



INFLUÊNCIA DO pH E DO TEMPO DE EQUILÍBRIO NA ADSORÇÃO DE DIPIRONA POR ZEÓLITA FUNCIONALIZADA

Isabella Zanette da Silva¹, Gabriela Maria Matos Demiti², Rosângela Bergamasco³, Marcelo Fernandes Vieira⁴.

¹Doutoranda em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. Bolsista CAPES/UEM. isab.zanette@hotmail.com

²Doutora em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM. gabrielademiti@gmail.com

³Docente, Doutora, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá - UEM. rbergamasco@uem.br

⁴Orientador, Doutor, Departamento de Engenharia Química – DEQ/UEM. mfvieira2@uem.br

RESUMO

O crescente consumo e comercialização dos fármacos tem levado à contaminação de recursos hídricos em todo o mundo, trazendo preocupações quanto aos efeitos adversos inerentes à constante exposição destes contaminantes. Os métodos convencionais de tratamentos de água não removem completamente esses contaminantes, tendo a necessidade de tratamentos alternativos para removê-los, como a técnica de adsorção. Neste trabalho, a superfície da zeólita natural clinoptilolita (ZN) foi modificada com sais de ferro a fim de obter o íon Fe (III) para a remoção de dipirona de soluções aquosas. O material foi caracterizado usando a microscopia eletrônica de varredura e o ponto de carga zero para analisar sua morfologia e a carga superficial, respectivamente. Os estudos demonstraram que a capacidade de adsorção não foi alterada significativamente entre pH 4 e 10, sugerindo o envolvimento de mecanismos além de interações eletrostáticas, como interações π - π e ligações de hidrogênio. Além disso, o modelo cinético de pseudossegunda ordem forneceu o melhor ajuste aos dados experimentais, indicando que o processo de adsorção não é apenas um processo físico, mas também envolve interações químicas. Esses resultados mostram que a zeólita modificada com ferro é um material sustentável com potencial para aplicação no tratamento de água contaminada com dipirona.

PALAVRAS-CHAVE: Clinoptilolita; Fármaco; Ferro; Troca iônica; Tratamento de água.

1 INTRODUÇÃO

Com a pandemia da COVID-19, houve o consumo e a comercialização exacerbados de diversos fármacos, acarretando maior detecção dos mesmos em águas residuais e ambientais, com técnicas ineficazes de remoção no tratamento convencional de água e efluentes (Lopez-Herguedas et al., 2023). A dipirona está entre os fármacos mais indicados para o controle de sintomas da doença por possuir ação antitérmica e analgésica.

Por ser vendida sem necessidade de receita médica em vários países, o aumento da produção e o consumo da dipirona são altamente difundidos pela população, sendo que após a administração oral, cerca de 60% da droga é excretada pelo organismo, produzindo resíduos e agravando seu descarte no meio ambiente (Gomes et al., 2019; Quadra et al., 2017).

Assim, novas tecnologias são fundamentais para melhorar a eficiência de remoção desses contaminantes específicos nos corpos hídricos. Dentre os métodos usualmente conhecidos, o processo de adsorção é cada vez mais utilizado para o tratamento de águas residuais devido à alta eficiência de remoção de contaminantes e pela simplicidade do processo (Tasić et al., 2019). Para tanto, é necessário a utilização de materiais eficientes, de baixo custo e fácil obtenção para reduzir o teor de contaminantes nas águas residuais.

As zeólitas naturais se destacam como promissoras por sua capacidade de troca iônica, alta abundância e baixo custo (Liu et al., 2023). No entanto, possuem limitações quanto a eficiência de remoção de contaminantes orgânicos e espécies iônicas, que podem ser mitigadas por meio da sua modificação com óxidos de ferro (Smiljanić et al., 2021).



A modificação da superfície da clinoptilolita utilizando sais de ferro para obtenção do íon Fe (III) apresenta-se vantajosa, visto que se tem um aumento na área superficial da zeólita com as espécies de ferro, que preenchem não só os canais porosos da zeólita, mas também sua superfície (Guaya et al., 2016). Ainda, esse processo é realizado por um processo simples de troca iônica que não altera significativamente as propriedades estruturais do material.

Embora o processo de troca iônica com sais de ferro tenha sido amplamente aplicado para adsorção, poucos estudos exploraram o ferro suportado por zeólitas produzidas por este método. Dessa forma, este estudo investigou a combinação de Fe (III) com zeólitas naturais para a remoção de dipirona de águas residuais, a fim de desenvolver materiais adsorventes mais eficientes e sustentáveis.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS E REAGENTES

Zeólita natural cedida pela Indústria Celta Brasil (Brasil), nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98-101%) (Synth), ácido clorídrico (HCl, 35,6-38%) (Anidrol), hidróxido de sódio (NaOH, 97%) (Anidrol), e dipirona (MedFórmula, Maringá, Paraná, Brasil).

2.2 PROCESSO DE MODIFICAÇÃO DO MATERIAL

2.2.1 Preparação da zeólita natural (ZN)

As ZN fornecidas pela Celta Brasil (Cotia, São Paulo, Brasil) foram separadas em granulometrias específicas (0,600 – 0,850 mm) por uma peneira com vibração. Depois, as partículas foram lavadas com água destilada quente sob agitação mecânica, seguindo a metodologia proposta por Narin et al. (2010). Então, foram secas em estufa com circulação de ar a 65°C durante 24h.

2.2.2 Modificação da ZN com sais de ferro

A zeólita natural foi modificada com o nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) para ser utilizada como trocador iônico da dipirona. Assim, a zeólita modificada foi preparada de acordo com a metodologia adaptada e proposta por Iazdani; Nezamzadeh-Ejhi (2021) adicionando 2g de ZN em 50mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ de concentração 0,1 mol/L, agitadas por 24h em temperatura ambiente. O procedimento foi repetido por 24 h para completar a troca iônica. A amostra foi lavada repetidas vezes com água destilada para remover os sais da superfície e, em seguida, seca em estufa à 60°C por 24h. A zeólita modificada foi nomeada de ZN-Fe.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível avaliar a superfície e as características morfológicas do material adsorvente sintetizado. As amostras foram colocadas em uma fita dupla face de carbono, metalizadas com uma camada de ouro e observadas pelo microscópio SS-550, Shimadzu.

2.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO



Os experimentos de adsorção foram realizados em uma incubadora com agitação orbital a 150 rpm. Inicialmente, a capacidade adsorptiva foi avaliada em pH 4, 7, 10 e natural. Em seguida, a cinética de adsorção foi monitorada por 24 horas, ajustando os dados aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

Ao término dos ensaios, as soluções de dipirona foram filtradas através de membranas de acetato de celulose (0.45 μm , UNIFIL) e as concentrações finais foram determinadas a 258 nm por um espectrofotômetro UV-vis (HACH DR 6000). A capacidade adsorptiva (q_e) e a porcentagem de remoção foram calculadas segundo as equações (1) e (2):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (1)$$

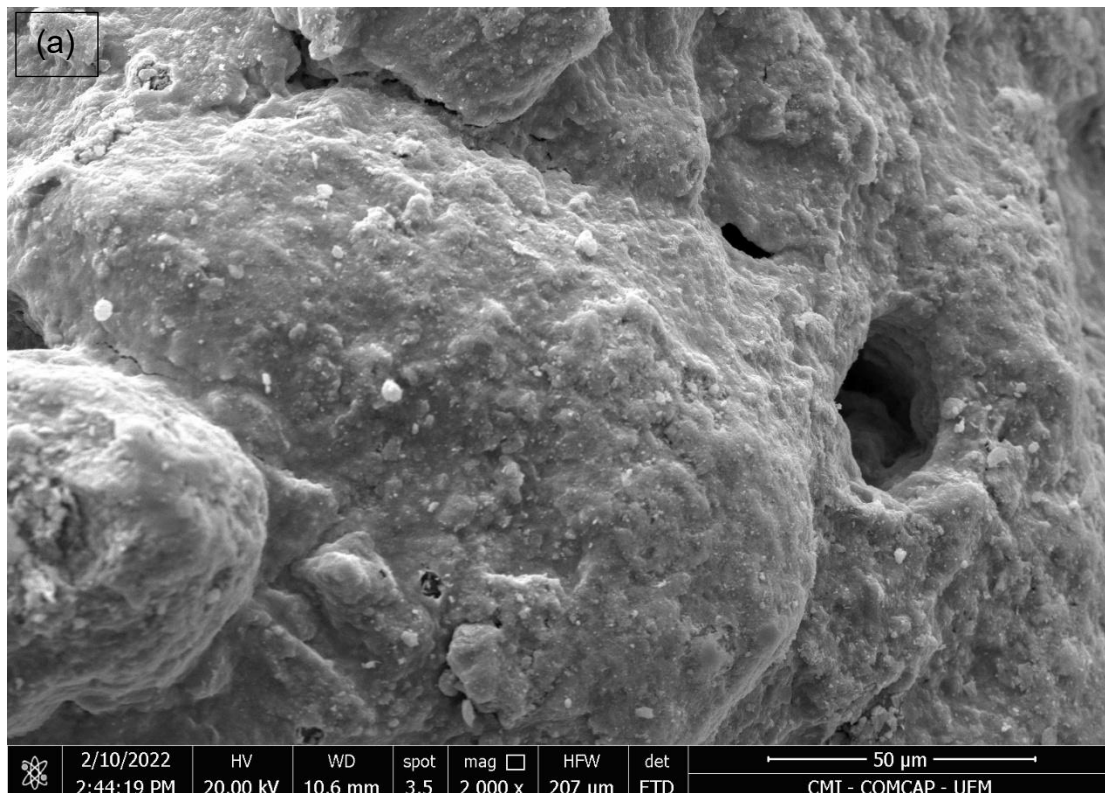
$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (2)$$

onde C_0 e C_e são as concentrações inicial e final de dipirona (mg L^{-1}), V é o volume de solução do fármaco (L) e m é a massa de ZN-Fe (g).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

A estrutura morfológica da ZN e da ZN-Fe foram avaliadas pelas técnicas de MEV, que podem ser verificadas na Figura 1.



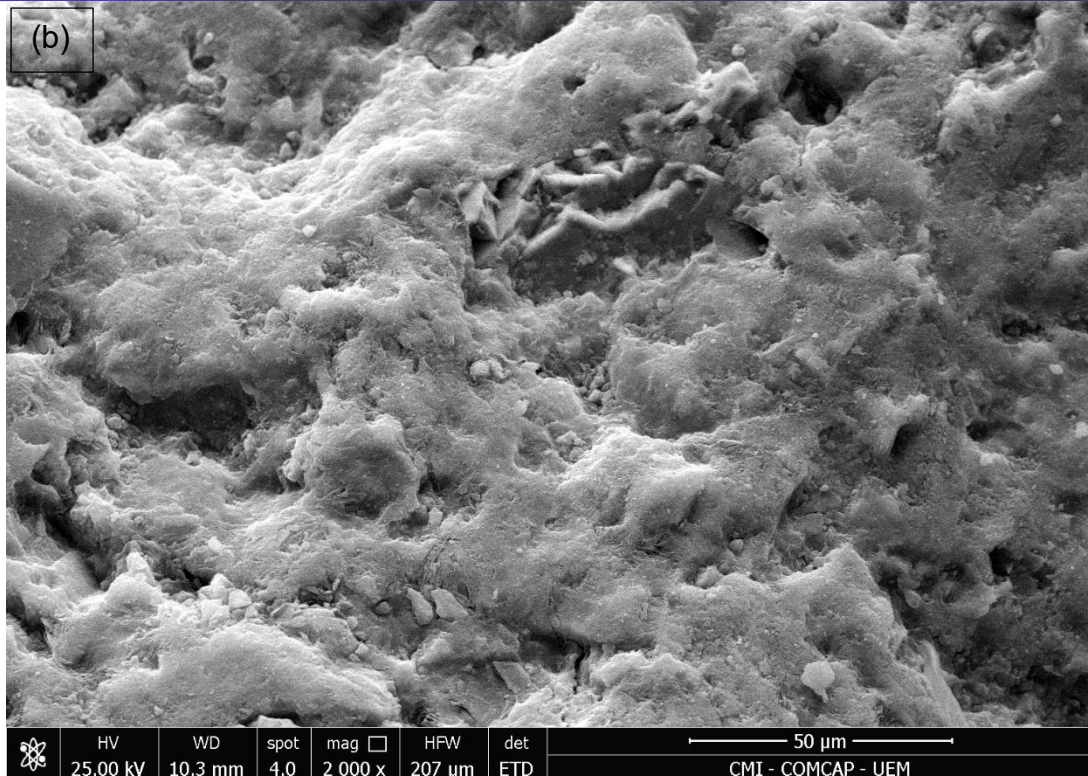


Figura 1: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) (a) ZN, e (b) ZN-Fe com ampliação de 2000x.

Fonte: Autores.

Como apresentado na Figura 1, tanto a ZN quanto a ZN-Fe apresentam uma estrutura cristalina irregular, com superfície rugosa e heterogênea, que pode ser justificada pela presença de outras impurezas minerais e amorfas ligadas à zeólita (Heredia et al., 2019; Noori; Tahmasebpoor; Foroutan, 2022).

Após a modificação do adsorvente (Figura 1b), não foram observadas diferenças expressivas na morfologia superficial, mas a ZN-Fe apresentou maior rugosidade superficial em comparação à ZN devido aos fragmentos contendo ferro que foram dispersos nas superfícies cristalinas, consistente com investigações anteriores (Kadium; Sharif; Akhgar, 2025; Pinedo-Hernández et al., 2019).

3.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

3.2.1 Efeito do pH da solução na adsorção da dipirona

Foram realizados ensaios variando o pH da solução de dipirona para avaliar o pH ideal para potencializar a adsorção do contaminante com a ZN-Fe, conforme a Figura 2.

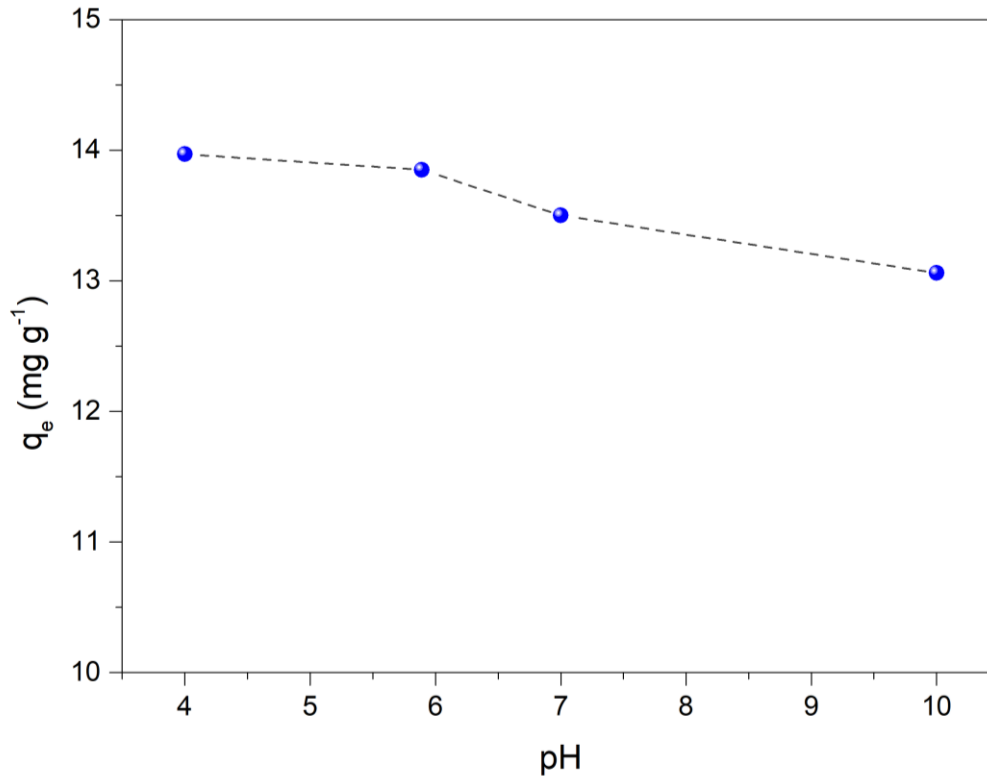


Figura 2: Efeito do pH da solução de dipirona.

Os resultados apresentados na Figura 2, sugerem que o pH da solução tem pouca influência na capacidade de adsorção de ZN-Fe. Observa-se uma variação mínima nos valores da capacidade adsorptiva (q_e), entre 13,06 e 13,97 mg g⁻¹, indicando que o material mantém uma capacidade de adsorção relativamente estável dentro da faixa de pH estudada.

Um comportamento comum foi relatado por De Andrade et al. (2019), que estudaram a capacidade de adsorção da dipirona em adsorventes compostos de óxido de grafeno e não obtiveram influência significativa no efeito do pH na adsorção. Desse modo, devido à satisfatória capacidade, os experimentos de adsorção seguiram mantendo a solução de dipirona em pH natural (5,89), garantindo a facilidade do processo e a diminuição de consumo com reagentes químicos.

Já os resultados do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) obtidos para a ZN e para a ZN-Fe, mostrados na Figura 3, apresentam que, para a ZN, em pHs inferiores à 6,65 a carga total líquida permanece positiva, e em pHs superiores a 6,65 a carga total líquida permanece negativa. Para a ZN-Fe, o pH_{PCZ} foi obtido na faixa de pH de 3,7, indicando que em valores de pH inferiores a carga do adsorvente é positiva e em pHs superiores a 3,7 a carga da ZN-Fe é negativa.

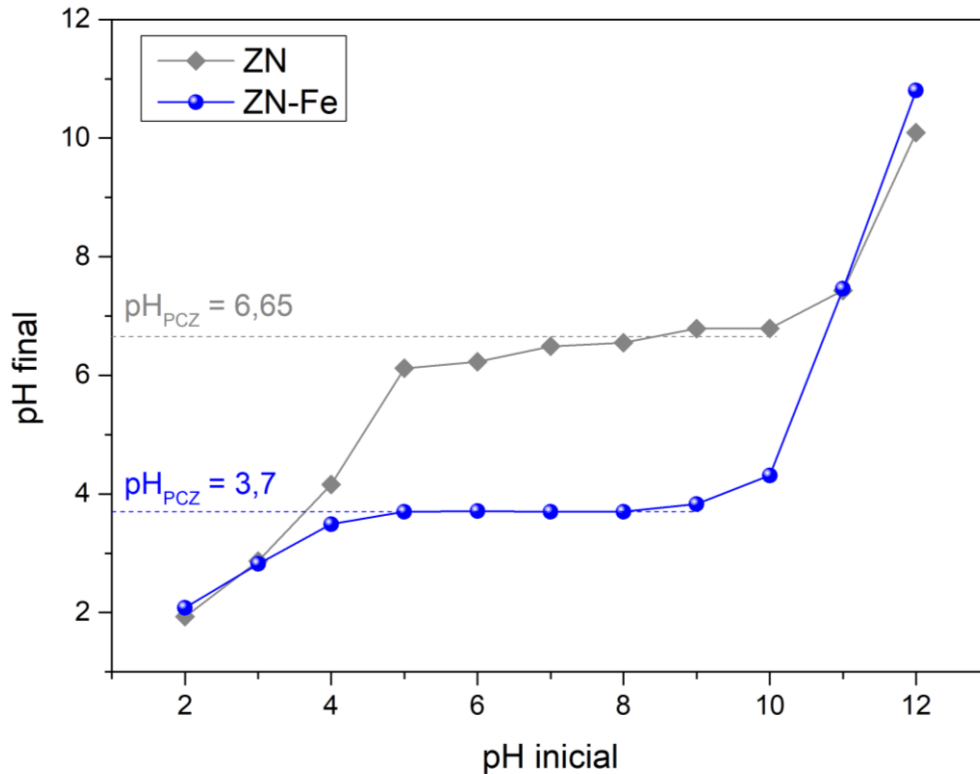


Figura 3: pH do ponto de carga zero da ZN e da ZN-Fe.

No presente trabalho, experimentos foram conduzidos na faixa de pH acima dos valores do pH_{PCZ} , portanto, a carga superficial do adsorvente foi negativa em toda a faixa de pH estudada. Isso influencia as interações do material com a dipirona, que possui um pK_a de 3,8 e exibe forma aniônica acima desse valor.

Em pH mais ácido, a dipirona é predominantemente neutra, dando origem a interações eletrostáticas favoráveis com os grupos carregados negativamente na superfície do adsorvente (Vidovix et al., 2023). No entanto, em toda a faixa de pH estudada, a capacidade de adsorção permaneceu inalterada, apesar da desprotonação da dipirona. Esse comportamento sugere o envolvimento de mecanismos além das interações eletrostáticas, como ligações de hidrogênio e interações π - π (Fachina et al., 2022; Licona et al., 2018).

3.2.2 Cinética de adsorção

O estudo cinético fornece informações essenciais para compreender o mecanismo de adsorção da ZN-Fe. A adsorção foi acompanhada por 24 horas na melhor condição encontrada, e os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem foram ajustados aos dados experimentais, conforme a Figura 4.

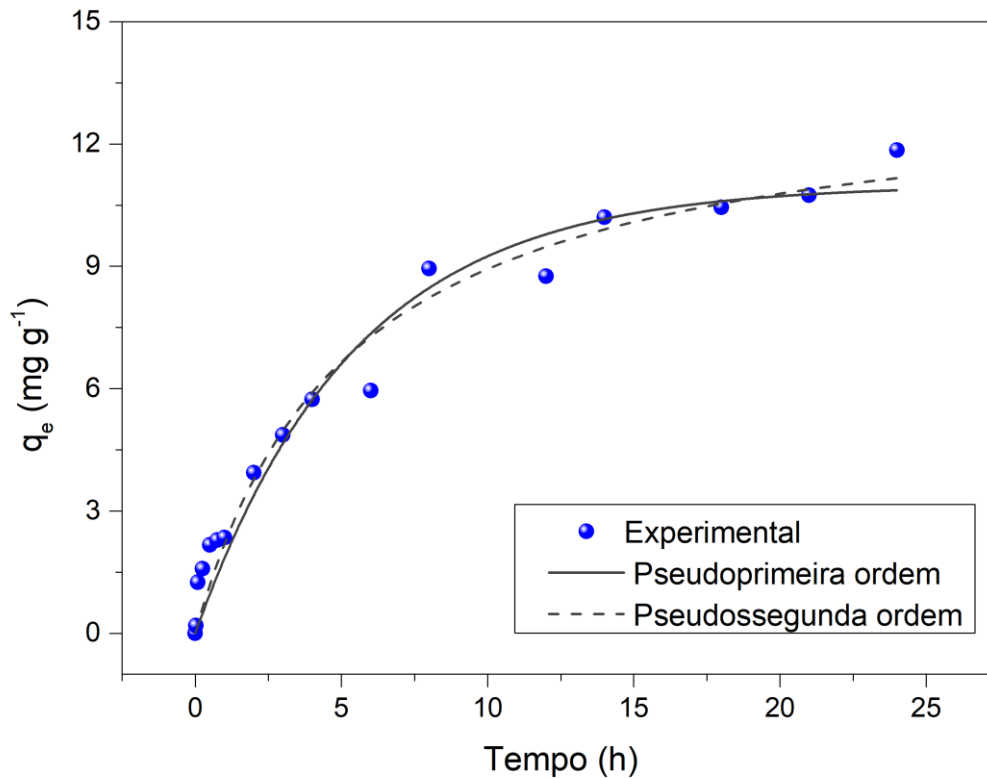


Figura 4: Cinética de adsorção da dipirona aplicada aos modelos de pseudoprima ordem e pseudosegunda ordem.

O resultado aponta que há uma rápida adsorção de dipirona nas primeiras horas de contato com a ZN-Fe. Em 8 horas de tempo de contato, cerca de 70% de saturação do adsorvente é atingida. No entanto, a velocidade do processo tem uma queda acentuada após esse tempo e a adsorção ocorre lentamente até alcançar o equilíbrio, em 12 horas.

A justificativa para a adsorção composta por uma fase rápida seguida por fase lenta pode ser atribuída aos sítios ativos ficarem saturados com o tempo ou por impedimento entre a superfície do adsorvente e as espécies de adsorvatos adsorvidas, resultando em uma adsorção lenta da dipirona (Mondal et al., 2016; Portinho; Zanella; Féris, 2017).

O modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, em comparação com os do modelo de pseudoprima ordem, apresentando um bom coeficiente de correlação ($R^2 = 0,972$) e um q_e em concordância com o valor experimental obtido ($13,579 \text{ mg g}^{-1}$). Esse resultado revela que o modelo cinético de pseudosegunda ordem é aplicável para descrever o comportamento cinético de adsorção da dipirona no material, indicando que o principal mecanismo é a adsorção nos sítios ativos, sendo relacionada com a disponibilidade dos mesmos (Guo; Wang, 2019). O modelo de pseudosegunda ordem é um dos mais utilizados para retratar procedimentos que englobam interações químicas, assumindo que esta etapa é a fase limitante da taxa (Aigbe et al., 2021; Khalid et al., 2022).

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, tem-se que a modificação da zeólita com sais de ferro foi efetivamente aplicada pelo método de troca iônica. Foi constatado pela



caracterização que se trata de um material poroso com rugosidade superficial. Observou-se que a capacidade de adsorção da dipirona não apresentou grandes alterações com o pH, indicando que o processo envolve interações químicas. Os dados cinéticos demonstraram que o equilíbrio foi alcançado em 12 h e obtiveram um melhor ajuste ao modelo de pseudossegunda ordem. Assim, conclui-se que a ZN-Fe apresenta potencial na remoção da dipirona de águas contaminadas.

REFERÊNCIAS

AIGBE, U. O. et al. Fly ash-based adsorbent for adsorption of heavy metals and dyes from aqueous solution: a review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 14, p. 2751–2774, 2021.

DE ANDRADE, M. B. et al. Innovative adsorbent based on graphene oxide decorated with Fe₂O₃/ZnO nanoparticles for removal of dipyrone from aqueous medium. **Materials Letters**, v. 238, p. 233–236, 2019.

FACHINA, Y. J. et al. Graphene oxide functionalized with cobalt ferrites applied to the removal of bisphenol A: ionic study, reuse capacity and desorption kinetics. **Environmental Technology**, v. 43, n. 9, p. 1388–1404, 16 abr. 2022.

GOMES, R. N. et al. Understanding the dipyrone oxidation allying electrochemical and computational approaches. **Analytica Chimica Acta**, v. 1051, p. 49–57, 2019.

GUAYA, D. et al. Modification of a natural zeolite with Fe(III) for simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solutions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 6, p. 1737–1746, 1 jun. 2016.

GUO, X.; WANG, J. A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 288, p. 111100, 2019.

HEREDIA, A. et al. Compared arsenic removal from aqueous solutions by synthetic mixed oxides and modified natural zeolites. **Adsorption**, v. 25, n. 7, p. 1425–1436, 2019.

Iazdani, F.; Nezamzadeh-Ejhieh, A. FeO-Clinoptilolite nanoparticles: Brief characterization and its photocatalytic kinetics towards 2,4-dichloroaniline. **Chemical Physics**, v. 550, 2021.

Kadium, A. H.; Sharif, J. A.; Akhgar, B. N. Evaluating microstructure and surface changes of clinoptilolite after mechanical activation, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 713, 2025.

KHALID, W. et al. Fabrication and characterization of a novel Ba²⁺-loaded sawdust biochar doped with iron oxide for the super-adsorption of SO₄²⁻ from wastewater. **Chemosphere**, v. 303, p. 135233, 2022.

LICONA, K. P. M. et al. Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, p. 195–204, 2018.



LIU, Y. et al. Clinoptilolite based zeolite-geopolymer hybrid foams: Potential application as low-cost sorbents for heavy metals. **Journal of Environmental Management**, v. 330, p. 117167, 2023.

LOPEZ-HERGUEDAS, N. et al. Comprehensive micropollutant characterization of wastewater during Covid-19 crisis in 2020: Suspect screening and environmental risk prioritization strategy. **Science of The Total Environment**, v. 873, p. 162281, 2023.

MONDAL, S. et al. Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: Equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and ecotoxicological studies. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 581–594, 2016.

NARIN, G.; ALBAYRAK, Ç. B.; ÜLKÜ, S. Antibacterial and bactericidal activity of nitric oxide-releasing natural zeolite. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 4, p. 560–568, dez. 2010.

NOORI, M.; TAHMASEBPOOR, M.; FOROUTAN, R. Enhanced adsorption capacity of low-cost magnetic clinoptilolite powders/beads for the effective removal of methylene blue: Adsorption and desorption studies. **Materials Chemistry and Physics**, v. 278, p. 125655, 2022.

PORTINHO, R.; ZANELLA, O.; FÉRIS, L. A. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 202, p. 178–187, 2017.

QUADRA, G. R. et al. Do pharmaceuticals reach and affect the aquatic ecosystems in Brazil? A critical review of current studies in a developing country. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1200–1218, 2017.

SMILJANIĆ, D. et al. Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from water by zeolite-rich composites: The interference of inorganic anions on the ibuprofen and naproxen adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 286, p. 112168, 2021.

TASIĆ, Ž. Z.; BOGDANOVIĆ, G. D.; ANTONIJEVIĆ, M. M. Application of natural zeolite in wastewater treatment: A review. **Journal of Mining and Metallurgy A: Mining**, v. 55, n. 1, p. 67–79, 2019.

Vidovix, T. B., Januário, E. F. D., Bergamasco, R., Vieira, A. M. S. Efficient removal of sertraline hydrochloride from wastewater using banana peels functionalized: performance adsorption, mechanisms and applicability. **Environmental Technology**, 45(11), 2119–2131, 2023.