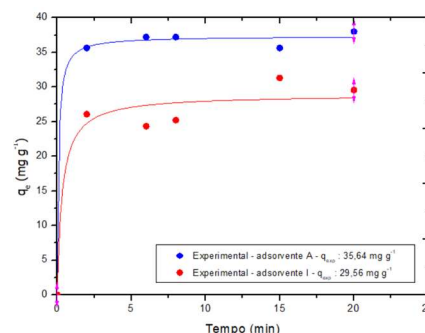


Figura 2. Modelagem matemática da cinética de adsorção de uma solução de 4 mg L⁻¹ de PRO por meio do modelo de pseudo-segunda-ordem.

Conclusões

Os resultados indicam que a adsorção é uma alternativa promissora para a remoção do cloridrato de propranolol (PRO) em água. Os adsorventes de nióbio puro (A) e hidrocarvão (I) apresentaram os melhores desempenhos. Ambos mostraram rápida estabilização no processo e seguiram o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UTFPR-PB pelo suporte técnico, o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e a equipe da Universidad Rey Juan Carlos (Espanha) pela colaboração suportada com diferentes projetos (PID2021-122883OB-I00, 2022/00156/021 and 2022-T1/AMB-23946). Os autores agradecem ainda à empresa CMBB pela gentil doação do Nb₂O₅ HY340.

Referências

1. Ali, S. H., & Puppim de Oliveira, J. A. *Environmental research letters*, **2018**, 13, 123003.
2. Colpani, G. L.; Santos, V. F.; Frezza, C.; et al. *Journal of Rare Earths*, **2022**, 40, 579–585.
3. Lee, D., Kim, S., Tang, K., Kim, T.-H., Kim, S. D., Park, Y., Hwang, Y. *Environmental Technology & Innovation*, **2023**, 29, 103006.
4. Maria Ziolek ., *Cataysis Today*, **2003**, 78, 47-64.
5. A. M .Babakir. B., Abd. Ali. L., Ismail. H.K. *Arabian Journal of Chemisty*, **2022**. v 15, n. 12, 104318.
6. A. DE MORA; DIAZ, J. L.; PARIENTE, M. I.; et al. *Catalysis today*, **2024**, v. 429, 114462