



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
CENTRO DE ENGENHARIAS – CE
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

VITÓRIA CIBELY SILVEIRA PENHA

**TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM PARACETAMOL
ATRAVÉS DA ADSORÇÃO EM BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO**

MOSSORÓ/RN

2020

VITÓRIA CIBELY SILVEIRA PENHA

**TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM PARACETAMOL
ATRAVÉS DA ADSORÇÃO EM BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO**

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Wilton Miranda da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Rafael Barbosa Rios

MOSSORÓ/RN

2020

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

P399t Penha, Vitória Cibely Silveira.

Tratamento de efluentes contaminados com paracetamol através da adsorção em batelada e coluna de leito fixo / Vitória Cibely Silveira Penha. - 2020.

44 f. : il.

Orientador: Francisco Wilton Miranda da Silva.
Coorientador: Rafael Barbosa Rios.

Monografia (graduação) - Universidade Federal Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia Química, 2020.

1. Adsorção. 2. Carbono ativado. 3. Micropoluentes. 4. Paracetamol. 5. Fármacos. I. da Silva, Francisco Wilton Miranda, orient. II. Rios, Rafael Barbosa, co-orient. III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

VITÓRIA CIBELY SILVEIRA PENHA

**TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM PARACETAMOL
ATRAVÉS DA ADSORÇÃO EM BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO**

Monografia apresentada a Universidade
Federal Rural do Semi-Árido como
requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Defendida em: 06 / 02 / 2020.

BANCA EXAMINADORA

Francisco Wilton Miranda da Silva
Prof. Dr. Francisco Wilton Miranda da Silva (UFERSA)
Presidente

Paula Katherine B. da S. Valença
Profa. M^a. Paula Katherine Leonez da Silva Valença (UFERSA)
Membro Examinador

Ana Lorena de Brito Soares
Bel. Ana Lorena de Brito Soares (UFC)
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e aos irmãos de luz, por terem me guiado nessa longa caminhada até aqui e por toda ajuda em cada fase difícil. Agradeço aos grandes amores da minha vida, meus pais Magdala Freitas e Ribamar Penha, por serem os melhores pais que alguém pode ter, por nunca me pressionarem, por acreditarem em mim e me amarem acima de tudo, a minha irmã Rebeca Jordana e toda minha família, por todo apoio, carinho, suporte e incentivo que me foram dados, agradeço também ao meu noivo, Junior Carvalho, por sempre estar aqui por mim, por me animar, por não me deixar desistir e acreditar mais do que eu mesma que tudo ia dar certo.

Não poderia esquecer-me de agradecer aos meus amigos que me acompanharam nessa jornada, que tornaram os dias mais leves, mais fáceis e mais alegres, agradeço a todos que me ajudaram de alguma forma, mas especialmente a Esterfny Juliana por ser minha gêmea de mãos diferentes me ajudando a passar por qualquer dificuldade que a vida pudesse trazer, a Yedna Maria por ser minha parceira na EQ, a Ronnie do Carmo por ser o melhor amigo que alguém pode ter na vida, a Brenda Arruda, Fernandes Costa, Lucas Marques, Ana Lorena, Tereza Raquel, Jonas Rodrigues, Yago Neco, João Vitor e Maria Luedna, por serem a família que a UFERSA me deu, a Isabela Freitas, Celinne Moraes, Afrannia Rafaela e Thalita Sonaly por serem minhas “moiés”, a Romana Rênerly, Bruno Souza, Elionara Aline e Moraes Junior pela amizade dos velhos tempos.

Agradeço especialmente ao meu grupo de pesquisa, Mayara, Aline, Wendy, Emille, Aparecida e Débora, por tornarem os dias no laboratório mais alegres, ao meu orientador Wilton Miranda, pelo suporte dado durante o projeto, e ao meu co-orientador Rafael Rios, pelos ensinamentos compartilhados.

Por fim, mas não menos importante, agradeço a pessoa mais importante da minha vida, sem ela jamais teria chegado onde cheguei, nem teria vivido dias maravilhosos, muito menos alcançado tudo que conquistei até hoje, agradeço a mim mesma por não ter me permitido desistir por mais que tenha desanimado várias vezes durante o caminho, por sempre ter batido a poeira, levantado e prosseguido quando o que eu só queria era desistir. Obrigada a mim, por estar realizando o meu sonho.

“Because I am female I am expected to aspire to marriage I am expected to make my life choices always keeping in mind that marriage is the most important now marriage can be a source of joy and love and mutual support but why do we teach girls to aspire to marriage and we don't teach boys the same? We raise girls to see each other as competitors not for jobs or for accomplishments which I think can be a good thing but for the attention of men, we teach girls that they cannot be sexual beings in the way that boys are. Feminist the person who believes in the social political, and economic equality of the sexes.”

Chimamanda Ngozi Adichie

RESUMO

Atualmente existe uma grande preocupação com a contaminação das águas e com a procura de novos métodos de tratamento de efluentes, visto que pesquisas apontam a presença de micropoluentes emergentes em águas superficiais e subterrâneas. Dentre esses micropoluentes, encontram-se os fármacos, e por ser muito utilizado no mundo todo, o paracetamol é um dos mais encontrados em águas residuais. Os métodos existentes nas Estações de Tratamento de Água (ETAs) não são eficazes na remoção dessas substâncias da água, o que implica em um efeito cumulativo na água. Tendo em vista a necessidade de encontrar um tratamento adequado para a remoção desses poluentes, o presente trabalho busca avaliar um carbono ativado comercial (Norit GAC 1240) como material adsorvente para ser adotado em um processo de tratamento de efluentes contaminados com paracetamol. Para isso o material foi avaliado a partir de ensaios em batelada (método estático) e em leito fixo (método dinâmico), em que foi analisado o efeito do pH de solução, o tempo de equilíbrio da reação, a quantidade adsorvida de paracetamol nesse carbono ativado e o tempo de *breakthrough*. O carbono foi caracterizado em relação ao ponto de carga zero e em relação as suas propriedades texturais, por meio de isotermas de adsorção de N₂ a 77 K. Foram feitos ensaios de cinéticas e isotermas de adsorção, e o ensaio em leito fixo. Após todo o estudo e a análise dos resultados é possível afirmar que o carbono ativado Norit GAC 1240 é promissor na remoção de paracetamol em solução aquosa, apresentando tempo de equilíbrio em torno de 12 h e quantidade adsorvida de 167 mg/g na concentração de equilíbrio de 26 mg/L, que se mostra superior quando comparada aos dados da literatura, além disso, no ensaio de leito fixo se mostrou possuir uma grande capacidade de adsorção.

Palavras-chave: Adsorção. Carbono ativado. Micropoluentes. Paracetamol. Fármacos.

ABSTRACT

Currently there is great concern about the contamination of water and the search for new effluents treatment methods because research showed the presence of emerging micropollutants in surface water and groundwater. Among these micropollutants, there are drugs, and because it is widely used worldwide, paracetamol is one of the most commonly found in wastewater. The existing methods in Water Treatment Plants (WTPs) are not effective in removing these substances from the water, which implies having a cumulative effect on the water. In view of the need to find an adequate treatment for the removal of these pollutants, the present work seeks to bring a viable alternative for the treatment of effluents contaminated with paracetamol through adsorption using a commercial activated carbon as an adsorbent. For this, a study of a continuous process (fixed bed) and a discontinuous process (batch) was carried out, in which the effect of the solution pH, the reaction equilibrium time and the adsorbed amount of paracetamol for this carbon were analyzed. The carbon was characterized in relation to the zero charge point and in relation to its textural properties, by means of nitrogen adsorption isotherms (N_2) at 77 K. In the evaluation of the activated carbon as an adsorbent, tests of kinetics and isotherms of adsorption, and the fixed bed test. After all the study and analysis of the results it is possible to state that the activated carbon Norit GAC 1240 is promising in the removal of paracetamol in aqueous solution, presenting equilibrium time around 12 h and the amount adsorbed in the equilibrium concentration of ca. 167 mg/g that it is superior when compared to literature data, moreover, in the fixed bed test it has been shown to have a great adsorption capacity.

Keywords: Adsorption. Activated carbon. Micropollutants. Paracetamol. Drugs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Forma estrutural do paracetamol.	20
Figura 02 - Esquema de um sistema de leito fixo.....	26
Figura 03 – Aparato experimental de ensaios em leito fixo.	31

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 01 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K no Norit GAC 1240.	33
Gráfico 02 - Determinação do ponto de carga zero (pH _{PCZ}).	34
Gráfico 03 - Quantidade adsorvida de paracetamol em função do tempo.....	35
Gráfico 04 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.	36
Gráfico 05 - Quantidade adsorvida de paracetamol em função da concentração da solução...37	
Gráfico 06 - Isoterma de adsorção aplicada as modelos de Langmuir e Freundlich.....	38
Gráfico 07 - Comparação dos dados experimentais com dados da literatura.....	39
Gráfico 08 - Curva de breakthrough do paracetamol utilizando Norit GAC 1240 como adsorvente.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Classificação e principal função dos tratamentos de efluentes.	17
Tabela 02 - Concentração de diferentes fármacos em águas residuais.....	20
Tabela 03 - Reagentes utilizados para realização do presente trabalho.	27
Tabela 04 - Equipamentos utilizados para realização do presente trabalho.	28
Tabela 05 - Propriedades texturais do Norit GAC 1240.	32
Tabela 06 - Resultado do teste de pH.	34
Tabela 07 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do paracetamol em Norit GAC 1240.....	36
Tabela 08 - Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich do paracetamol em Norit GAC 1240.	38

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Objetivos	15
1.1.1. Objetivo geral	15
1.1.2. Objetivos específicos	15
2. REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1. Fármacos e a poluição das águas	16
2.2. Tratamento de água	16
2.3. Adsorção	18
2.3.1. Adsorvente	18
2.3.2. Adsorbato	18
2.4. Carbono ativado	19
2.5. Paracetamol	19
2.6. Ensaio em batelada	21
2.6.1. Modelos cinéticos de adsorção	21
2.6.1.1. Modelo de pseudo-primeira ordem	22
2.6.1.2. Modelo de pseudo-segunda ordem	23
2.6.2. Isotermas de adsorção	23
2.6.2.1. Isoterma de Langmuir	24
2.6.2.2. Isoterma de Freundlich	24
2.7. Ensaio em leito fixo	25
3. METODOLOGIA	27
3.1. Materiais	27
3.2. Métodos	28
3.2.1. Caracterização do adsorvente	29
3.2.1.1. Caracterização textural	29

3.2.1.2.	Ponto de carga zero (pH_{PCZ})	29
3.2.2.	Teste de pH.....	30
3.2.3.	Cinética de adsorção	30
3.2.4.	Isoterma de adsorção	31
3.2.5.	Ensaio em leito fixo.....	31
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1.	Caracterização textural	32
4.2.	Ponto de carga zero (pH_{PCZ})	33
4.3.	Teste de pH	34
4.4.	Cinética de adsorção	35
4.5.	Isoterma de adsorção	37
4.6.	Ensaio em leito fixo	39
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
	REFERÊNCIAS.....	43

1. INTRODUÇÃO

Medicamentos são utilizados a décadas, porém apenas nos últimos anos se teve a preocupação de que esses materiais poderiam acarretar problemas ao meio ambiente quando descartados de forma incorreta. Com o avanço da tecnologia, os fármacos foram sendo detectados em pequenas quantidades em cursos de água e classificados como contaminantes emergentes, pois apesar de estarem no meio ambiente em uma baixa concentração podem causar uma série de danos à saúde de animais e humanos devido a sua grande interação com o sistema endócrino dos mesmos (RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Recentemente, estudos apontaram a presença de uma grande quantidade de fármacos tanto em águas residuais quanto em águas tratadas, mostrando a ineficiência dos métodos convencionais de tratamento de água quanto à remoção destas substâncias específicas, a saber: ácido acetilsalicílico e salicílico, paracetamol, ibuprofeno, amlodipina, cafeína, cetoprofeno, ciprofloxacina, diclofenaco, moxifloxacina, dentre outros. Tais substâncias são um risco a saúde humana e ao meio ambiente, pois são substâncias que reagem diretamente no sistema endócrino dos seres vivos, além de possuírem caráter cumulativo e devido a isso geram maiores impactos no meio ambiente (HOPPEN et al., 2019).

Deve-se ter em mente que essa contaminação por fármacos não está sujeita apenas a medicamentos utilizados em seres humanos, como também pelo uso de antibióticos e hormônios na medicina veterinária. Além do descarte incorreto desses materiais, alguns medicamentos quando utilizados e não absorvidos de forma completa, acabam sendo excretados praticamente inalterados na rede de esgotos, onde ainda não existe um tratamento eficaz na remoção desses micropoluentes (TORRES et al., 2012).

O paracetamol é um dos medicamentos mais utilizados no mundo todo devido seu caráter analgésico e antitérmico, além disso a aquisição deste medicamento se faz sem prescrição médica, ou seja, sua venda é livre e de fácil acesso o que acarreta em um amplo consumo deste por parte da população, gerando uma grande quantidade de paracetamol presente em efluentes (BERNAL et al., 2017).

Com isso, têm-se a necessidade do desenvolvimento de tecnologias que consigam atuar na remoção destes compostos dos efluentes, com o intuito de complementar o atual modelo de tratamento de águas existente. A partir desta necessidade surgiu o processo de adsorção sendo

utilizado para remoção de fármacos, que vem sendo fortemente estudado tanto com adsorventes comerciais quanto sintetizados (RIVERA-UTRILLA et al., 2013; TORTET et al., 2017; HOPPEN et al., 2019). Os processos de adsorção podem ser feitos tanto em batelada quanto em leito fixo, o processo em batelada tem sido o foco de trabalhos, pois fornece dados sobre a cinética e os mecanismos da adsorção enquanto o processo contínuo tem como foco a sua aplicação em maior escala (RIVERA-UTRILLA et al., 2013; LUO et al., 2014).

Muitos estudos têm sido realizados tendo como base a utilização de carbono ativado como adsorvente e os mesmos tem se mostrado promissores quanto a remoção de compostos recalcitrantes. Além disso, adsorção em carbono ativado possui baixo custo de implantação, fácil operação e uma elevada eficiência frente a outros métodos alternativos (RHEINHEIMER, 2016).

Sabendo disso, utilizar o processo de adsorção com carbono ativado pode ser considerado uma alternativa viável no tratamento de efluentes contendo fármacos, e por esse motivo foi escolhido como objeto de estudo do presente trabalho.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

Avaliar a adsorção de paracetamol utilizando carbono ativado comercial como adsorvente em processos em batelada e em coluna de leito fixo.

1.1.2. Objetivos específicos

- Estudar o efeito do pH de solução na adsorção.
- Determinar a cinética e o equilíbrio de adsorção que regem o processo em batelada.
- Propor as melhores condições para a adsorção de paracetamol.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Fármacos e a poluição das águas

Fármacos são substâncias químicas utilizadas com o intuito de prevenir, diagnosticar e tratar doenças. Devido a isso, são amplamente utilizadas pelos seres humanos desde muito tempo, e por muitos anos não houve preocupação com seu descarte, até que pequenas quantidades começaram a ser encontradas em cursos de água, contaminando o ambiente aquático, e devido a suas funções é preocupante sua presença mesmo que seja em pequenas quantidades (SCHELLACK, 2006; HOPPEN, 2017).

Os fármacos são classificados como micropoluentes emergentes, que são os quais se encontram no meio ambiente em pequenas quantidades e que, em sua maioria, não possuem regulamentação na legislação vigente quanto aos seus limites permitidos, além disso, os mesmos podem causar alterações aos sistemas endócrinos dos seres vivos e com isso tornou-se um problema ambiental discutido atualmente (HOPPEN, 2017).

2.2. Tratamento de água

Fármacos possuem características que facilitam sua disseminação e persistência no meio ambiente, como, por exemplo, suas propriedades físico-químicas de resistência, o fato de serem em grande maioria lipofílicos, bioacumulativos e possuírem baixa pressão de vapor. Devido a essa facilidade, tem se encontrado cada vez mais matrizes ambientais contaminadas com tais substâncias, além da facilidade de disseminação as técnicas analíticas têm melhorado com o passar dos anos, sendo possível detectar concentrações antes não medidas (TORRES et al., 2012).

A taxa de remoção e degradação de determinados componentes poluentes vão variar de acordo com as características de cada molécula e a qual grupo a mesma pertence. Desse modo, existem no Brasil três destinos principais da água a ser tratada de acordo com o poluente, a biodegradação, a degradação parcial, ou caso o poluente seja persistente, o mesmo permanece inalterado após o tratamento. No Brasil existe uma ineficiência quanto a remoção de fármacos de águas residuais, pois as estações de tratamento utilizam majoritariamente processos primário

e secundários para o tratar a água (RHEINHEIMER, 2016), que podem ser observados na Tabela 01 a seguir:

Tabela 01 - Classificação e principal função dos tratamentos de efluentes.

Preliminar	Primário	Secundário	Terciário
	Coagulação		
Gradeamento	Floculação	Processos	Processos
Desarenação	Sedimentação	Biológicos	Biológicos ou
	Flotação		Físico-Químicos
Remoção de sólidos grosseiros, areia, óleos e gorduras	Remoção de sólidos suspensos	Remoção de sólidos dissolvidos	Remoção de Poluentes em Concentrações Residuais

Fonte: Adaptado de (RHEINHEIMER, 2016).

Para alguns autores, como Erbe (2014, apud RHEINHEIMER, 2016) uma das saídas para a redução desse lançamento de fármacos na água seria substituir os mesmos por outros medicamentos que sejam biodegradáveis, já para outros, como Basile et al. (2011, apud RHEINHEIMER, 2016) o melhor caminho seria aplicar um tratamento de água que remova de forma definitiva os fármacos dos efluentes não os deixando poluir as águas.

Dessa forma, entende-se que os tratamentos terciários de água, apesar de ainda não muito empregados no Brasil, seriam a melhor alternativa na remoção desses poluentes persistentes, já que essa classe de tratamento de efluentes tem como objetivo eliminar poluentes de difícil remoção. As técnicas mais utilizadas nesse contexto são, desinfecção, adsorção por carbono ativado, separação por membranas e processos oxidativos avançados (RHEINHEIMER, 2016).

2.3. Adsorção

A adsorção é um processo de separação e purificação que ocorre a partir de uma operação de transferência de massa, onde alguns compostos sólidos possuem a capacidade de concentrar em sua superfície determinadas substâncias presentes em líquidos ou gases (NASCIMENTO et al., 2014). Quando se fala em adsorção deve-se dar devida atenção a dois termos importantes que influenciam no processo de adsorção, que são, adsorvente ou adsorbente e adsorbato ou adsorbato.

2.3.1. Adsorvente

Adsorvente é normalmente um material sólido, e é na superfície deste material onde irá ocorrer todo o processo de adsorção. O adsorvente é um material poroso, e os poros tem como principal função aderir a substância que se deseja remover do material fluido, quanto aos poros os adsorventes podem ser subdivididos em microporoso, quando seu diâmetro interno é menor que 2 nm, mesoporoso, quando seu diâmetro interno está entre 2 nm e 50 nm, e macroporoso quando seu diâmetro interno está acima de 50 nm (SING et al., 1985).

2.3.2. Adsorbato

O adsorbato é a substância a qual se encontra adsorvida na superfície do material adsorvente, os quais podem ser íons, átomos ou moléculas presentes no fluido e que serão aderidos através dos poros do adsorvente (SOARES; FERREIRA; SILVA, 2017).

Existem outros fatores que podem influenciar diretamente no processo de adsorção, como a área superficial do adsorvente, temperatura, pH da solução, a quantidade de adsorvente presente no processo, o tamanho dos seus poros, a sua densidade, as propriedades do adsorbato, como o tamanho da molécula, ou íon, ou átomo e sua polaridade (NASCIMENTO et al., 2014; SOARES; FERREIRA; SILVA, 2017).

2.4. Carbono ativado

Existe uma vasta quantidade de tipos de adsorventes, porém os mais utilizados atualmente são os carbonos ativados, isso se dá devido a sua alta área específica, sua grande porosidade, além de uma forte interação superficial (RHEINHEIMER, 2016). Carbonos ativados são utilizados na indústria desde os anos 1980, para o refino de óleos e açúcares, purificação de alimentos, e até mesmo na remoção de cores e odores de produtos, pois tal material possui uma grande capacidade de adsorção de substâncias indesejadas e por ser hidrofóbico não interfere na potabilidade da água (HOPPEN, 2017).

O carbono ativado é um composto orgânico que pode ser obtido a partir da queima de diversos materiais ricos em carbono, como por exemplo, madeira, carvão mineral, cascas de nozes, ossos de animais, resíduos de petróleo, dentre outros. A ativação desse carbono pode ocorrer a partir de ativação física ou química, sendo a última a mais utilizada devido ser um processo mais rápido e proporcionar um maior controle da geração de poros (RHEINHEIMER, 2016; SOARES; FERREIRA; SILVA, 2017).

Por ser um material versátil, utilizado a muito tempo e se mostrar eficiente, o carbono ativado é alvo de muitos estudos na remoção de fármacos em meio aquoso, como, o trabalho de Hoppen (2017) que estudou a adsorção de ácido acetilsalicílico (AAS) utilizando carbono ativado, o trabalho de Ferreira et al. (2018) que utilizou carbono ativado para adsorção de paracetamol, o trabalho de Franco (2018) que estudou a adsorção de amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol em carbono ativado, dentre muitos outros trabalhos.

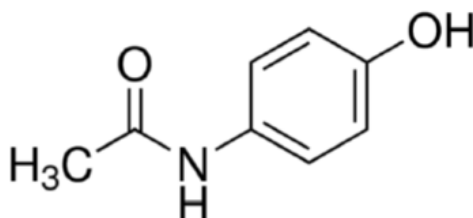
2.5. Paracetamol

O N-(4-hidroxifenil)etanamida, mais conhecido como paracetamol, possui fórmula química ($C_8H_9NO_2$). Tal fármaco é muito utilizado no mundo todo por ser um ótimo analgésico e antipirético, tratando no alívio de dores médias e moderadas, além de não oferecer efeitos colaterais imediatos, porém o paracetamol não apresenta atividade anti-inflamatória (FRANCO, 2018).

O paracetamol é um fármaco com aspecto de pó branco e cristalino, é uma substância pouco solúvel em água, bastante solúvel em álcool e praticamente insolúvel em éter. Possui

uma massa molecular de 151,16 g/mol (RHEINHEIMER,2016) e possui forma estrutural que pode ser observada na Figura 01 em seguida:

Figura 01 - Forma estrutural do paracetamol.



Fonte: RHEINHEIMER,2016.

Apesar de ser pouco solúvel em água existem estudos que mostram que esse fármaco tem sido encontrado em águas residuais, tal fato pode ser explicado devido a facilidade da aquisição do mesmo, já que, no Brasil por exemplo, o paracetamol pode ser comercializado sem receita médica. Não somente o paracetamol como outros fármacos também tem sido encontrados em águas residuais, o que pode ser observado na Tabela 02 a seguir:

Tabela 02 - Concentração de diferentes fármacos em águas residuais.

Fármaco	Concentração em água (mg/L)	Referência
Paracetamol	0,84	(BOGER et al., 2015)
	3,672	
	0,13	(PETROVIC et al., 2005)
	10,194	
Ácido acetilsalicílico	4,15	(BOGER et al., 2015)
	0,82	
	0,01	
	0,5	(CAMPANHA et al., 2015)
Ibuprofeno	0,01	(BOGER et al., 2015)
	0,23	

Fonte: SOUSA et al., 2019.

No Brasil, nem a portaria do Ministério da Saúde Nº 2914/2011, que trata sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, nem a resolução do CONAMA Nº 430/2011, que trata sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução Nº 357/2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA possuem valores limites sobre os resíduos gerados a partir do descarte de fármacos.

Já a RDC Nº 306/2004 da ANVISA trata do regulamento técnico para o gerenciamento de resíduos e de serviços de saúde, enquanto a resolução Nº 358/2005 do CONAMA aborda o tratamento e disposição final dos resíduos gerados nos serviços de saúde, como acondicioná-los, transportá-los e como é dada sua disposição final, mas ainda existe o problema do descarte de medicamentos fora dos serviços de saúde, ou seja o descarte de fármacos vencidos ou em desuso de residências comuns no qual ainda não possui uma legislação no Brasil de forma específica.

2.6. Ensaio em batelada

Ensaaios em batelada são de grande importância, pois a partir dos mesmos é possível estudar a influência de alguns fatores no processo de adsorção, fatores como pH, tempo de contato, concentração do adsorvato e temperatura da solução (RHEINHEIMER, 2016).

Os ensaios em batelada são essencialmente mais simples do que os ensaios em leito fixo, mas a partir destes é possível obter diversas informações acerca da adsorção, informações estas que irão facilitar o ensaio em leito fixo, e quando for de interesse, facilitar a implementação do experimento em escala piloto (NASCIMENTO et al., 2014). Os ensaios em batelada, geralmente aplicados para a obtenção de informações são, as cinéticas e as isotermas de adsorção.

2.6.1. Modelos cinéticos de adsorção

Através dos modelos cinéticos é possível obter a quantidade de adsorbato que foi removido no processo de adsorção, e com isso os mesmos possuem sua importância para o estudo desse processo. A cinética pode ser expressa como a taxa de remoção do adsorbato na

fase fluida em relação ao tempo devido a transferência de massa do componente presente na fase fluida para a superfície do adsorvente (SOARES; FERREIRA; SILVA, 2017).

Existem vários modelos cinéticos de adsorção, os mesmos são de grande importância para avaliar o processo de adsorção, como por exemplo a reação química, controle da difusão e transferência de massa durante o processo. Porém dentre tantos modelos, os mais utilizados são o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem (ROCHA et al., 2012, apud NASCIMENTO et al., 2014).

2.6.1.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto em 1898 por Lagergren e por isso também é conhecido como modelo de primeira ordem de Lagergren. Foi a primeira equação de taxa a descrever o fenômeno de adsorção líquido-sólido e é uma das mais utilizadas até os dias atuais, mas pode não se aplicar em alguns casos dependendo da faixa de tempo de contato (SOARES; FERREIRA; SILVA, 2017; RHEINHEIMER, 2016). A equação proposta por Lagergren pode ser observada a seguir como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (01)$$

Sendo as variáveis:

k_1 = Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_e = Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

q_t = Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg/g);

t = tempo de reação (min).

2.6.1.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem foi proposto em 1999 por Yuh-Shan Ho e G. McKay, e assim como o modelo proposto por Lagergren também descreve o fenômeno de adsorção líquido-sólido, porém a diferença desse modelo para o anterior é que o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser aplicado a qualquer faixa de tempo de contato (SOARES; FERREIRA; SILVA, 2017). A equação proposta por Yuh-Shan Ho e G. McKay pode ser observada a seguir como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (02)$$

Sendo as variáveis:

k_2 = Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (min^{-1});

q_e = Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

q_t = Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg/g);

t = tempo de reação (min).

2.6.2. Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção são consideradas um dos melhores métodos para representação do equilíbrio de um processo de adsorção, pois as isotermas demonstram a capacidade de adsorção desse processo, onde pode-se observar de forma clara a relação entre a concentração do adsorbato na fase fluida e a sua concentração nas partículas do adsorvente. Essa capacidade de adsorção pode ser observada no gráfico através da quantidade adsorvida pelo adsorvente (BANSAL E GOYAL, 2005, apud HOPPEN, 2017).

Assim como nas cinéticas, existem muitos modelos de isotermas de adsorção os quais auxiliam o ajuste dos dados para que as informações sejam identificadas a partir das curvas formadas. Os modelos mais comumente utilizados em processos de adsorção sólido-líquido são o de Langmuir e o de Freundlich. Nascimento et al. (2014) explica que tais modelos são os mais utilizados, pois representam a capacidade máxima de adsorção, além de descreverem de forma precisa o comportamento dos dados experimentais.

2.6.2.1. Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir é bastante utilizado e tem como característica mostrar o seguinte comportamento do processo de adsorção: existência de um número definido de sítios ativos, a adsorção ocorre em monocamada, cada sítio comporta uma molécula a ser adsorvida, os sítios tem energia equivalente e as moléculas adsorvidas não apresentam interação umas com as outras (NASCIMENTO et al., 2014). O modelo de Langmuir é representado a seguir:

$$q = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (03)$$

Sendo as variáveis:

q = Quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

q_{max} = Capacidade máxima de adsorção (mg/g);

K_L = Constante de interação adsorbato/adsorvente (L/mg);

C_e = Concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L).

2.6.2.2. Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich foi um dos primeiros modelos que propôs uma equação que relacionava a quantidade adsorvida com a concentração da solução levando em consideração um modelo com características empíricas. O mesmo pode ser aplicado para sistemas não ideais e tem como característica definir o comportamento do processo de adsorção como sendo: em superfícies heterogêneas, com adsorção em multicamadas, existência de uma vasta quantidade de sítios ativos onde cada um possui quantidades diferentes de energia (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996; FREUNDLICH, 1906 apud NASCIMENTO et al., 2014). O modelo de Freundlich é representado a seguir:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (04)$$

Sendo as variáveis:

q_e = Quantidade de soluto adsorvido (mg/g);

K_F = Constante de capacidade de adsorção de Freundlich (L/g).

C_e = Concentração de equilíbrio em solução (mg/L);

$1/n$ = Constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

2.7. Ensaio em leito fixo

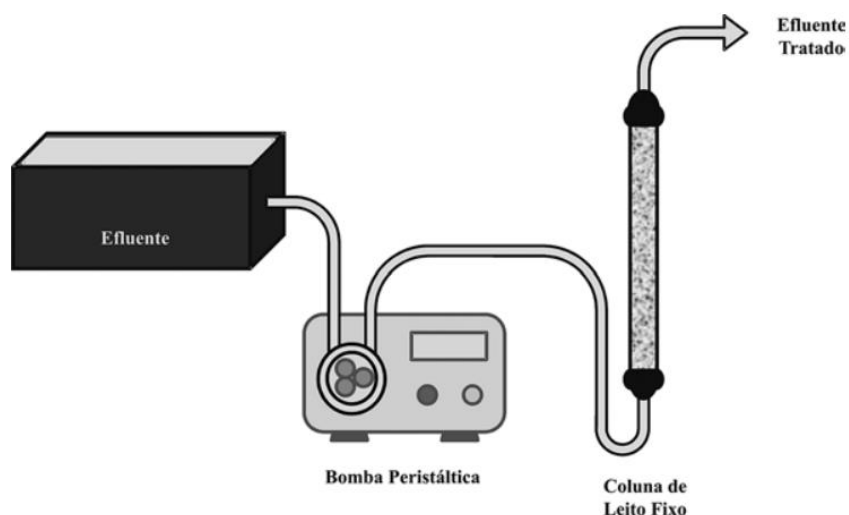
A escolha da utilização do ensaio em coluna em leito fixo se dá levando em consideração o volume de solução no qual se deseja tratar, além da sua continuidade, composição e condições de regeneração do adsorvente empregado no processo (GASPAR, 2003 apud NASCIMENTO et al., 2014).

Os ensaios em batelada, mais especificamente as isotermas, são importantes para obter dados sobre a eficiência da adsorção, a quantidade máxima adsorvida e dados específicos do adsorvente, porém existe uma limitação nesses ensaios em batelada, pois os mesmos utilizam pequenos volumes e são processos descontínuos, não oferecendo nenhum dado experimental exato para o dimensionamento de um processo contínuo (GASPAR, 2003; GUPTA et al., 1997; SOUSA et al., 2007 apud NASCIMENTO et al., 2014).

Quando se trata de aplicação em larga escala, os sistemas de leito fixo se mostram mais econômicos do que os em batelada e são os mais aplicados. Isso se dá devido sua grande eficácia no processo de adsorção de grandes volumes de efluentes e na sua eficiência quanto ao uso do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

Normalmente um sistema de leito fixo é composto por uma coluna recheada por um adsorvente sólido, onde o efluente é colocado em contato com o material adsorvente para que ocorra a remoção da substância que se deseja retirar. Esse contato pode ser de dois modos, ascendente ou descendente, e no sistema a concentração de saída do adsorbato vai aumentando com o tempo. Inicialmente a concentração de saída é zero, pois todo material é adsorvido, em seguida inicia-se o processo de saturação da coluna e a concentração de saída vai aumentando gradativamente, até que se atinja o ponto de saturação da coluna, onde a concentração de saída será igual a concentração de entrada, logo, o processo de adsorção foi finalizado (NASCIMENTO et al., 2014). O esquema de um sistema de leito fixo pode ser observado a seguir na Figura 02:

Figura 02 - Esquema de um sistema de leito fixo.



Fonte: NASCIMENTO et al., 2014.

Para determinar a eficiência de um sistema de leito fixo é necessário avaliar a concentração de saída e de alimentação em função do tempo ou do volume de fluido tratado, e isso gera a curva de *breakthrough*. A forma da curva em si e o seu tempo de avanço são importantes para determinar características do processo de adsorção e também sua eficiência. Em um processo onde ocorre uma curva ideal a remoção do adsorbato é feita de forma completa inicialmente e sua concentração vai aumentando com o tempo, ou seja, inicialmente a concentração de saída da coluna é zero e com o passar do tempo vai aumentando até que se atinja uma concentração do adsorbato no efluente de 5%, assim se atinge o ponto de ruptura, já o ponto de saturação é atingido quando a concentração do adsorbato no efluente seja de 95%, sendo que alguns autores consideram 90% (NASCIMENTO et al., 2014; FRANCO, 2018).

3. METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado na Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA) – Campus Mossoró, no laboratório de Química Orgânica e no laboratório de Análise Química, logo, assim sendo, grande parte dos reagentes e equipamentos foram fornecidos pela UFERSA Mossoró, com exceção do paracetamol pulverizado produzido pela empresa FAGRON, que foi obtido junto a Farmácia Pague Menos, com pureza nominal de 100%, do carbono ativado que nos foi cedido pela UFC, assim como a água Milli-Q que nos foi cedida tanto pela UFC quanto pela UERN.

3.1. Materiais

Para a realização do presente trabalho foi necessária a utilização dos seguintes reagentes presentes na Tabela 03:

Tabela 03 - Reagentes utilizados para realização do presente trabalho.

Reagentes	Fabricante
Ácido Clorídrico (P.A., 37%)	Proquímicos
Cloreto de Sódio (P.A., 99%)	Sciavicco
Hidróxido de Sódio (P.A., 99%)	Aphatec Química Fina
Água Milli-Q	-
Paracetamol (Pureza nominal 100%)	FAGRON
Carbono Ativado (Norit GAC 1240)	Cabot Corporation Norit (Texas – EUA)

Fonte: Autoria própria, 2020.

Os equipamentos utilizados para realização do presente trabalho estão expostos na Tabela 04 abaixo:

Tabela 04 - Equipamentos utilizados para realização do presente trabalho.

Equipamento	Fabricante	Modelo
Balança analítica	PHD Equipamentos para Laboratórios LTDA	FA2204B
Estufa com circulação e renovação de ar	TECNAL	TE- 394/1
pHmetro de bancada	TECNAL	Tec3MP
Banho ultrassônico	UNIQUE	USC-1400
Incubadora SHAKER	SOLAB	SL 222
Espectrofotômetro	GEHAKA	UV-340G
Coluna de vidro	GE Healthcare	Column C 16/20
Bomba dosadora	MS Tecnopon Equipamentos Especiais LTDA	BP-200D

Fonte: Autoria própria, 2020.

3.2. Métodos

Todos os experimentos foram realizados em duplicata e o adsorvente passou por um processo de regeneração, onde o mesmo sofreu um aquecimento a 120 °C durante um período de 4 horas e foi resfriado até a temperatura ambiente, com exceção do ensaio em leito fixo, onde o carbono sofreu um aquecimento a 150 °C durante um período de 8 horas e foi resfriado até a temperatura ambiente.

3.2.1. Caracterização do adsorvente

Para caracterização do carbono ativado foram realizados ensaios de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e a caracterização em relação as propriedades texturais do carbono ativado realizada na UFC, que cedeu gentilmente os dados deste ensaio.

3.2.1.1. Caracterização textural

A amostra do carbono ativado foi caracterizada através de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) a 77 K em um analisador de propriedades texturais Autosorb-1 MP (Quantachrome, EUA). A partir deste ensaio é possível obter a área superficial, o volume total de poros e de microporos, dentre outras propriedades, onde a área superficial foi calculada pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET), o volume de microporos foi calculado utilizando a equação de Dubinin-Radushkevich (método DR) e o volume total de poros foi estimado como sendo o volume total adsorvido para $P/P_0 \approx 1$ (ROUQUEROL et al., 1999, apud SILVA, 2014).

3.2.1.2. Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O adsorvente foi caracterizado quanto ao seu ponto de carga zero (pH_{PCZ}) com o intuito de encontrar o pH no qual as cargas superficiais do carbono são neutralizadas. Na realização deste experimento o pH da água utilizada nas soluções foi ajustado utilizando ácido clorídrico e hidróxido de sódio, como o pH_{PCZ} é um ponto onde as cargas se neutralizam a água foi ajustada em diferentes pH's (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12).

Em seguida foram feitas as soluções de cloreto de sódio 0,01 mol/L para cada pH e 20 mL das mesmas foram colocados em contato com 0,01 g do adsorvente sob a temperatura de 30 °C, agitação de 160 rpm e um tempo de 24 h. Ao final das 24 horas foram medidos os pH's de todas as soluções e uma curva de pH inicial versus pH final foi plotada para determinação do pH_{PCZ} , onde o mesmo é o ponto médio onde o pH se mantém constante.

3.2.2. Teste de pH

O teste de pH é realizado com o intuito de encontrar o pH ideal a adsorção. Inicialmente os pH's foram ajustados para 2, 5, 8, 11 e o pH encontrado no teste PCZ, posteriormente foram preparadas as soluções de paracetamol 100 mg/L com as águas dos pH's ajustados. Em seguida 0,01 g do carbono foi colocado em contato com 20 mL de cada solução sob temperatura de 30 °C, agitação de 160 rpm e tempo de 24 h. Após as 24 horas foi medida a concentração final de paracetamol em cada amostra e com isso se obteve a quantidade adsorvida de paracetamol em cada pH e determinou-se o pH ideal.

3.2.3. Cinética de adsorção

Para realização deste ensaio, o pH da água foi ajustado para o pH ideal e foi produzida uma solução de paracetamol 100 mg/L a partir da água do pH ajustado, em seguida 20 mL da solução foi colocado em contato com 0,01 g do adsorvente a uma temperatura de 30 °C, agitação de 160 rpm e diferentes períodos de tempo (5, 30, 60, 120, 180, 300, 480, 720, 1080, 1440, 1800, 2160, 2520 e 2880 minutos). Ao final de cada período de tempo a concentração final da solução foi medida e com isso foi obtida a quantidade adsorvida de cada tempo, desse modo, plotando um gráfico de tempo versus quantidade adsorvida foi possível determinar o tempo de equilíbrio da reação.

Para determinar a quantidade adsorvida de paracetamol em função do tempo foi utilizada a Equação 05 abaixo:

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (05)$$

Sendo as variáveis:

Q_{ads} = Quantidade adsorvida de paracetamol por unidade de massa de carbono ativado (mg/g);

C_0 = Concentração da solução inicial de paracetamol (mg/L);

C_t = Concentração da solução de paracetamol no tempo t (mg/L);

V = Volume da solução de paracetamol (L);

m = Massa do carbono ativado (g).

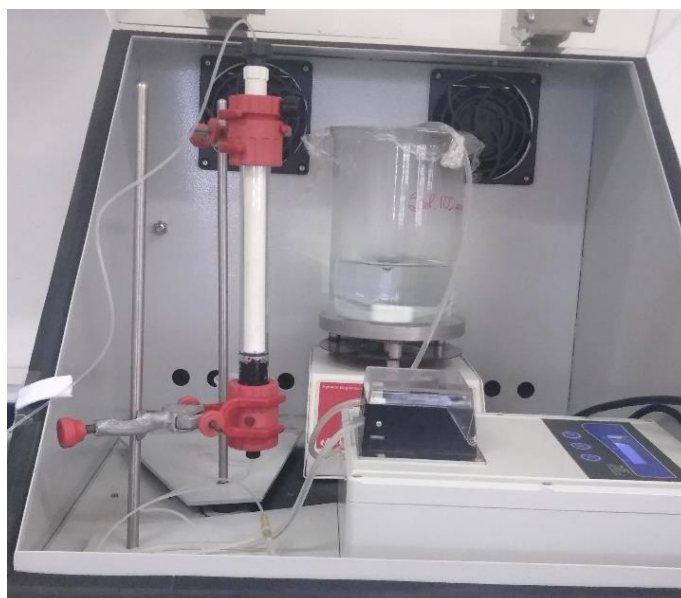
3.2.4. Isoterma de adsorção

Primeiramente o pH da água foi ajustado para o pH ideal, como no ensaio anterior, e posteriormente foram feitas as soluções em diferentes concentrações de paracetamol (5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 120, 150, 175 e 200 mg/L) onde 20 mL de cada solução foi posto em contato com 0,01 g do adsorvente sob uma agitação de 160 rpm, durante o tempo de equilíbrio determinado pela cinética e temperatura de 30 °C. Ao final do tempo de equilíbrio foi medida a concentração final das soluções e determinada a quantidade adsorvida de cada solução com a finalidade de plotar um gráfico de equilíbrio da concentração final versus quantidade adsorvida.

3.2.5. Ensaio em leito fixo

O ensaio em leito fixo foi realizado em uma coluna de vidro de 1,6 cm de diâmetro interno, onde o adsorvente foi acondicionado e por onde a solução de paracetamol atravessou de forma ascendente a uma vazão de 10 mL/min. Foi usada uma massa de adsorvente de 2 g, que gerou uma altura de coluna de 2,5 cm, e solução de paracetamol com concentração de 100 mg/L no pH ideal. O ensaio foi realizado a 30°C e foi conduzido até o leito saturar, quando a concentração de saída se iguala a concentração de alimentação. O aparato experimental de ensaios de leito fixo pode ser observado na Figura 03 abaixo.

Figura 03 – Aparato experimental de ensaios em leito fixo.



Fonte: Autoria própria, 2020.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados do presente trabalho e os mesmos serão discutidos. Primeiramente serão apresentados os resultados da caracterização textural e do potencial de carga zero, com o intuito de expor a caracterização do carbono, em seguida é apresentado o teste de pH, para avaliar se o pH da solução interfere ou não no processo de adsorção. Logo após são expostos os dados cinéticos, apresentando a curva cinética, o tempo de equilíbrio e o modelo cinético que melhor se ajusta aos dados experimentais, posteriormente apresenta-se a isoterma de adsorção, também expondo o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais e comparando o resultado com dados da literatura e por fim o ensaio em leito fixo, onde pode ser observada a curva de ruptura.

4.1. Caracterização textural

Os dados da caracterização textural foram cedidos pela UFC. Os dados das propriedades texturais podem ser observados na Tabela 05 abaixo:

Tabela 05 - Propriedades texturais do Norit GAC 1240.

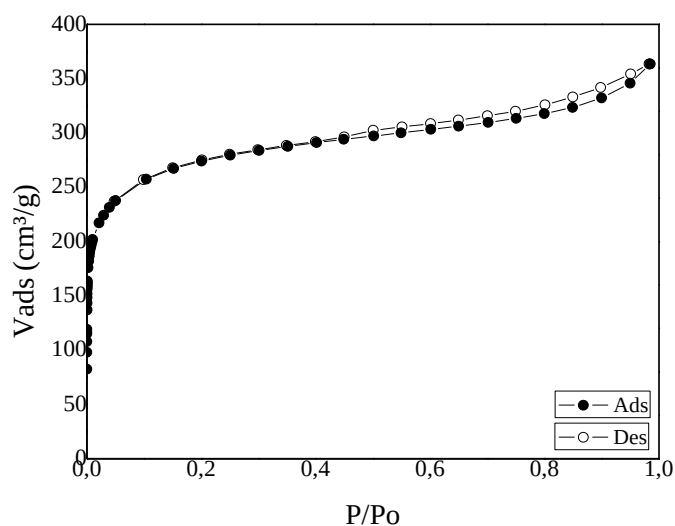
Propriedades	Norit GAC 1240
Área superficial específica (m ² /g)	1006
Volume total de poros (cm ³ /g)	0,56
Volume total de microporos (cm ³ /g)	0,38
Microporosidade (%)	68

Fonte: Autoria própria, 2020.

Observando os dados da Tabela 05 acima, é possível notar que o Norit GAC 1240 se caracteriza como um material microporoso, e comparando as suas propriedades com as de outros carbonos de mesma classe, estudados por Sousa et al. (2019), nota-se que a sua área superficial é similar a estes, o volume total de poros e microporos é relativamente menor e sua microporosidade é ligeiramente superior.

As isotermas de adsorção e dessorção do N₂ a 77 K podem ser observadas no Gráfico 01 a seguir:

Gráfico 01 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K no Norit GAC 1240.

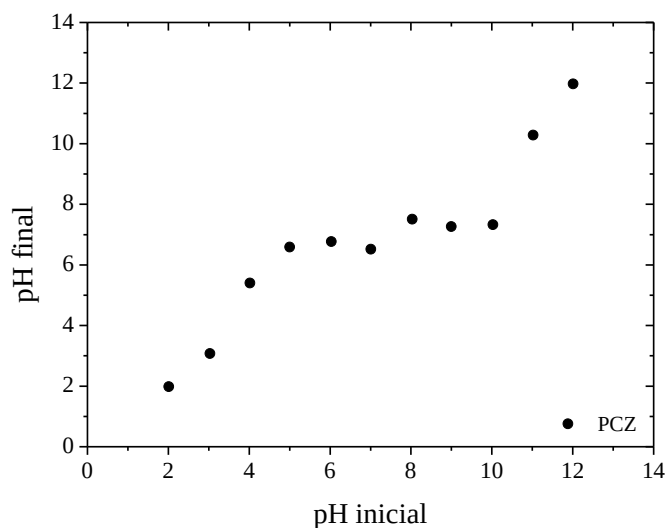


Fonte: Autoria própria, 2020.

Observando a curva do Gráfico 01 nota-se que a mesma é classificada pela IUPAC como sendo uma isoterma do tipo I, o que é característica de materiais microporosos, apresentando um alto volume adsorvido a pressões muito baixas atingindo praticamente a capacidade máxima de adsorção. O fato de possuir em sua maioria microporos também pode ser evidenciado pela porcentagem de 68% de microporos presente na Tabela 05.

4.2. Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

No Gráfico 02, que pode ser observado em seguida, está exposto o resultado da determinação do pH_{PCZ} ou ponto de carga zero.

Gráfico 02 - Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}).

Fonte: Autoria própria, 2020.

O pH_{PCZ} é determinado a partir do ponto médio onde o pH mantém determinada constância, assim sendo, o pH_{PCZ} para o Norit GAC 1240 foi de pH 7. O que é coerente, já que o ponto de carga zero, é o pH no qual as cargas superficiais do adsorvente se anulam, logo é comum que seja um pH próximo a neutralidade.

4.3. Teste de pH

O resultado do teste de pH pode ser observado na Tabela 06 a seguir:

Tabela 06 - Resultado do teste de pH.

pH	Q_{ads} (mg/g)
2	132,77
5	129,79
7	132,85
8	142,91
11	118,79

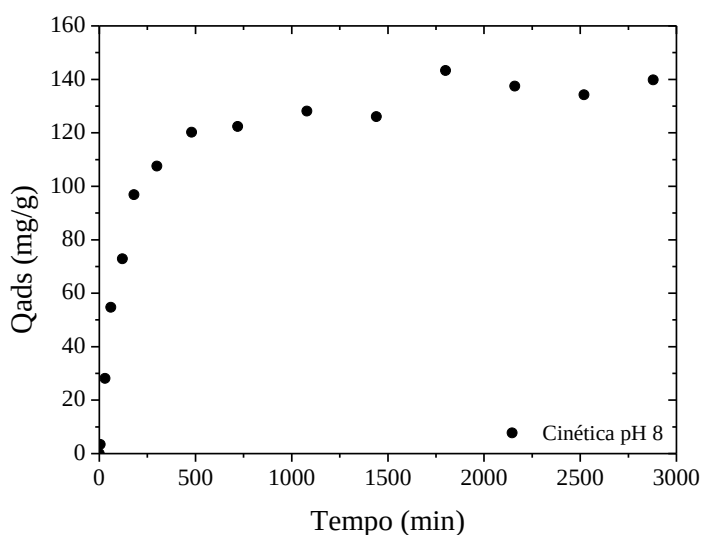
Fonte: Autoria própria, 2020.

A partir dos dados da Tabela 06, é possível determinar que o pH ideal para a adsorção do paracetamol usando como adsorvente o Norit GAC 1240 foi o pH 8, pois apresentou uma maior quantidade adsorvida (Q_{ads}) de paracetamol, sendo 142,91 mg/g. Soares, Ferreira e Silva (2017) obtiveram um resultado similar, onde o pH ideal para a adsorção do paracetamol foi o pH 8 para os dois carbonos que foram analisados no trabalho destes autores. Essa preferência por meios básicos para que ocorra um melhor processo de adsorção se dá devido o paracetamol possuir caráter levemente ácido (CATURLA et al., 1988, ADEGOKE; ADEKOLA, 2010, apud RHEINHEIMER, 2016).

4.4. Cinética de adsorção

Após o ensaio das cinéticas de adsorção, foram obtidos os seguintes dados que podem ser observados no Gráfico 03 abaixo:

Gráfico 03 - Quantidade adsorvida de paracetamol em função do tempo.



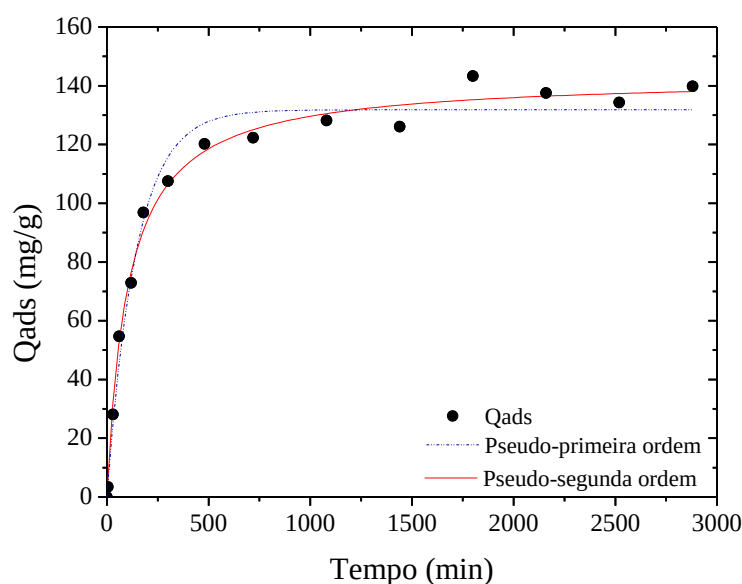
Fonte: Autoria própria, 2020.

Pode-se observar a partir da cinética acima que há uma taxa de adsorção bastante acentuada nas primeiras 5 h, e após esse período de tempo a quantidade adsorvida de paracetamol aumenta de forma gradativa até atingir o tempo de equilíbrio da adsorção, que foi de aproximadamente 12 h (720 min). O que comparando com dados da literatura tem se mostrado um tempo de equilíbrio bastante elevado, por exemplo, Ferreira et al. (2018)

encontrou valores de 120 min e 200 min (2 h e 3,33 h), respectivamente para os carbonos ativados de dendê *in natura* e funcionalizado em meio ácido.

Após a obtenção da curva da cinética, foi aplicado à mesma os modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, o resultado pode ser observado no Gráfico 04 abaixo:

Gráfico 04 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



Fonte: Autoria própria, 2020.

Observando o Gráfico 04 é possível notar que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais da cinética de adsorção. Na Tabela 07 pode-se observar os parâmetros dos modelos cinéticos para ambos os modelos.

Tabela 07 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do paracetamol em Norit GAC 1240.

Pseudo-primeira ordem	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2
	$131,806 \pm 2,424$	$7 \cdot 10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-4}$	0,9823
Pseudo-segunda ordem	q_e (mg/g)	k_2 (min^{-1})	R^2
	$142,969 \pm 2,035$	$6,8 \cdot 10^{-5} \pm 5,9 \cdot 10^{-6}$	0,9928

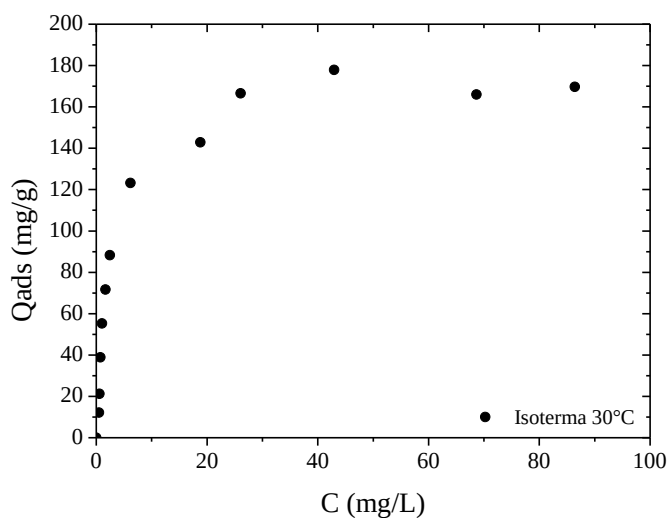
Fonte: Autoria própria, 2020.

O valor da quantidade adsorvida experimental foi de 143,29 mg/g, que está próximo ao valor obtido pelo modelo de pseudo-segunda ordem, 142,969 mg/g, mostrando que o mesmo foi o que mais se adequou aos resultados obtidos na cinética.

4.5. Isoterma de adsorção

Após a execução do ensaio da isoterma de adsorção foi obtido o Gráfico 05 que pode ser observado abaixo:

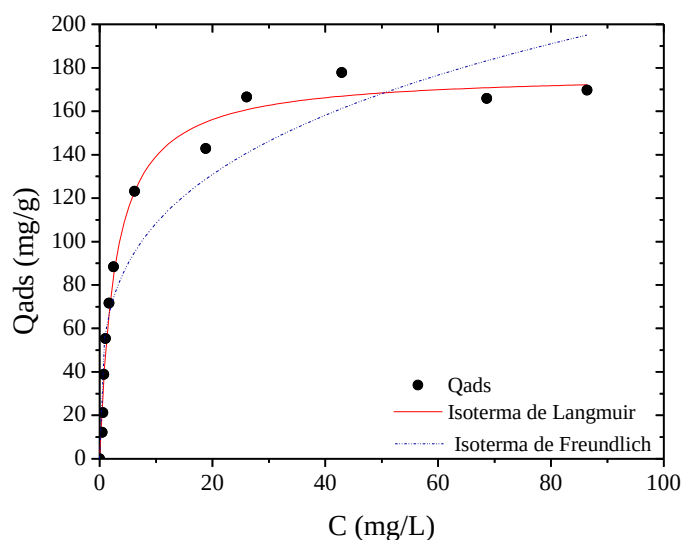
Gráfico 05 - Quantidade adsorvida de paracetamol em função da concentração da solução.



Fonte: Autoria própria, 2020.

A partir da curva acima foi feita a modelagem usando os modelos das isotermas de Langmuir e de Freundlich, que pode ser observado abaixo no Gráfico 06:

Gráfico 06 - Isoterma de adsorção aplicada aos modelos de Langmuir e Freundlich.



Fonte: Autoria própria, 2020.

Os parâmetros dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich podem ser observados na Tabela 08 abaixo:

Tabela 08 - Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich do paracetamol em Norit GAC 1240.

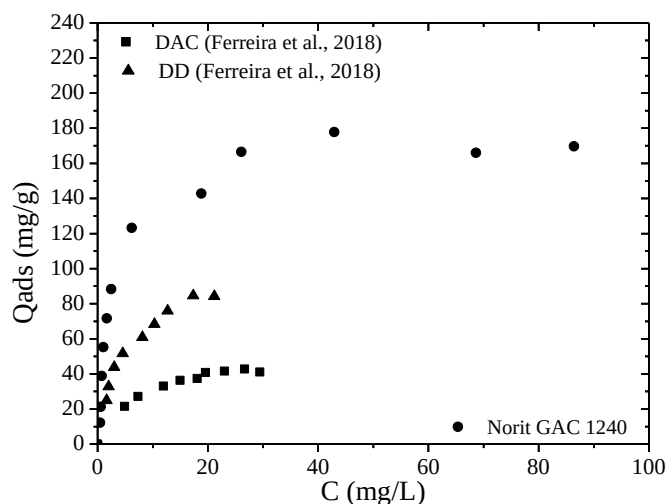
Isoterma de Langmuir		Isoterma de Freundlich	
q_{max} (mg/g)	$177,673 \pm 4,45$	n	$3,668 \pm 0,531$
K_L (L/mg)	$0,363 \pm 0,039$	K_F (L/g)	$57,850 \pm 8,140$
R^2	0,9852	R^2	0,8875

Fonte: Autoria própria, 2020.

Observando as curvas nota-se que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. O parâmetro n , obtido no modelo de Freundlich, mostra a distribuição dos sítios ativos na superfície do adsorvente. Segundo Giles et al. (1960) para os valores de $n > 1$ o processo de adsorção é favorecido (apud SOUSA et al., 2019), o que pode ser observado na Tabela 08 acima, mesmo que o modelo não tenha sido o melhor ajustado aos dados.

Na isoterma se observa que na concentração de equilíbrio de 26,075 mg/L obteve-se uma quantidade adsorvida de 166,563 mg/g. Fazendo uma comparação com as isotermas de Ferreira et al. (2018) obteve-se as curvas do Gráfico 07 abaixo:

Gráfico 07 - Comparação dos dados experimentais com dados da literatura.



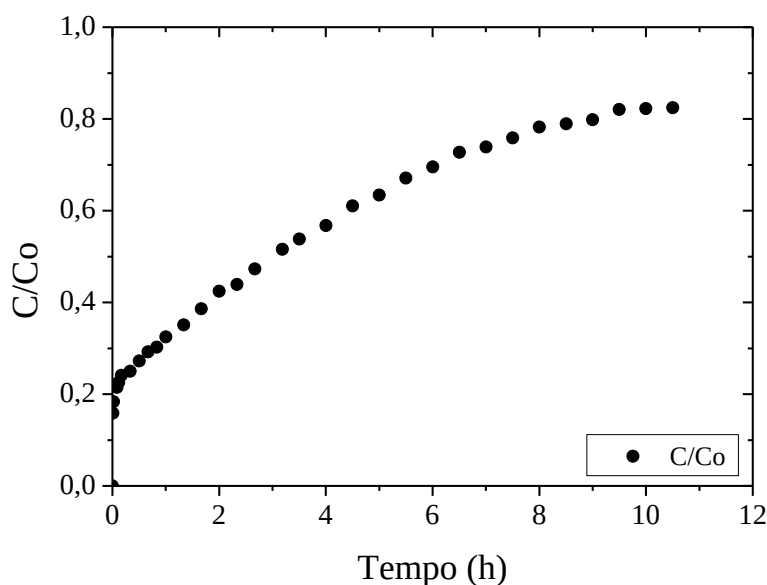
Fonte: Autoria própria, 2020.

As isotermas de Ferreira et al. (2018) foram feitas utilizando dois carbonos ativados o de dendê *in natura* (DD) e o funcionalizado em meio ácido (DAC), e pode-se notar pelas isotermas que as quantidades adsorvidas das mesmas são inferiores quando comparadas com a isoterma do Norit GAC 1240.

4.6. Ensaio em leito fixo

Para o ensaio em leito fixo foi feita a curva de *breakthrough*, com o intuito de observar o comportamento da adsorção na coluna de leito fixo com o tempo, pois nesse tipo de ensaio se observa os efeitos de dispersão e transferência de massa até a saturação do mesmo. A curva de *breakthrough* pode ser observada abaixo no Gráfico 08:

Gráfico 08 - Curva de *breakthrough* do paracetamol utilizando Norit GAC 1240 como adsorvente.



Fonte: Autoria própria, 2020.

Para o presente trabalho, devido a capacidade de adsorção do adsorvente, assim como Vasques (2008) considerou-se o ponto de equilíbrio/saturação a partir do momento em que a concentração de saída atingiu aproximadamente 80% da concentração de entrada, pois para que fosse atingido o ponto total de saturação seria necessário um maior período de acompanhamento do ensaio. Além disso, não foi possível observar o ponto de ruptura, o que ocorreu devido ao tempo de residência da solução de paracetamol não ter sido suficiente para que o carbono conseguisse adsorver esse material, isso se deu devido ao pequeno comprimento do leito e uma alta vazão de solução para o processo.

Observa-se no Gráfico 08 que inicialmente a adsorção ocorre de forma mais acentuada, isso se dá devido ao carbono estar isento de paracetamol. Com o decorrer do tempo os sítios ativos do carbono vão se preenchendo com paracetamol e com isso a adsorção ainda ocorre só que de forma mais lenta e menos eficiente, o que se nota com o aumento do valor da razão C/C_0 , ou seja, o valor da concentração de saída vai se aproximando da concentração de entrada.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho promoveu um estudo da adsorção do paracetamol em solução aquosa em carbono ativado comercial Norit GAC 1240. Este estudo identificou que o pH da solução pode interferir no processo de adsorção, sendo 8 o pH ideal para o processo estudado neste trabalho, pois foi o pH no qual houve a maior quantidade adsorvida no teste de pH, sendo 142,91 mg/g.

Os ensaios de cinética de adsorção obtiveram um tempo de equilíbrio de 12 h (720 min), que é considerado um tempo superior aos demais vistos na literatura, tal característica pode ser um bom aspecto, pois quanto mais o carbono demora para atingir o equilíbrio isso significa que o mesmo poderá realizar o processo de adsorção por mais tempo, como também um mau aspecto, pois caso haja um carbono ativado que possua a mesma quantidade adsorvida e um tempo de equilíbrio menor, o mesmo pode ser mais vantajoso já que a reação de adsorção ocorrerá mais rapidamente. Através da cinética de adsorção, observou-se que no tempo de equilíbrio de 12 h a quantidade adsorvida foi de 122,32 mg/g, além disso o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo-segunda ordem que tem como característica adsorção líquido-sólido em qualquer faixa de tempo de contato.

No ensaio da isoterma de adsorção obteve-se na concentração de equilíbrio de 26,07 mg/L uma quantidade adsorvida de 166,56 mg/g e quando foram aplicados os modelos o que melhor se ajustou aos dados, foi o modelo de Langmuir, assim sendo, pode-se dizer que o carbono ativado possui um número definido de sítios ativos, a adsorção ocorre em monocamada, cada sítio comporta uma molécula a ser adsorvida, os sítios tem energia equivalente e as moléculas adsorvidas não apresentam interação umas com as outras.

No ensaio de adsorção em leito fixo não foi possível observar o ponto de ruptura, nem foi possível observar o ponto de total saturação do Norit GAC 1240, pois as condições escolhidas, como vazão de solução e massa de adsorvente, ocasionaram um tempo de residência insuficiente para que o ponto de ruptura. Além disso, o ensaio foi finalizado quando a razão C/C_0 atingiu aproximadamente 80%, pois para que a mesma atingisse a total saturação, próximo a 95%, seria necessário um tempo de experimento muito maior.

Tendo esses resultados em mente, pode-se concluir que o Norit GAC 1240 é um carbono ativado com boa performance no que diz respeito a remoção de paracetamol em soluções aquosas, porém alguns outros ensaios são necessários, como por exemplo, a análise de grupos

superficiais, para que se obtenha uma melhor explicação acerca do pH ideal, e também a modelagem matemática do ensaio de adsorção em coluna de leito fixo, para que se tenha conhecimento do tempo de saturação e do tempo de ruptura, e dessa forma se obtenha um resultado de ensaio experimental mais promissor, onde seja possível observar todos os pontos importantes da curva de ruptura do ensaio em leito fixo e comparando a mesma com a curva feita a partir da modelagem matemática.

REFERÊNCIAS

BERNAL, Valentina et al. **Effect of solution pH on the adsorption of paracetamol on chemically modified activated carbons molecules**, v. 22, n. 7, p. 1032, 2017.

BOGER, Beatriz et al. **Pharmaceutical micropollutants in brazilian aqueous samples: A systematic review**. *Ciência e Natura*, v. 37, n.4, p. 725-739, 2015.

BRASIL. (2004). **MINISTÉRIO DA SAÚDE. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC Nº 306**, de 7 de dezembro de 2004. Dispõe sobre o Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2004/res0306_07_12_2004.html>. Acesso em: 23 de dezembro de 2019.

BRASIL. (2005). **Resolução CONAMA Nº 358** de 29 de abril de 2005. Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=462>>. Acesso em: 23 de dezembro de 2019.

BRASIL. (2011). **MINISTÉRIO DA SAÚDE. PORTARIA Nº 2914**, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/kit_arsesp_portaria2914.pdf>. Acesso em: 23 de dezembro de 2019.

BRASIL. (2011). **Resolução CONAMA Nº 430** de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 23 de dezembro de 2019.

CAMPANHA, Mariele Barboni et al. **A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil**. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22 (10), p.7936-7947, 2015.

FERREIRA, Regiane Cristina et al. **Utilização de carvão ativado de dendê in natura e funcionalizado em meio ácido na adsorção de paracetamol**. *Matéria* (rio de Janeiro), [s.l.], v. 23, n. 1, 5 mar. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170001.0304>.

FRANCO, Marcela Andrea Espina de. **ADSORÇÃO DE FÁRMACOS EM CARVÃO ATIVADO: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura**. 2018. 201 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

HOPPEN et al. 2019. **Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babassu coconut mesocarp**. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 102862, 2019.

HOPPEN, Mariana Irene. **Adsorção e dessorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado de casca de coco de babaçu in natura e funcionalizado com HNO₃**. 2017. 189 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

LUO, Yunlong et al. **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.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.

PETROVIC, Mira et al. **Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review**. Journal of Chromatography A, v. 1067, p. 1-14, 2005.

RHEINHEIMER, Martin Oscar Witzke. **Remoção de Paracetamol por Adsorção em Carvão Ativado: Processo em Batelada e Coluna de Leito Fixo**. 2016. 57 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

RIVERA-UTRILLA, José et al. **Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water**. A review. Chemosphere, v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013.

SCHELLACK, G. **Farmacologia: uma abordagem didática**. São Paulo: Editora Fundamento, 2006.

ROUQUEROL, F. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids - Principles, Methodology and Applications**, 2nd edn. London (2013).

SILVA, Francisco Wilton Miranda da. **ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CO₂ NA ESTRUTURA METALORGÂNICA Cu-BTC IMPREGNADA COM LÍQUIDOS IÔNICOS POR TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E DE SIMULAÇÃO MOLECULAR**. 2014. 134 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

SING, K. S. W. et al. **REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS: with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity**. 4. ed. Grã Bretanha: Iupac, 1985.

SOARES, Ana Lorena de Brito; FERREIRA, Victória Shirley Câmara; SILVA, Francisco Wilton Miranda da. **Estudo cinético de adsorção do paracetamol em carbono ativado**. 2017. 9 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2017.

SOUSA, Débora Iara Soares de et al. **Adsorção de ácido acetilsalicílico em carbono ativado**. 2019. 12 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2019.

TORRES, Nádia Hortense et al. **Fármacos no Ambiente - Revisão**. REA - Revista de Estudos Ambientais, Blumenau, v. 14, n. 4, p.67-75, jul. 2012. Semestral.

TORTET, Laurence et al. **Adsorptive elimination of paracetamol from physio interaction with MFI-type zeolite**, Microporous and Mesoporous Materials, v. 252, p. 188-196, 2017.

VASQUES, Andressa Regina. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.