

## *Isotermas de adsorção de ivermectina em carvão ativado funcionalizado com grafeno*

A ivermectina é um Contaminante Emergente de destaque e seu consumo apresentou um crescimento de 557% no Brasil em 2020. Foi estudado um método de remoção do contaminante por adsorção utilizando um carvão ativado funcionalizado com grafeno. As isotermas encontradas denotam um processo favorável e o modelo que melhor descreveu os dados foi o de Freundlich, concordando com os resultados de outras pesquisas com carvões similares.

**Palavras-chave:** Ivermectina; Adsorção; Isotermas; Grafeno.

## *Adsorption isotherms of ivermectin on graphene oxyde functionalized activated carbon*

Ivermectin is a notable Emerging Contaminant and its consumption in Brazil was increased by 557% in 2020. A removal method by adsorption using an activated carbon functionalized with graphene oxide was put to the test. The isotherms found showed favorable behaviour and the best model was Freundlich's, agreeing with results found by other works with similar adsorbents.

**Keywords:** Ivermectin; Adsorption; Isotherms; Graphene.

Topic: Engenharia Química

Received: 03/06/2021

Approved: 04/07/2021

Reviewed anonymously in the process of blind peer.

**Eduardo Possebon**

Universidade Estadual de Maringá, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/1892407347069606>  
[eduardo.possebon96@gmail.com](mailto:eduardo.possebon96@gmail.com)

**Marcelo Fernandes Vieira** 

Universidade Estadual de Maringá, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/5654735215017528>  
<https://orcid.org/0000-0001-7290-8569>  
[mfvieira2@uem.br](mailto:mfvieira2@uem.br)



DOI: 10.6008/CBPC2318-3055.2021.002.0009

### Referencing this:

POSSEBON, E.; VIEIRA, M. F.. Isotermas de adsorção de ivermectina em carvão ativado funcionalizado com grafeno. **Engineering Sciences**, v.9, n.2, p.101-109, 2021. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2318-3055.2021.002.0009>

## INTRODUÇÃO

Contaminantes emergentes (CEs) são substâncias químicas de diversos tipos que ainda não são removidos devidamente pelos processos convencionais de tratamento de água e efluentes. Enquadram-se nessa classe hormônios, antibióticos, plastificantes, anti-inflamatórios, pesticidas, surfactantes, produtos farmacêuticos e de higiene (STARLING et al., 2019; BASHEER, 2018). Sua presença no ambiente se deve aos efluentes industriais, descarte incorreto de produtos e excreção pelo organismo humano e animal (STARLING et al., 2019; GOGOI et al., 2018).

Uma vez no ambiente, os CEs podem causar impactos ecológicos graves mesmo em baixas concentrações (DU et al., 2015). Presentes na água para consumo humano, podem causar problemas de saúde irreversíveis com a exposição por longos períodos (FERREIRA et al., 2013; BILA et al., 2007). Muitas substâncias utilizadas regularmente em todo mundo podem causar impactos ambientais devastadores, podendo até mesmo aumentar o risco de extinção de espécies (FINCH et al., 2020). Esse quadro motiva a procura por métodos de remoção de CEs para melhorar os processos de tratamento realizados atualmente.

Dentre esses contaminantes a ivermectina ganha destaque por ser utilizada como medicamento para tratar tanto seres humanos como também bovinos e equinos. Trata-se de um antiparasitário utilizado em larga escala na criação do gado em diversos países incluindo o Brasil (COSTA et al., 2012). Uma vez lançada no ambiente a substância é tóxica e pode gerar desequilíbrios ecológicos através da eliminação de indivíduos na cadeia alimentar (FINCH et al., 2020). Em 2020, foi relatado pelo Conselho Federal de Farmácia um aumento de 557% no consumo do medicamento no Brasil, causado pela disseminação da crença, sem evidências científicas, de que o mesmo possa prevenir ou curar a infecção pelo vírus da COVID-19. Diante disso, torna-se imperativa a procura por formas de remoção desse contaminante.

Uma das soluções para separar contaminantes presentes em baixas concentrações na água é agregar uma etapa de adsorção dentre os processos finais do tratamento (THORNTON, 2001). A adsorção é um fenômeno em que moléculas dispersas (adsorvato) interagem com a superfície de um sólido (adsorvente). Essa interação pode ser física, por meio das forças de Van der Waals (fisissorção) ou através de uma ligação química (quimissorção). A fisissorção não é específica e pode ocorrer ao longo de toda a superfície adsorvente, promovendo a formação de multicamadas. Já a quimissorção é altamente específica e localizada, ocorrendo somente nos sítios ativos da superfície (ARIAS, 2013).

O estudo das isotermas de adsorção é de extrema importância pois influencia diretamente nas variáveis de processo aplicáveis e na viabilidade da separação. Há diversos modelos que descrevem o fenômeno, cuja aplicabilidade depende da afinidade entre a espécie, da estrutura do sólido e do tipo de interação (NASCIMENTO et al., 2014).

O equilíbrio entre a espécie em solução ( $C_e$ ) e a espécie adsorvida ( $q_e$ ) é representado graficamente pelas isotermas de adsorção. Elas podem ser obtidas experimentalmente utilizando uma mesma massa de carvão e variando a concentração inicial das amostras. A modelagem de tais dados permite obter informações sobre o fenômeno, incluindo a capacidade máxima de adsorção do material (COONEY, 1999). Há diversos modelos para o processo de adsorção, destacando-se pelo seu maior uso o de Langmuir e o de

Freundlich.

O modelo de Langmuir supõe que existe um número definido de sítios disponíveis para adsorção, cada um comportando uma única molécula de adsorvato. Além disso, é postulado que todos os sítios possuem a mesma energia e as moléculas não interagem umas com as outras, formando uma monocamada sobre a superfície. Com tais contornos é possível obter a Equação 1 (LANGMUIR, 1916).

$$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Em que  $q$  representa a quantidade do soluto adsorvido no equilíbrio por massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $K_L$  é constante de interação adsorvato/adsorvente ( $\text{L.mg}^{-1}$ ). É possível linearizar a equação para facilitar o ajuste aos dados experimentais, e nesse caso obtém-se a Equação 2.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e} \quad (2)$$

A plotagem de um gráfico  $1/q_e$  versus  $1/C_e$  permite, através de regressão linear, avaliar a aplicabilidade do modelo e calcular as constantes  $q_{max}$  e  $K_L$  (NASCIMENTO et al., 2014).

Já o modelo de Freundlich pode ser aplicado para superfícies heterogêneas e propõe a formação de multicamada. É postulada uma distribuição exponencial das energias de adsorção dos sítios, e dessa forma obtém-se a Equação 3 (FEBRIANTO et al., 2009).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Em que  $1/n$  é uma constante relacionada à heterogeneidade da superfície e  $K_F$  a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$ ). A forma linearizada do modelo é dada pela Equação 4.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

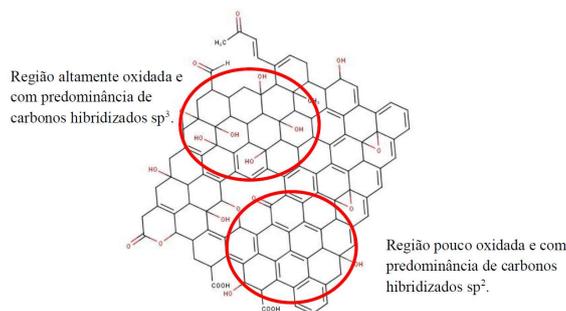
O valor de  $n$  entre 1 e 10 indica uma adsorção favorável, sendo que quanto maior o valor, mais fortemente se dá a interação (SITE, 2001).

A maior parte dos materiais utilizados como adsorventes possuem uma estrutura porosa bem desenvolvida devido ao grande aumento na área disponível para contato ao longo de toda a superfície. (NASCIMENTO et al., 2014). O carvão ativado é um desses materiais, sendo largamente empregado em inúmeros processos de separação. Ao passar por um processo de funcionalização a estrutura eletroquímica da sua superfície é alterada, o que pode trazer melhorias para o processo como um todo (ARRIGO et al., 2009; COUTO JUNIOR, 2014).

Uma forma de funcionalizar o carvão muito estudada atualmente é a adição de grafeno, espécie que atrai interesse por sua estrutura eletrônica peculiar. Resultados indicam sua eficácia na remoção de metais pesados e corantes. O óxido de grafeno trata-se justamente do material acrescido quimicamente de grupos funcionais oxigenados, sendo uma grande vantagem a constância de seu comportamento frente a

alterações de pH e presença de íons interferentes (MALIYEKKAL et al., 2013). Estudos recentes vêm encontrando também altas velocidades de adsorção (WERNKE et al., 2019).

O modelo mais aceito para a estrutura do óxido de grafeno é o de Lerf-Klinowski, que pressupõe a existência de duas regiões distintas, um pouco funcionalizada com predominância de anéis benzênicos, e outra altamente oxidada, formando uma espécie de “ilhas” com grupos hidroxila e epóxido no centro grupos aldeído e carboxila nas extremidades. A Figura 1 traz uma representação do modelo, em que o formato tetraédrico dos carbonos  $sp^3$  traz rugosidade nas áreas oxidadas, em oposição à superfície totalmente plana no restante do material (DREYER et al., 2014).



**Figura 1:** Modelo de Lerf-Klinowski para a estrutura do óxido de grafeno. **Fonte:** Konzen (2018).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é a construção e análise a cinética de adsorção da ivermectina sobre o carvão ativado funcionalizado com óxido de grafeno diluído em água desenvolvido por Wernke et al. (2019).

## METODOLOGIA

O carvão utilizado fora previamente funcionalizado seguindo a metodologia descrita por Wernke et al. (2019). Nesta, o material é inicialmente pré-oxidado na presença de  $P_2O_5$  e  $H_2SO_4$ . Em seguida é empregado  $K_2S_2O_8$ , sendo o solvente utilizado em todo o processo a água destilada. Na oxidação propriamente dita são utilizados  $H_2SO_4$ ,  $KMnO_4$  e  $H_2O_2$ .

A ivermectina foi adquirida em farmácia popular na forma de comprimidos e diluída em acetonitrila após moagem em almofariz e pistilo de porcelana. A concentração do contaminante foi aferida em um espectrofotômetro a 254 nm e o carvão foi pesado em balança analítica.

Os ensaios para construção das isotermas foram realizados em agitador com banho maria a 100 rpm, sendo utilizadas 10 amostras em triplicata com concentrações entre 5 e 90 mg/l. A massa de carvão em todos os testes foi de 15 mg e as isotermas foram aferidas nas temperaturas de 22°C, 35°C e 45°C. O tempo de experimento em todos os casos foi de 24 horas e as alíquotas foram filtradas imediatamente após a coleta em papel filtro sobre funil de vidro totalmente seco.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os conjuntos de dados obtidos após os experimentos descritos.

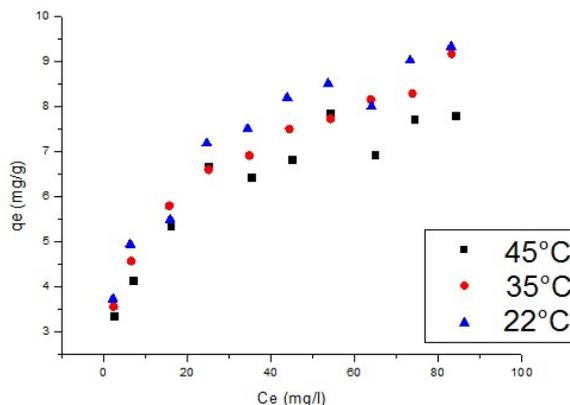


Figura 1: Isotermas de adsorção de ivermectina nas três temperaturas estudadas.

É possível observar, pela forma das curvas, que se trata de um processo favorável. As Figuras 2 a 4 trazem o ajuste do modelo de Langmuir para os três conjuntos de dados.

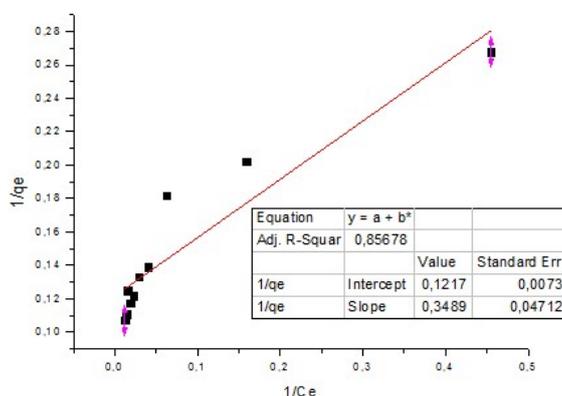


Figura 2: Ajuste linear do modelo de Langmuir para a isoterma a 22°C.

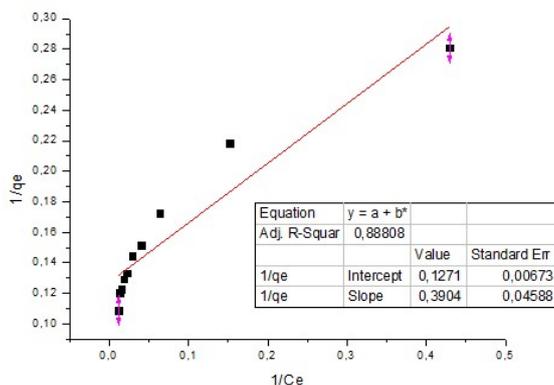


Figura 3: Ajuste linear do modelo de Langmuir para a isoterma a 35°C.

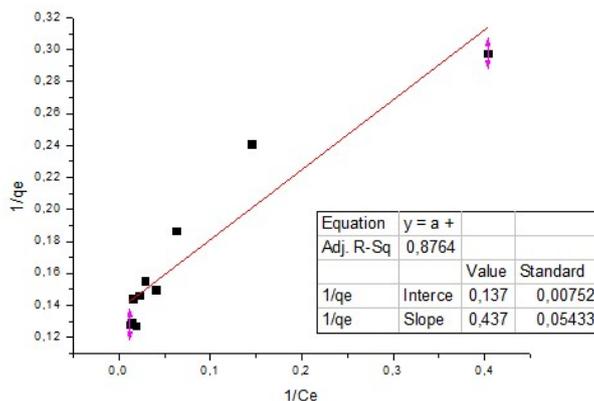


Figura 4: Ajuste linear do modelo de Langmuir para a isoterma a 45°C.

Nos três casos fica evidente a não linearidade da plotagem, indicando que o modelo não descreve bem o comportamento da ivermectina na adsorção estudada. Nas Figuras 5 a 7 é mostrado o ajuste do modelo de Freundlich para os dados analisados.

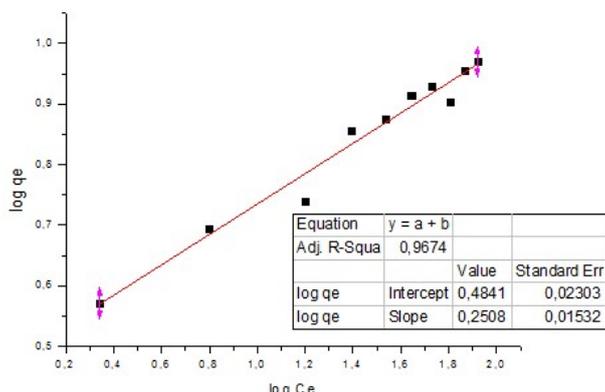


Figura 5: Ajuste linear do modelo de Freundlich para a isoterma a 22 °C.

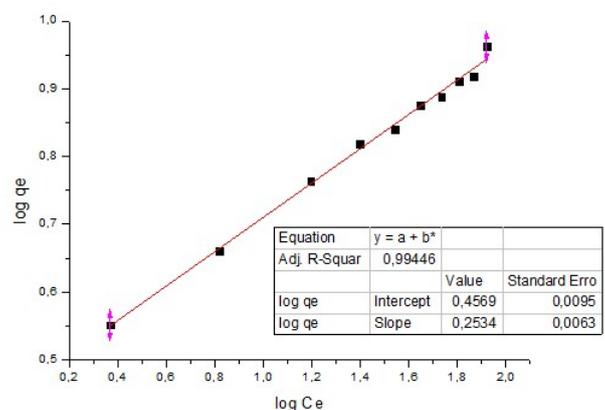


Figura 6: Ajuste linear do modelo de Freundlich para a isoterma a 35 °C.

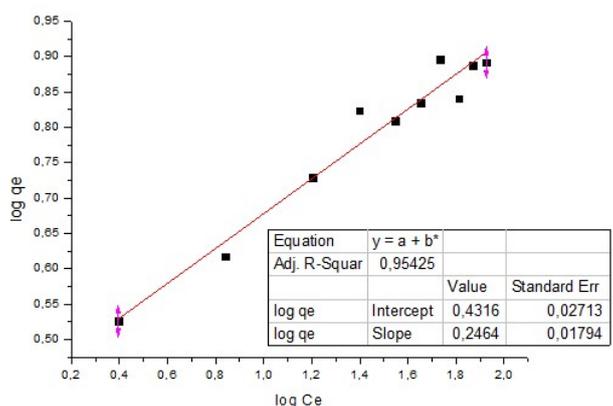


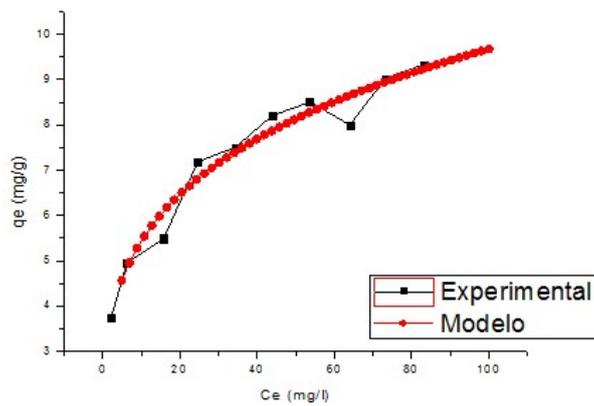
Figura 7: Ajuste linear do modelo de Freundlich para a isoterma a 45 °C.

O modelo de Freundlich se ajustou bem aos dados observados, retornando um coeficiente de correlação satisfatório nos três casos. Diante disso, é possível inferir que a adsorção da ivermectina sobre o carvão contendo óxido de grafeno se enquadra nas suposições do modelo: formação de multicamadas de adsorvato e sítios com energias de adsorção muito diferentes entre si. Essa última suposição faz sentido levando em conta a estrutura do óxido grafeno e suas “ilhas” contendo os grupos funcionais. Através do ajuste linear e da Equação 4, é possível calcular os parâmetros do modelo,  $n$  e  $K_F$ . Os valores calculados se encontram na Tabela 1.

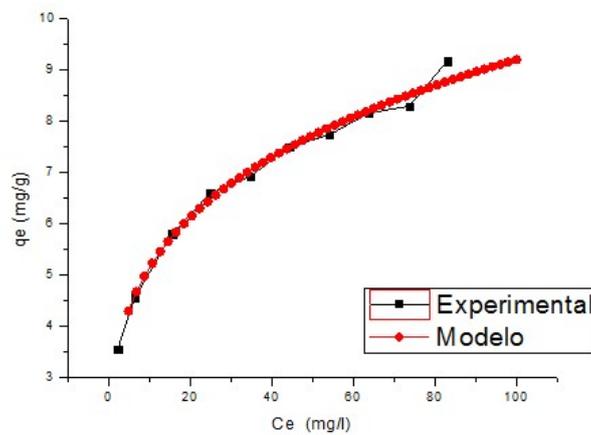
**Tabela 1:** Parâmetros do modelo de Freundlich calculados pela regressão linear das três isotermas.

Temperatura (°C)	Coefficiente angular (1/n)	Coefficiente linear (log K <sub>F</sub> )	K <sub>F</sub> (mg <sup>(1-1/n)</sup> g <sup>-1</sup> L <sup>1/n</sup> )	n
22	0,2508	0,4841	3,049	3,98
35	0,2534	0,4569	2,864	3,94
45	0,2464	0,4316	2,701	4,05

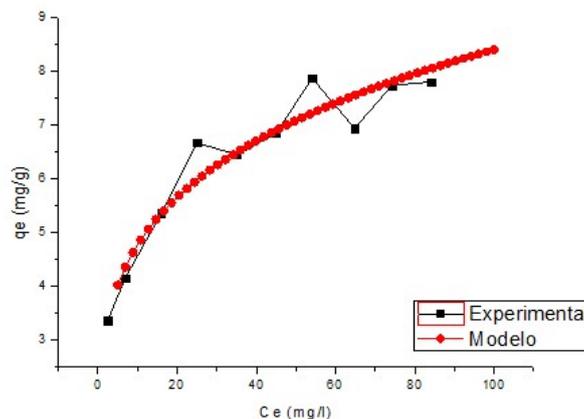
Os valores de n encontrados sugerem de fato uma adsorção favorável como previsto qualitativamente pela forma da isoterma. A diminuição do valor da constante K<sub>F</sub> com a temperatura sugere que se trata de um processo exotérmico. De fato, a adsorção apresentou em geral melhores resultados a temperaturas mais baixas. Utilizando os valores dos parâmetros foram construídos os gráficos das Figuras 8 a 10, confrontando o modelo com os dados experimentais.



**Figura 8:** Ajuste do modelo de Freundlich pra os dados experimentais a 22°C.



**Figura 9:** Ajuste do modelo de Freundlich pra os dados experimentais a 35°C.



**Figura 10:** Ajuste do modelo de Freundlich pra os dados experimentais a 45°C.

Os resultados obtidos concordam com os encontrados por Pereira et al. (2012), que também determinou o modelo de Freundlich como o melhor ajuste para a adsorção de ivermectina em solos. Outros trabalhos utilizando grafeno com outros contaminantes também chegaram à mesma conclusão (FALZIROLLI, 2018; SAMARTINI, 2017). Como a molécula da ivermectina é rica em grupos oxigenados, principalmente hidroxilas, pode-se supor que a interação ocorra por meio de Forças de Van der Waals ou ligação de hidrogênio com os grupos do óxido de grafeno, o que acarreta uma adsorção em multicamada, que está de acordo com o modelo analisado.

## CONCLUSÕES

Carvões ativados funcionalizados com óxido de grafeno diluído em água podem ser utilizados a temperaturas próximas da ambiente para remoção de ivermectina em soluções na faixa de 5-100 mg/l descrevendo comportamento favorável.

O equilíbrio é descrito pelo modelo de Freundlich com coeficiente de correlação R<sup>2</sup> superior a 0,950. Os parâmetros calculados confirmam a adsorção favorável e atestam ainda que se trata de um processo exotérmico. Torna-se necessário o estudo de outros aspectos do processo, como a cinética de adsorção, efeito da rotação e pH, e experimentos em coluna para analisar a aplicabilidade do carvão para remoção da ivermectina no tratamento de água e efluentes.

## REFERÊNCIAS

ARIAS, D. G.. **Contaminantes emergentes, seus efeitos no meio ambiente e desafios para novos mecanismos de purificação de água**. Unicamp, 2013.

ARRIGO, R.; HÄVECKER, M.; WRABETZ, S.; BLUME, R.; LERCH, M.; MCGREGOR, J.; PARROTT, E. P. J.; ZEITLER, J. A.; GLADDEN, L. F.; GERICKE, A. K.; SCHLÖGL, R.; SU, D. S.. **Tuning the Acid/Base Properties of Nanocarbons by Functionalization via Amination**. University of Cambridge, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja910169v>

BASHEER, A.. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. **Journal of Molecular Liquids**, v.261, p.583-593, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.021>

BILA, D. M.; DEZOTTI, M.. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. **Quim. Nova**, v.30, p.651-666, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300027>

CONSELHO FEDERAL DE FARMÁCIA. **Busca de fórmulas milagrosas contra a Covid-19 continua impulsionando vendas de medicamentos**. 2021.

COONEY, D. O.. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

COSTA, F. M.; NETTO, A. D. P.. Desenvolvimento e aplicação de métodos para a determinação de ivermectina em medicamentos de uso veterinário. **Química Nova**, São Paulo, v.35, n.3, p.616-622, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000300031>

SITE, A. D.. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sor-bent/water systems and sorption coefficients

for selected pollutants: a review. **Journal of Physical and Chemical Reference**, v.30, p.187-439, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1347984>

DREYER, D. R.; TODD, A. D.; BIELAWSKI, C. W.. **Harnessing the chemistry of graphene oxide**. **Chemical Society Reviews**, v.43, n.15, p.5288-5301, 2014.

DU, B.; HADDAD, S. P.; LUEK, A.; SCOTT, W. C.; SAARI, G. N.; BURKET, S. R.; BREED, C. S.; KELLY, M.; BROACH, L.; RASMUSSEN, J. B.; CHAMBLISS, C. K.; BROOKS, B. W.. Bioaccumulation of human pharmaceuticals in fish across habitats of a tidally influenced urban bayou. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.35, p.966-974. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/etc.3221>

FALZIROLLI, G. P.. **Material híbrido de paper clay/óxido de grafeno para adsorção de azul de metileno**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2018.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJIA, S.. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p.616-645, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>

FINCH, D.; SCHOFIELD, H.; FLOATE, K. D.; KUBASIEWICZ, L. M.; MATHEWS, F.. Implications of Endectocide Residues on the Survival of Aphodiine Dung Beetles: a meta-analysis. University of Sussex, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/etc.4671>

LEIMELLE, H.; GOMEZ, E.. Farmacêutica no meio ambiente. **Environ Sci. Pollut. Res.**, v.23, p.4961-4963, 2016.

COUTO JUNIOR, O. M.. **Adsorção de cafeína e paracetamol em carvão ativado funcionalizado**. Universidade Estadual de Maringá, 2014.

KONZEN, R. A.. **Aplicação de carvão pulverizado e óxido de grafeno na remoção de bisfenol a da água**. Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

LANGMUIR, I.. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v.40, n.9, p.1361-1403, 1918.

MALIYEKKAL, S. M.; SREEPRASAD, T. S.; KRISHNAN, D.; KOUSSER, S.; MISHRA, A. K.; WAGHMARE, U. V.; PRADEEP, T. Graphene: a reusable substrate for unprecedented adsorption of pesticides. **Small**, v.9, n.2, p.273-283, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201201125>

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2014.

PEREIRA, L. A.; RATH, S.; FOSTIER, A. H.. **Adsorção de ivermectina em solos característicos do Estado de São Paulo**. 2012.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B.. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, São Paulo, v.35, n.7, p.1369-1374, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000700016>

SAMARTINI, M. M. P.. **Aplicação de grafeno e nanocompósitos de grafeno na remoção de compostos orgânicos aromáticos de matriz aquosa: uma revisão**. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2017.

FERREIRA, Z. S.; SANTANA, C. M.; RODRÍGUEZ, J. J. S.. **Analytical methodologies for the determination of endocrine disrupting compounds in biological and environmental samples**. 2013.

THORNTON, I.; BUTLER, D.; DOCX, P.; HESSON, M.; MAKROPOULOS, C.; MCMULLEN, M.; NIEUWENHUIJSEN, M.; PITMAN, A.; RAUTIU, R.; SAWYER, R.; SMITH, S.; WHITE, D.. **Pollutants in urban waste water and sewage sludge**. 2001.

WERNKE, G.; BIADOLA, Q. L. S.; SANTOS, T. R. T.; SILVA, M. F.; KLEN, M. R. F.; BERGAMASCO, R.. **Adsorption of cephalixin in aqueous media by graphene oxide: kinetics, isotherm and thermodynamics**. 2019.

A CBPC – Companhia Brasileira de Produção Científica (CNPJ: 11.221.422/0001-03) detém os direitos materiais desta publicação. Os direitos referem-se à publicação do trabalho em qualquer parte do mundo, incluindo os direitos às renovações, expansões e disseminações da contribuição, bem como outros direitos subsidiários. Todos os trabalhos publicados eletronicamente poderão posteriormente ser publicados em coletâneas impressas sob coordenação da **Sustenere Publishing**, da Companhia Brasileira de Produção Científica e seus parceiros autorizados. Os (as) autores (as) preservam os direitos autorais, mas não têm permissão para a publicação da contribuição em outro meio, impresso ou digital, em português ou em tradução.