



INFLUÊNCIA DO pH NO USO DE NANOSORVENTE MAGNÉTICO NA REMOÇÃO DE AVERMECTINAS DE MATRIZES AMBIENTAIS AQUOSAS.

Lawanda F. S. Domingos (G)¹, Luan F. Costa (G)¹, Raphael R. Bretz (PG)¹, Maria C. Silva (PQ)¹

¹ Departamento de Ciências Naturais (DCNAT), Universidade Federal de São João del Rei, São João del Rei–MG, Brasil.
*crisiria@ufsj.edu.br

RESUMO

Um nanocompósito magnético constituído por carvão ativado e magnetita (AC/Fe₃O₄) foi empregado na remoção de abamectina (ABA) e eprinomectina (EPR) de matrizes aquosas. Esse material foi sintetizado a partir de resíduos provenientes da mineração de ferro (RMF). No presente estudo, os ensaios de adsorção foram conduzidos considerando a variação de parâmetros, com ênfase no pH da solução aquosa. Os resultados indicaram que a condição mais eficiente de remoção ocorreu em pH 5, utilizando 25 mg do adsorvente, com tempo de equilíbrio próximo a 60 minutos. A eficiência máxima de remoção observada para ABA e EPR foram de aproximadamente 85,32 ± 2,24 % e 90,67 ± 1,01 % respectivamente. Dessa forma, o nanocompósito AC/Fe₃O₄ demonstrou ser uma alternativa promissora para a remoção de avermectinas de efluentes domésticos e industriais, contribuindo para a mitigação da contaminação ambiental por resíduos farmacêuticos.

Palavras-chave: Abamectina, eprinomectina, adsorção, nanocompósito.

Introdução

As avermectinas, que são um grupo de substâncias usadas como antiparasitários na medicina veterinária e na agricultura, têm sido encontradas frequentemente em ambientes aquáticos. Isso acontece principalmente por causa do descarte inadequado e da baixa velocidade com que essas substâncias se decompõem. Avermectinas como a ivermectina, abamectina e eprinomectina possuem baixa solubilidade em água, mas são persistentes no ambiente e podem ser tóxicas para organismos que vivem na água, o que as torna uma preocupação importante para o meio ambiente (1).

Por isso, cada vez mais cresce o interesse em desenvolver métodos eficientes e sustentáveis para remover essas moléculas da água. Uma estratégia que tem se mostrado promissora é o uso de nanosorventes magnéticos. Esses materiais têm uma grande área de contato, são seletivos na sua ação e podem ser facilmente recuperados usando um campo magnético. No entanto, a capacidade desses nanosorventes de captar as avermectinas depende de fatores como o pH da solução e outras características físico-químicas, que podem influenciar bastante na eficiência do processo (2).

Experimental

Lixiviação ácida e determinação de ferro.

Para realizar a lixiviação ácida, foram usados 74,0 g de rejeito, que continha aproximadamente 40,98% de ferro, junto com 15,0 mL de água destilada e 170,0 mL de HCl P.A. Essa mistura foi aquecida a 80°C e agitada por duas horas. A concentração de Fe(III) no lixiviado ácido foi determinada por espectrofotometria no UV-visível pelo método da orto-fenantrolina. O procedimento envolve a redução prévia dos íons Fe(II) em Fe(III) e a formação de

um complexo colorido [Fe(o-fen)₃] que absorve a 510 nm (3). A curva de calibração obtida mostrou-se linear na faixa investigada (0, 25 – 2,0 mg/L) (4).

Síntese CA/Fe₃O₄

68 mmol de ferro III foram dissolvidos em 250 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se 8 g de carvão ativado comercial, mantendo-se a suspensão sob agitação e aquecimento a 80°C em atmosfera de nitrogênio. Em seguida, foram gotejados 34,5 mmol de FeSO₄·7H₂O e 50 mL de NH₄OH a 28% (v/v). A mistura foi agitada por uma hora. O precipitado preto foi coletado com um ímã, lavado até atingir pH neutro e seco em estufa a 60°C.

Ensaios de Adsorção.

O efeito do pH foi avaliado em ensaios de adsorção variando-se o pH da solução de água destilada em 5, 6, 7 e 9. Em frascos erlenmeyer foram adicionados 25 mg do adsorvente e 1,6 mL de solução de ABA e EPR diluídas em 10 mL de água destilada com diferentes pHs. As suspensões foram agitadas em incubadora, com agitação orbital a 200 rpm, por 60 minutos a 25°C. As análises foram realizadas em HPLC da Agilent®, utilizando uma coluna analítica Phenomenex® Gemini C18. A fase móvel foi constituída de acetonitrila: metanol: água (53: 35: 12, v/v/v), com uma vazão de 1,5 mL min⁻¹, volume de injeção da amostra de 20 µL. Os dados cromatográficos foram obtidos a 250 nm utilizando um detector ultravioleta-visível.

Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}).

Para a determinação do pH_{PCZ} do material adsorvente foram utilizadas soluções aquosas com os pHs de 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0. Os pHs das soluções foram ajustados com NaOH e HCl (ambos a 0,1 M). Assim 0,025g do material adsorvente foram adicionados a 10 mL de cada uma das soluções, o meio foi agitado

por 1 minuto, o pH inicial foi medido e após repouso de 24h mediu-se o pH final. O valor de pH_{PCZ} foi determinado por meio de um gráfico de pH inicial versus pH final.

Resultados e Discussão

O pH da amostra possui grande influência sobre a carga líquida da superfície do material adsorvente e também sobre as propriedades físico-químicas dos analitos, possuindo grande potencial de favorecer ou prejudicar o processo de adsorção (5).

O estudo do pH_{PCZ} é uma ferramenta importante para entender o comportamento da carga líquida do material adsorvente, dependendo do pH do meio, colaborando para a previsão de melhores condições de adsorção. A figura 1 apresenta a curva experimental para o teste de PCZ para o nanocompósito de Magnetita/Carvão Ativado sintetizado neste estudo.

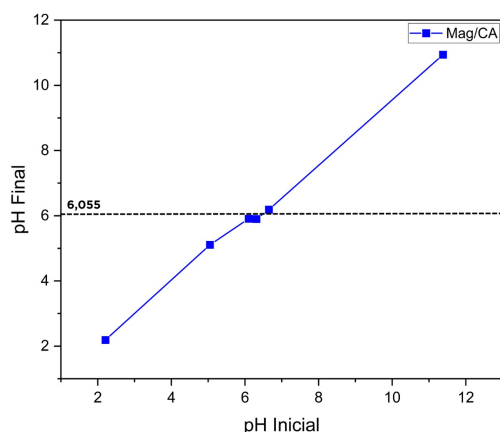


Figura 1. pH_{PCZ} para compósito de magnetita e carvão ativado. Fonte autoria própria

O resultado do teste de pH_{PCZ} indica que no valor de pH 6,055 o nanocompósito está eletricamente neutro, ou seja, ocorre um equilíbrio entre as cargas positivas e negativas presentes em sua superfície. Valores de pH inferiores a 6,055 indicam protonação do material, ou seja, os grupos funcionais ionizáveis do material estão carregados positivamente. Já em valores superiores a 6,055, a superfície do material apresenta carga negativa.

Foi investigado a influência do pH em uma faixa de 5,0 a 9,0. Os resultados podem ser observados na figura a seguir (figura 2).

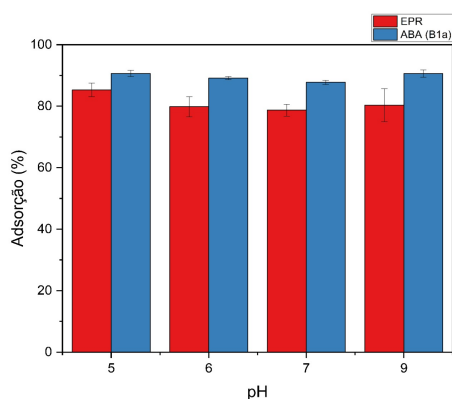


Figura 2. Influência do pH na eficiência da adsorção.

É possível observar que, para a faixa de pH estudada, os resultados não apresentaram diferença considerável para valores de adsorção. O pH 5,0 apresentou porcentagem de adsorção ligeiramente superior aos outros valores, sendo de $85,32 \pm 2,24$ % para a EPR e $90,67 \pm 1,01$ % para a ABA B1a. Neste valor de pH o nanocompósito possui carga superficial positiva, devido ao seu valor de pH_{PCZ} (6,055). Os valores de pK_a para ABA e EPR são de 7,66 e 12,49 respectivamente (6,7). No pH 5,0, que apresentou os

melhores resultados de adsorção, ambas as moléculas estão neutras, descartando interações eletrostáticas com o adsorvente. Assim, os processos predominantes entre os analitos e o nanocompósito envolvem efeitos hidrofóbicos, interações π - π (6) e forças de dispersão de London, mediadas por dipolos induzidos (8).

Conclusões

A remoção de ABA e EPR de soluções aquosas usando o nanocompósito de carvão ativado com Fe_3O_4 mostrou um desempenho muito eficiente, apresentando altas taxas de adsorção em todos os testes realizados. Os resultados indicam que o pH exerce um papel crítico na adsorção de EPR e ABA B1a pelo nanocompósito de Magnetita/Carvão Ativado, embora, na faixa testada (pH 5,0–9,0), as diferenças nas eficiências de adsorção não tenham sido tão consideráveis. O pH 5,0 foi a condição mais favorável para a adsorção de EPR (85,32%) e ABA B1a (90,67%) pelo nanocompósito. Nesse pH, o material apresenta carga superficial positiva, enquanto os analitos permanecem neutros. A adsorção ocorreu predominantemente por mecanismos não eletrostáticos, como interações hidrofóbicas, π - π e forças de dispersão de London mediadas por dipolos induzidos. Esses resultados destacam a eficiência do nanocompósito mesmo na ausência de atração eletrostática. Além disso, usar o AC/ Fe_3O_4 como adsorvente é uma opção mais sustentável e com menor impacto ambiental, o que reforça seu potencial em métodos mais ecológicos para tratar resíduos líquidos.

Agradecimentos

Agradeço à minha orientadora Maria Cristina Silva, à UFSJ, aos colegas do grupo LABIM e aos órgãos de fomento FAPEMIG e CNPq.

Referências

1. *J. Org. Chem.* 1996, 61, 4439-4445. Kolar, L. S., et al. (2008). *Environmental fate and effects of ivermectin in aquatic ecosystems*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(4), 933–938.
2. Darezereshki, E.; Darban, A. K.; Abdollahy, M.; Jamshidi, A. Synthesis of magnetite nanoparticles from iron ore tailings using a novel reduction-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 749, pp. 336-343, 2018.
3. GREENBERG, A.E.; CLESCERI, L.S.; EATON, A.D.; FRANSON, M.A.H. (Eds.), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (18th ed.), American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington (1992), p.3.
4. VICENTE, W. C. et al. DETERMINAÇÃO DE FERRO TOTAL EM SUPLEMENTOS ALIMENTARES POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR. *Anais da Mostra de Ensino, Pesquisa, Extensão e Cidadania (MEPEC)-ISSN 2596-0954*, v. 1, p. 59-63, 2016.
5. Shi Z, Li Q, Xu D, Huai Q, Zhang H. Graphene-based pipette tip solid-phase extraction with ultra-high performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry for the analysis of carbamate pesticide residues in fruit juice. *J Sep Sci.* 2016 Nov;39(22):4391-4397.
6. Florez, D.H.A., Teixeira, R.A., da Silva, R.C.S., Pires, B.C., Dutra, F.V.A., Borges, K., 2018. Pipette-tip solid-phase extraction using polypyrrole as efficient adsorbent for extraction of avermectins and milbemycins in milk. *Anal. Bioanal. Chem.* 410, 3361–3374
7. Chemizalze. <https://chemicalize.com/> (acessado em Julho 2025)
8. Kumar, K. V., et al. (2020). "The role of van der Waals forces and π - π interactions in the adsorption of organic molecules on carbonaceous materials." *Journal of Molecular Liquids*, 298, 112008.