

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAIS FUNCIONALIZADO COM NANOPARTÍCULAS PARA REMOÇÃO DE METFORMINA PRESENTE EM ÁGUAS CONTAMINADAS

Data de submissão: 10/02/2025

Data de aceite: 05/03/2025

Nicolle Ramos dos Santos

Universidade Estadual de Maringá - UEM

Letícia Nishi

Universidade Estadual de Maringá - UEM

Daniel Mantovani

Universidade Estadual de Maringá - UEM

Diana Gomes

Universidade Estadual de Maringá - UEM

Rosangela Bergamasco

Universidade Estadual de Maringá - UEM

Luís Fernando Cusioli

Universidade Estadual de Maringá - UEM

PALAVRAS-CHAVE: Cascas das sementes de Moringa oleifera Lam.; fármacos; adsorção; nanopartículas.

INTRODUÇÃO

As últimas décadas, a ocorrência de micropoluentes no ambiente aquático passou a ser uma questão de grande preocupação mundial. Os micropoluentes, também denominados contaminantes emergentes, consistem em uma vasta quantidade de substâncias de origem antrópica ou natural. Esse grupo inclui produtos químicos industriais, agrotóxicos, hormônios e esteroides, produtos de higiene pessoal e os fármacos. Os contaminantes emergentes estão comumente presentes nos corpos hídricos em concentrações baixas, podendo variar de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Essa baixa concentração e a diversidade dos compostos não só complicam os procedimentos de detecção e análise, como também dificultam os processos de tratamento de águas residuais e tratamento de água para abastecimento (LUO et al., 2014).

RESUMO: O uso de fármacos em todo o planeta vem aumentando, e consequentemente a ocorrência da sua presença em diferentes níveis de detecção em águas subterrâneas e superficiais vem tornando sérios problemas ambientais. Nesse sentido o objetivo do presente trabalho é estudar a capacidade de adsorção e porcentagem de remoção de fármacos a partir do desenvolvimento de um novo material adsorvente utilizando as cascas das sementes de Moringa oleifera Lam. funcionalizada com nanopartículas de óxido de ferro.

Os produtos oriundos das empresas farmacêuticas vêm se tornando um grande problema para o ambiente, pois conseguem alcançar de várias formas diferentes e consequentemente contaminando. A forma principal é por meio dos efluentes domésticos e hospitalares, após serem consumidos. Pois o que não é metabolizado no corpo humano ou dos animais é excretado por via real ou fezes, fazendo com que alcancem as estações de tratamento de esgoto por via dos seres humanos, podendo esses fármacos sofrer algum tipo de transformação, esses compostos não são removidos nos tratamentos convencionais, e são diretamente despejados como efluentes em corpos hídricos. Os produtos veterinários são excretados por meio do estrume dos animais nos campos e consequentemente entram em contato com lagos, lagoas, riachos e rios (RIVERA-UTRILLA et al., 2013). Sabendo que as ocorrências de resíduos de fármacos em águas residuais são relatadas em concentrações baixas, sua presença na vida aquática e terrestre é extremamente prejudicial, pois não se sabe determinar quais são os efeitos em longos prazos (PATEL et al., 2019).

Sabe-se que tratamentos convencionais não são eficientes na remoção de produtos farmacêuticos, incluindo a metformina e consequentemente encontra-se em perfeito estado em ambientes aquáticos (AHMED et al., 2017). Portanto muitos estudos de tratamentos terciários estão sendo estudados que excelentemente removam os fármacos de efluentes e águas de abastecimento, esses tratamentos são: fotocatálise, separação por membranas, osmose reversa, ozonização e adsorção (GEHRKE, et al., 2015).

A adsorção é um método eficiente e confiável é basicamente a acumulação de uma substância na superfície de um adsorvente sólido, as vantagens de utilização, estão na natureza universal, baixo custo e facilidade de operação (ALI et al., 2012). Quando o material adsorvente é proveniente de material biológico, o processo pode ser denominado biossorção, os resíduos agroindustriais tem sido avaliados com grande frequência por terem uma grande quantidade de grupos funcionais que favorecem a biossorção (ZAFAR et al., 2015). Tendo em vista a tal constatação, é possível enquadrar a casca da semente de *Moringa oleifera* Lam. como um biossorvente.

A *Moringa oleifera* Lam. é uma planta de porte médio, de origem da Índia, existe vários estudos trabalhando com várias partes da planta para vários tipos de estudos. Suas sementes têm sido frequentemente utilizadas como coagulantes no tratamento de água, e as cascas indicaram alto potencial das cascas na remoção de poluentes em soluções aquosas, tais como metais e compostos orgânicos (AKHTAR et al., 2007; ARAÚJO et al., 2013; REDDY et al., 2011).

As nanopartículas metálicas são uma classe de nanopartículas que podem ser manipuladas com a utilização de um campo magnético, suas vantagens são o alto número de locais ativos de superfície, uma grande área de superfície e altas propriedades magnéticas, que causam alta eficiência de adsorção, alta taxa de remoção de contaminantes, separação rápida e fácil por meio de campo magnético. Dentre os vários materiais magnéticos utilizados, as nanopartículas de óxido de ferro estão sendo amplamente utilizadas por possuir altas capacidades de adsorção e propriedades magnéticas (ALI et al., 2016).

MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados em duas etapas: 1) desenvolvimento e preparo do novo adsorvente e suas caracterizações e 2) estudo do processo de adsorção para remoção de fármacos de soluções aquosas. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) no Departamento de Engenharia Química (DEQ), da Universidade Estadual de Maringá (UEM) - campus sede.

Preparo das cascas das sementes de Moringa oleifera Lam.

As sementes saudáveis de Moringa oleifera Lam. foram adquiridas da Universidade Federal de Sergipe, em Aracaju – SE. Foram selecionadas sementes de boa qualidade e as cascas retiradas manualmente e trituradas em liquidificador industrial (Poli LS04MB). Após a separação, as cascas foram lavadas com água deionizada para remover as impurezas grosseiras presentes e foram secas em estufa micro processada com circulação de ar (Temporizador Digital SX CR/42) a 105 °C durante 12 horas.

Tratamento químico e térmico das cascas das sementes

As cascas in natura foram submetidas a um tratamento químico, a qual se manteve em contato com o álcool metílico (CH_3OH) 0,1M por 4 horas na relação m/v de 1:5 sob agitação constante e temperatura ambiente, com auxílio de agitador mecânico (Fisatom 713D). Após esse período, realizou-se lavagem com água deionizada à temperatura ambiente. Logo após, as cascas ficaram em contato com ácido nítrico (HNO_3) 0,1M por 1 hora, na relação m/v de 1:5 sob agitação constante e temperatura. Novamente as cascas foram secas em estufa de ar a 105 °C por 12 horas. A finalidade desse tratamento foi remover matérias orgânicas e inorgânicas indesejáveis da superfície do adsorvente. Após o tratamento químico, foi realizado o tratamento térmico do material utilizando um forno mufla (Forno Jung 10.012) a 300 °C por uma hora. Após o processo térmico o biossorvente foi colocado em dessecador até atingir temperatura ambiente. O intuito do tratamento térmico é aumentar a área superficial (AKHTAR et al., 2007).

Desenvolvimento do novo material funcionalizado com nanopartículas de óxido de ferro

Após o processo de preparo da MOM. O novo material foi desenvolvido a partir de sulfato ferroso (FeSO_4) e de nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) ambos foram dissolvidos separadamente em água deionizada em béquer de 50 mL com auxílio de agitador magnético por 20 minutos. Feito isso, em um béquer de 250 mL foi pesado uma massa de 2 gramas das cascas das sementes de Moringa oleifera Lam. MOM e despejado as soluções de (FeSO_4) e ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) e completado o volume até 150 mL com água deionizada. Deixando em contato por 1 hora em agitador magnético.

Após o tempo de contato foi realizado o processo de coprecipitação no qual utilizou o material presente no béquer e com auxílio do pHmetro (Thermo Scientific) corrigiu o pH até atingir pH 11. Após a titulação o béquer foi colocado em cima do imã de neodímio até decantar por 10 minutos e descartado a água destilada. Feito isso novamente foi colocado água deionizada e o processo foi repetido por quatros vezes. Após esse processo o material foi seco em estufa de circulação de ar a 60 °C por 12 horas.

Caracterização do novo material desenvolvido

Após o preparo do adsorvente e a separação no tamanho de partícula (tamanho selecionado 300 μm), foram utilizadas as técnicas para caracterizar o adsorvente quanto a sua composição morfológica e química. As técnicas utilizadas foram: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva

O material foi analisado em microscopia eletrônica de varredura, utilizando o microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo, Quanta 250 – FEG (FEI Company). Para realização da análise as amostras foram recobertas com ouro a uma espessura de aproximadamente 30 nm. Equipado com o sistema de análise química tipo EDS (Oxford) com software AZ Tech (Advanced) com detector tipo de deriva de silicone (SDD) de 80 mm².

Preparo da solução de metformina

A solução de metformina de 10 mg L⁻¹ foram preparadas a partir do padrão (99% de pureza) da Sigma-Aldrich em água deionizada. As amostras foram homogeneizadas com auxílio de um agitador magnético e realizou as leituras de concentração utilizou-se o espectrofotômetro UV-VIS (HACH DR 5000) a um comprimento de onda de 229 nm.

Ensaios preliminares de adsorção

Os ensaios preliminares foram realizados em batelada utilizando a metodologia adaptada de Akhtar et al. (2007). A concentração inicial de metformina de 10 mg L⁻¹ foi proposta por Zhu et al. (2017) e a massa utilizada do adsorvente foi de 0,03 g. E as demais condições iniciais foram fixadas em:

- Velocidade de agitação: 150 rpm;
- Diâmetro de partículas: 300 e 600 μm ;
- Temperatura: 25 \pm 1 °C;

- pH natural da solução: $7.1 \pm 0,5$ °C;
- Volume de solução: 30 mL;
- Tempo: 24 horas.

As soluções foram colocadas em frascos de vidro com tampa rosqueável de 120 mL, nos quais também foi adicionado o adsorvente. Então os frascos foram agitados com auxílio da mesa agitadora orbital e após o tempo de contato a separação foi realizada com auxílio de um ímã de neodímio e foram filtradas em membranas de acetado de celulose (Unifil) 0,45 μ m. As leituras de concentração final foram feitas em espectrofotômetro (HACH DR 5000) no comprimento de onda de 229 nm. Todos os testes foram realizados em duplicatas. Com os resultados de concentração final de metformina, foram calculadas as capacidades de adsorção e a porcentagem de remoção.

Estudo de equilíbrio e cinético

Após a avaliação da melhor massa e pH a serem estudadas o estudo cinético e de equilíbrio foram realizados a partir de ensaios em batelada, nos quais foi utilizado a massa de 0,03 g do adsorvente em contato com 30 mL de metformina a 10 mg L⁻¹, mantidos em velocidade de agitação de 150 rpm, pH 7 e temperatura controlada de 25 °C. Os intervalos de tempo para retiradas das alíquotas das amostras analisadas foram de 5, 20, 30, 60, 120, 240, 360, 480, 600, 720, 900, 1080, 1260 e 1440 minutos, tempo necessário para que o equilíbrio fosse alcançado. As alíquotas foram filtradas e a concentração final de metformina foi determinada para o cálculo da capacidade de adsorção, todos os testes foram realizados em duplicatas. Para explicar o mecanismo cinético, aplicaram-se os dois modelos mais conhecidos aos dados experimentais, pseudo- primeira ordem e pseudo- segunda ordem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva

As amostras do material desenvolvido foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura onde se avaliou a estrutura morfológica do bioadsorvente. Na Figura 1 estão apresentadas as estruturas morfológicas.

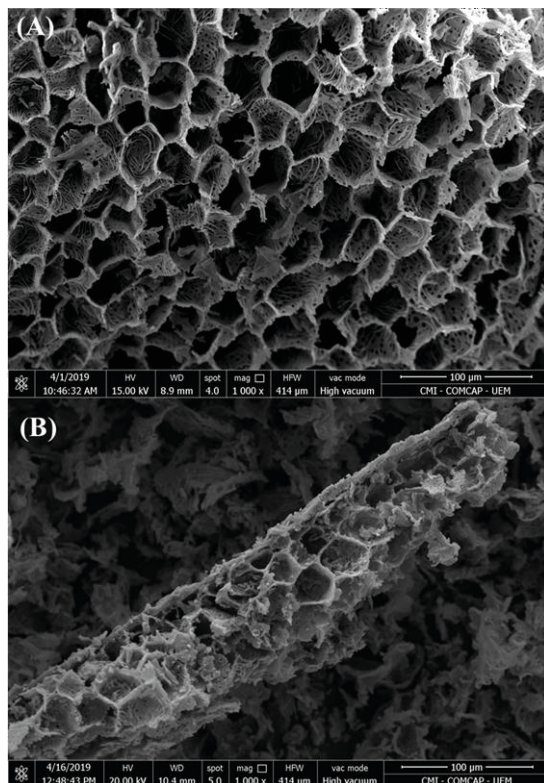


Figura 1: (A) Estrutura morfológica da Moringa oleifera Lam. tratada quimicamente e termicamente (B) Estrutura morfológica do novo material desenvolvimento

A imagem de morfologia foi realizada em magnitude de 1000 x do material desenvolvido. Nota-se na que na Figura 1 (A) possui uma grande quantidade de cavidades de poros, sendo esses poros heterôgenos podendo favorecer a capacidade de adsorção do bioissorvente. Coldebella et al. (2017), relatam em seus estudos que o bioissorvente proveniente de tratamento químico e térmico possui muitas cavidades abertas favorecendo no processo de adsorção. Reddy et al. (2010), afirmam que esse tipo de modificações são promissoras para adsorção de espécies químicas metálicas e de contaminantes orgânicos. Foi observado na Figura 1 (B) há presença de partículas aglomeradas possivelmente de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e agradadas de na estrutura do bioissorvente. Mateus et al. (2018), em seus estudos utilizando extrato da semente de Moringa oleifera funcionalizado com óxido de ferro afirmar que esses aglomerados no material são as nanopartículas aderiras no material utilizado. Acoplado com o microscópio eletrônico de varredura, existe a análise química tipo EDS (Oxford) com software AZ Tech (Advanced) com detector tipo de deriva de silicone (SDD) de 80 mm² e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 2.

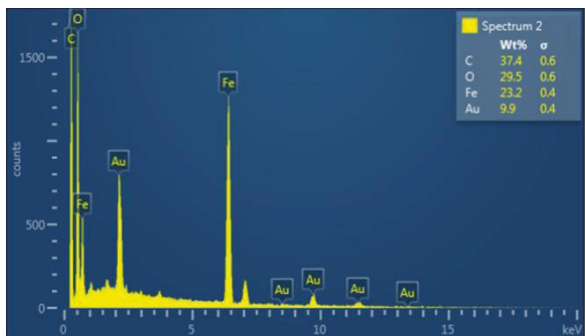


Figura 2: (A) Estrutura morfológica da Moringa oleífera Lam. tratada quimicamente e termicamente (B) Estrutura morfológica do novo material desenvolvido

Observa-se na Figura 2 a composição do material bioadsorvente a presença de Carbono (C), Oxigênio (O), Ferro (Fe) e Ouro (Au) nas seguintes composições 37,4, 29,5, 23,2 e 9,9% respectivamente. Os picos dos elementos C e O são provenientes do material bioadsorvente, provavelmente da celulose e lignina da Moringa oleífera. Os picos de Fe obtido no EDS comprova que o elemento está aderido na superfície do bioadsorvente. Os picos de Au apresentados são referentes ao recobrimento do material analisado e consequentemente aparece no EDS.

Estudos preliminares

Esse estudo foi realizado verificar se novo adsorvente desenvolvido teria interação de remoção da metformina. Os resultados de capacidade de adsorção e porcentagem de remoção de metformina utilizando o novo material desenvolvido estão representados na Tabela 1.

Mesh 28 (600 μm)		
Massa de adsorvente (g)	qe (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
0,03	4,67	62,04
Mesh 48 (300 μm)		
Massa de adsorvente (g)	qe (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
0,03	9,76	96,83

Tabela 1: Estudo preliminar do novo material desenvolvido para remoção de metformina

Foram utilizados essas duas granulometria no estudo preliminar devido serem os maiores rendimentos no peneiramento. A peneira de Mesh 20 teve maior rendimento em relação à peneira Mesh 28, porém não foi selecionada, pois era a primeira peneira do conjunto e onde ficaram retida todas as partículas maiores que 850 μm . Na Tabela 1 observa-se que os estudos utilizando o adsorvente com o diâmetro médio 600 μm obteve-se capacidade de adsorção e porcentagem de remoção menor em relação quando se

utilizou o adsorvente com o diâmetro médio 300 μm . Tal fato pode ser explicado porque o processo de adsorção é dependente a superfície externa do material, a área é aumentada com a diminuição das partículas (OUASIF et al., 2013). Com isso os estudos subsequentes foram conduzidos utilizando a peneira de Mesh 28.

Estudo de equilíbrio e cinético de bioadsorção da metformina

É de grande importância o estudo de equilíbrio e cinético para o processo de adsorção, pois é através onde se estuda a capacidade de adsorção em relação ao tempo. Kabbashi et al. (2009), relatam que o estudo cinético é de grande importância para o processo de adsorção, pois é o estudo que avalia a remoção ou a capacidade de adsorção do contaminante em relação ao tempo. O gráfico com os modelos de pseudo- primeira ordem e pseudo-segunda ordem estão representados na Figura 3.

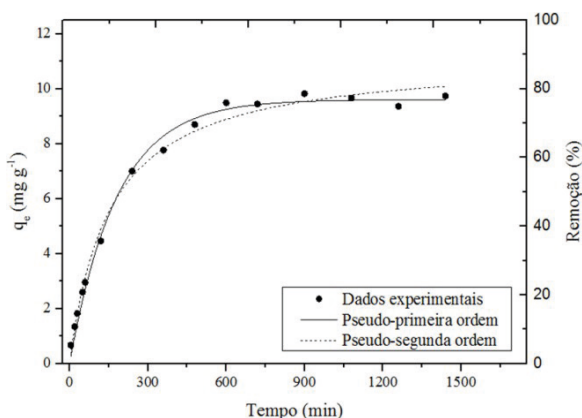


Figura 3: Cinética de adsorção e estudo de equilíbrio da metformina utilizando o material novo desenvolvido.

Confirmou-se na Figura 3 que a capacidade de adsorção da metformina na fase inicial do processo aumentou rapidamente, sendo demonstrado que os sítios ativos estão bem disponíveis inicialmente. Com o passar do tempo, a metformina foi removida a taxas menores da solução aquosa, alcançando a estabilidade em aproximadamente 720 minutos. Devido não haver uma variação significativa entre as capacidades de adsorção caracteriza-se que o estado de equilíbrio. Pois os sítios ativos vazios diminuiram dificultando que a molécula de metformina fosse adsorvida e impossibilitando a entrada de uma nova molécula (SALIHI e MAHRAMANLIOĞLU, 2014). Após a estabilidade, alcançou-se no estudo cinético, o valor máximo da capacidade de adsorção de 9,45 mg g^{-1} e a porcentagem de remoção de 93,9 %.

Após a construção do gráfico de capacidade de adsorção e porcentagem de remoção por tempo foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula apresentados na Tabela 2.

Modelos	Parâmetros	MOM- Fe ₃ O ₄
Pseudo- primeira ordem	qe (mg g ⁻¹)	9,602
	k1 (min ⁻¹)	0,005
	R ²	0,993
	χ ²	0,087
	qe (mg g ⁻¹)	11,16
Pseudo- segunda ordem	k2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,006
	R ²	0,991
	χ ²	0,111

Tabela 2: Modelos cinéticos para bioissorção de metformina.

Verifica-se com os resultados apresentados na Tabela 2 que os valores do coeficiente de correlação (R²) foram similares para o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (R² = 0,993 e 0,991) respectivamente, porém o valor de capacidade de adsorção calculada pelo modelo de pseudo-primeira ordem foi de 9,602 mg g⁻¹, concordou fortemente com o obtido experimentalmente 9,45 mg g⁻¹. Além disso, o valor de qui-quadrado (χ²) foi menor (0,087). Portanto o modelo de pseudo- primeira ordem foi determinado para representar os dados experimentais indicando que a velocidade de remoção de metformina é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos (HO e MCKAY 1998, 1999).

CONCLUSÃO

Nesse estudo, foi avaliada a capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção da metformina utilizando o novo material desenvolvido com a as cascas da semente modificadas e funcionalizadas com nanopartículas de óxido de ferro.

As caracterizações do bioissorvente funcionalizados foram possíveis verificar pela MEV que o material possui superfície altamente porosa. A análise de EDS comprovou a presença de ferro na composição do novo material desenvolvido.

Nos ensaios preliminares determinaram a melhor granulometria de 300 μm. O estudo de dosagem da concentração de adsorvente determinou a melhor dosagem de 1 g L⁻¹, na variação de pH foi estabelecido o pH 7. Com isso foi determinado as melhores condições para dar continuidade ao estudo.

Em relação ao estudo cinético foi determinado que o equilíbrio da adsorção acontecesse em 720 minutos, e o modelo que se melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-primeira ordem.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e Cnpq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- AHMED, Mohammad Boshir. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 2017.
- AKHTAR, Mubeena. Sorption potential of *Moringa oleifera* pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, n. 3, p. 546–556, 2007.
- ALI, Attarad Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology, Science and Applications*. 2016.
- ARAÚJO, Cleide S T. Characterization and use of *Moringa oleifera* seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. *Water Science and Technology*, v. 62, n. 9, p. 2198–2203, 2010.
- COLDEBELLA, Priscila Ferri. Potential effect of chemical and thermal treatment on the Kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies for atrazine biosorption by the *Moringa oleifera* pods. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 95, n. 5, p. 961–973, 2017.
- GEHRKE, Ilka; GEISER, Andreas; SOMBORN-SCHULZ, Annette. Innovations in nanotechnology for water treatment. *Nanotechnology, Science and Applications*. 2015.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.
- KABBASHI, Nassereldeen A. Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb (II) removal from aqueous solution. v. 21, p. 539–544, 2009.
- LUO, Yunlong. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, v. 473–474, p. 619–641, 2014.
- MATEUS, Gustavo Affonso Pisano; PALUDO, Michele Putti. Obtaining drinking water using a magnetic coagulant composed of magnetite nanoparticles functionalized with *Moringa oleifera* seed extract. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018.
- OUASIF, H. Removal of a cationic dye from wastewater by adsorption onto natural adsorbents. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2013.
- PATEL, Manvendra. Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods. *Chemical Reviews*. 2019.
- Harikishore Kumar. Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, n. 1–3, p. 831–838, 2010.
- RIVERA-UTRILLA, José. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*. 2013.
- SALIHI, Elif Çalışkan; MAHRAMANLIOĞLU, Mehmet. Equilibrium and kinetic adsorption of drugs on bentonite: Presence of surface active agents effect. *Applied Clay Science*, v. 101, p. 381–389, 2014.
- ZAFAR, Muhammad Nadeem. Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of Ni(II). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 46, p. 82–88, 2015.
- ZHU, Shuai. Adsorption of emerging contaminant metformin using graphene oxide. *Chemosphere*, 2017.