

ADSORÇÃO DE PARACETAMOL EM CARBONO ATIVADO

Mayara Raquel de Sousa Cavalcante¹, Ana Lorena de Brito Soares², Francisco Wilton Miranda da Silva³

1–Autor; 2–Co-autor; 3–Orientador

Resumo: A crescente preocupação com a contaminação dos corpos hídricos devido ao descarte indiscriminado de fármacos tem sido tema recente de pesquisas da comunidade científica. O presente estudo tem como objetivo investigar o potencial de remoção de paracetamol a partir de soluções aquosas em uma amostra de carbono ativado comercial (NORIT GAC 830W). Foi realizada a caracterização do adsorvente em relação aos grupos funcionais e a determinação do ponto de carga zero (pH_{pzc}), que mostrou maior concentração de grupos ácidos na superfície do adsorvente e pH_{pzc}=7,0, respectivamente. Previamente aos ensaios cinéticos e de equilíbrio de adsorção, foi feito o estudo do pH para obter o meio (pH ideal) que permite maior capacidade de adsorção de paracetamol (pH's=2, 5, 8 e 12). Em seguida, foi feita a cinética de adsorção em diferentes pH's, a saber: 4 (pH ácido), 7 (pH_{pzc}) e 8 (pH ideal). Os resultados mostraram que o pH=8 teve maior capacidade de remoção (Q_{ads}~120,0 mg/g), o que está de acordo com o teste inicial do pH. Os modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais, sendo que o de segunda-ordem melhor se ajustou. A determinação do equilíbrio de adsorção foi feita em pH 8, obtendo capacidade de adsorção de até 88,2 mg de paracetamol/g de adsorvente. As isotermas de equilíbrio foram modeladas pelas equações de Langmuir e de Freundlich, sendo que a de Langmuir melhor se ajustou aos dados experimentais.

Palavras-chave: adsorção; cinética; isoterma; paracetamol; carbono ativado.

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da população e do número de indústrias farmacêuticas, o uso de medicamentos tem aumentado e, em consequência, uma elevada quantidade de fármacos tem sido descartada indevidamente, ocorrendo poluição dos corpos hídricos. Esse grupo de contaminantes é composto por medicamentos de diversas classes: analgésicos, antibióticos, reguladores lipídicos, anti-inflamatórios, hormônios sintéticos, entre outros. A origem da contaminação dos sistemas aquáticos pode advir de esgotos domésticos [1,2], de efluentes industriais [3,4] e hospitalares [5].

As consequências da presença de medicamentos em águas superficiais e subterrâneas ainda não são bem esclarecidas. Contudo, em muitos países, tem sido reconhecido como um problema ambiental. Esses compostos são resistentes à degradação, sendo potencialmente capazes de produzir efeitos adversos a organismos aquáticos, tendo, então, um impacto negativo na saúde humana [4]. Além disso, sabe-se que esses compostos, mesmo em baixas concentrações, podem desregular o sistema endócrino dos animais, além de interferir e modificar as funções fisiológicas de um organismo devido à semelhança estrutural com hormônios e antibióticos, podendo levar à resistência bacteriana [6].

O principal problema do descarte indevido consiste no fato de que esses contaminantes não são completamente removidos nas Estações de Tratamento de Água e Esgoto (ETA e ETE) [7,8]. Mesmo após o tratamento dos efluentes, quantidades residuais permanecem acumulando-se na água potável [4,9]. Existem tecnologias de tratamento de efluente que poderiam ser eficazes na remoção de fármacos, como, bioreatores com membranas (MBRs) [10-12], processos oxidativos avançados [13-16] e adsorção [4,17,18]. A adsorção em carbono ativado tem-se mostrado eficiente na remoção de diversos fármacos, além de ser um processo de baixo custo e fácil de operação [17, 18].

O paracetamol é um dos fármacos mais estudados na remoção por adsorção. Por ser um medicamento muito utilizado para combater a dor e febre, e ser vendido sem a necessidade de prescrição médica, é portanto, um dos fármacos mais liberados no meio ambiente [19].

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo apresentar resultados de cinética e equilíbrio de adsorção do paracetamol a partir de soluções aquosas em uma amostra de carbono ativado comercial em diferentes valores de pH.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Fundamentação Teórica

2.1.1. Fármacos como Micropoluentes

O termo micropoluentes significa substâncias tóxicas, orgânicas ou minerais, com propriedades persistentes à degradação e biocumulativas que podem gerar danos ao meio ambiente e aos organismos do meio. Um exemplo dessas substâncias são os fármacos que ao contrário de outros contaminantes, tais como pesticidas e poluentes industriais, cujas concentrações no meio ambiente tendem a diminuir nos próximos anos devido a restrições legais, é esperada uma ampliação no consumo dos fármacos em decorrência dos seus efeitos benéficos à saúde, podendo, consequentemente, resultar em um aumento na sua ocorrência no meio ambiente devido ao descarte indiscriminado [20].

Os processos convencionais das estações de tratamentos não são capazes de remover ou degradar esses compostos, já que apresentam estrutura química estável e não são biodegradáveis [21-23]. Assim, essas substâncias são frequentemente encontradas em águas residuais e em estações de tratamento de esgoto em níveis de concentração da ordem de ng.L^{-1} e $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Apesar dos fármacos serem detectados em baixas concentrações, há uma grande preocupação sobre as consequências desses poluentes à saúde humana e ao ecossistema. Diversos estudos indicam que estas substâncias podem agir como desreguladores endócrinos, devido às semelhanças estruturais com hormônios, podendo interferir nas atividades biológicas dos organismos do meio. Além disso, os antibióticos, por sua vez, podem contribuir para a resistência bacteriana [24-26].

1.1.1. Adsorção

A adsorção é uma operação de separação que se baseia na transferência de massa de determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos para a superfície de um sólido, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. As principais definições envolvidas são: denomina-se de adsorvente o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno; adsorbato ou adsorvato, a(s) espécie(s) química(s) retida(s) pelo adsorvente [27].

Diversos fatores influenciam no processo de adsorção, tais como: propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio [28]. Além das propriedades texturais do adsorvente, como área superficial e volume de poros, outras características do sólido regem a adsorção, a saber: grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por sua vez, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade, principalmente no contexto da adsorção em fase líquida. Já as condições operacionais que influenciam incluem, principalmente: concentração da espécie a ser adsorvida, temperatura do sistema e pH da solução. Para uma revisão mais detalhada sobre os fundamentos de adsorção sugerimos aos leitores a recorrerem os seguintes trabalhos: Ruthven (1984) e Nascimento et al. (2014) [27, 28].

As principais aplicações práticas da adsorção na indústria são as seguintes: separação e purificação de misturas líquidas e gasosas; secagem de gases e líquidos antes da alimentação em sistemas industriais; remoção de impurezas de meios líquidos e gasosos; recuperação de substâncias químicas a partir de gases industriais e purificação da água [29].

1.1.2. Carbono Ativado

O carbono ativado é um dos adsorventes mais antigos sendo utilizado principalmente para remoção de impurezas de caráter orgânico na água potável. Este material é obtido pela queima e ativação de matérias-primas orgânicas, tais como madeira, endocarpo do coco, bagaço de cana de açúcar, casca de coco, casca de arroz, entre outras. Em seguida, o material carbonizado é ativado química ou fisicamente.

Em resumo, no método de ativação física, a matéria prima previamente carbonizada é submetida a um tratamento térmico em atmosfera de vapor de água ou dióxido de carbono para o desenvolvimento da porosidade. Na ativação química utilizam-se aditivos inorgânicos para degradar e desidratar os materiais precursores e, simultaneamente, prevenir a formação de produtos orgânicos. Nenhum passo de pré-carbonização é requerido. Os reagentes de ativação comumente utilizados são: ácido fosfórico, cloreto de zinco ou hidróxidos (sódio ou potássio). Em seguida, ocorre a carbonização a altas temperaturas. As substâncias químicas restantes são retiradas por lavagem com água [30].

1.1.3. Paracetamol

O N-Acetil-4-aminofenol, N-(4-hidroxifenil) etanamida, acetaminofeno ou ainda, de nome internacional não proprietário, paracetamol, é um medicamento com atividade farmacocinética utilizada por suas propriedades analgésicas e antipiréticas clinicamente significativas [31]. A molécula de Paracetamol possui vários grupos funcionais: grupo carbonila (C=O) e hidroxila (O-H), uma estrutura aromática (anel benzeno) e uma nitrila (-CN). Por ser vendido livremente, sem a necessidade de prescrição médica, é um dos fármacos mais consumidos e descartados no ambiente, sendo, portanto, objeto de estudo deste trabalho. Este fármaco é utilizado nas seguintes formas de apresentação: comprimidos, gotas, xaropes e injetáveis. A Figura 1 apresenta a estrutura molecular do paracetamol.



Figura 1. Fórmula estrutural do paracetamol.

1.1.4. Modelos de Cinética de Adsorção

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem por terem maior facilidade de se ajustar aos dados experimentais.

1.1.4.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção pode ser realizada pela equação de Lagergren [32], que se baseia na capacidade de adsorção. Este modelo é, geralmente, aplicável em tempos acima de 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção e não se aplica a períodos amplos de adsorção. Esse modelo está expresso na Equação 01:

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

Onde:

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

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente máxima no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente (mg.g^{-1}).

1.1.4.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção e descreve o comportamento da cinética em toda a faixa de tempo de contato, a mesma está expressa na Equação 02 [33]:

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

Onde:

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente máxima no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente (mg.g^{-1}).

1.1.5 Isoterma de adsorção

Um conceito fundamental na adsorção é a isoterma de adsorção. Esta é a relação de equilíbrio entre a quantidade adsorvida (massa ou mol de adsorbato) por unidade de massa de adsorvente e sua pressão (para gases) ou concentração (para líquidos) de equilíbrio na fase fluida sob temperatura constante [30]. A concentração do fluido pode ser expressa em termos de pressão (parcial, total, relativa) para sistemas gasosos, ou em unidades de concentração de massa ou molar para sistemas líquidos.

Vários modelos de adsorção têm sido sugeridos para representar uma isoterma. As equações foram sendo propostas com embasamento termodinâmico ou empírico, utilizando-se de considerações e simplificações matemáticas. Dentre as mais comumente utilizadas para modelar a adsorção em fase líquida, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich.

1.1.5.1 Isotherma de Langmuir

O modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de isotermas de adsorção. Para que os dados se ajustem a esta isoterma, três condições devem ser satisfeitas: (I) a adsorção ocorre em uma monocamada; (II) os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, ou seja, cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida; e (III) existe um número definido de sítios [34]. A Equação 04 descreve o modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (04)$$

Onde:

q_e : quantidade do soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹);

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹);

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg⁻¹);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹).

1.1.5.2 Isotherma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que considera a adsorção em multicamada e tem sido empregada para estabelecer uma relação matemática entre a quantidade de soluto adsorvida e as concentrações do mesmo em solução no equilíbrio [35]. A Equação 05 representa a isoterma de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (05)$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg.g⁻¹);

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg.L⁻¹);

n : constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (L.g⁻¹)

A isoterma de Freundlich é termodinamicamente inconsistente, pois não satisfaz a lei de Henry, sendo normalmente utilizada em faixas de concentração intermediária, onde representa bem uma grande variedade de experimentos.

2.2. Materiais

2.2.1. Adsorventes

O adsorvente utilizado foi o carbono ativado NORIT GAC 830W, produzido pela empresa Norit (Holanda). As características texturais do material estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades texturais do carbono ativado [36].

Propriedades	NORIT 830W
Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	785
Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)	0,518
Volume total de micrósporos (cm ³ .g ⁻¹)	0,325

2.2.2. Adsorvato

O paracetamol utilizado foi produzido pela empresa Fagron. O medicamento foi fornecido na forma pulverizada com pureza nominal de 100 %.

2.3. Métodos

2.3.1 Caracterização do Adsorvente

O adsorvente foi caracterizado em relação ao do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e à presença de grupos funcionais na superfície. Em todos os ensaios de caracterização, o adsorvente foi previamente ativado a 120°C durante 12h e deixado resfriar sob vácuo até temperatura ambiente. Os experimentos foram realizados em duplicata.

2.3.1.1 Análise de Grupos Superficiais

Os óxidos da superfície de um carbono podem ter propriedades ácidas e básicas e podem ser convenientemente determinados por métodos de titulação. A quantificação dos grupos funcionais presentes na superfície do carbono, tais como os grupos carboxílicos, lactônicos, fenólicos e básicos foi feita usando o método proposto por Boehm [37]. Este método consiste na neutralização dos grupos ácidos e básicos presentes na superfície do carbono, sendo os grupos básicos neutralizados com HCl e os grupos ácidos neutralizados com bases de forças diferentes pelo método de titulação. A metodologia empregada está descrita em Barbosa (2017) [38].

2.3.1.2 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero é quando valor de carga líquida do adsorvente está nulo, ou seja, a quantidade de cargas negativas é igual às de cargas positivas. Para valores de pH inferiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida. Já para valores de pH superiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida [39].

A importância desta variável na adsorção é que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática [40]. A metodologia empregada para sua determinação é denominada "método drift" (método potenciométrico, ou da deriva) [41].

O procedimento consiste em colocar em contato uma mistura de 0,01 g do adsorvente com 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,01 mol/L sob diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), ajustados com soluções de 1,0 mol/L de HCl ou NaOH, à temperatura ambiente (30 °C), com agitação constante de 160 rpm e determinar-se o pH após 24 h de equilíbrio. Traçou-se uma curva do pH inicial x pH final e o PCZ corresponde ao ponto médio da faixa na qual o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja, onde a superfície se comporta como um tampão.

2.3.2. Teste de pH

Previamente ao experimento de cinética, foi realizado o teste de pH para determinar qual o meio ideal que concede maior quantidade adsorvida de paracetamol após um período de 24h. Os pH's estudados foram 2, 5, 8 e 12. As amostras de adsorvente foram aquecidas a 120 °C em estufa por um período de 12 horas. Foram preparadas soluções aquosas de paracetamol com concentração de 100 mg/L usando água milli-Q ajustada no pH desejado. Os pH's foram aferidos com a utilização de um pHmetro (modelo Tec-3MP da marca TECNAL) usando soluções de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L e ácido clorídrico (HCl) 0,005 mol/L. O ensaio consistiu em colocar em contato uma alíquota de 20 mL de solução com 10 mg de carbono ativado em erlenmeyers de 50 mL, submetidos a agitação de 160 rotações por minuto (rpm) e temperatura controlada de 30 °C. Finalmente, mediu-se a concentração final após um período de 1440 minutos e calculou-se a quantidade removida de paracetamol. Os ensaios foram feitos em duplicata.

2.3.3. Cinética de Adsorção

Para o experimento de cinética, foram pesadas 0,01 g de amostra de adsorvente e colocadas em contato com 20 mL de solução aquosa de paracetamol com concentração inicial de 100 mg/L ajustado para o pH avaliado (4, 7 e 8). As amostras foram colocadas sob agitação em um agitador orbital (SHAKER SL 222 da marca SOLAB) com velocidade de agitação de 160 rpm e temperatura constante de 30 °C. A concentração da solução foi medida nos seguintes intervalos de tempo (minutos): 5, 30, 60, 120, 180, 300, 480, 720, 1080, 1440, 1800, 2160, 2520 e 2880. A medida da concentração foi efetuada por leitura da absorbância restante de paracetamol da solução em um espectrofotômetro (Modelo UV/Vis-34G da marca GENAKA) no modo varredura. Comprimento de onda utilizado foi de 236nm (pH 4), 243nm (pH 7) e 241nm (pH 8). Os testes foram realizados em duplicata. A quantidade removida em função do tempo foi calculada pela Equação 03:

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (03)$$

Onde:

Q_{ads} : quantidade adsorvida de paracetamol por unidade de massa de carbono ativado no tempo t (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 utilizada no experimento (L);

m : massa da amostra de carbono ativado utilizada (g).

2.3.4. Isoterma de Adsorção

Para determinar a isoterma de adsorção, foram pesadas, em duplicata, 0,01g adsorvente e colocadas em contato com 20 mL do analito em diferentes concentrações (20, 30, 40, 50, 75, 100, 125 e 150 mg de paracetamol/L de água) ajustadas no pH ideal (pH=8), que foi obtido na etapa de teste de pH. As amostras foram colocadas sob agitação em um agitador orbital (SHAKER SL 222 da marca SOLAB) com velocidade de agitação de 160 rpm e temperatura constante de 30 °C. A concentração da solução em equilíbrio foi medida após um período de 14h de contato, baseando-se no tempo de equilíbrio obtido na etapa de cinética. A medida da absorbância foi efetuada inicialmente e após as 14h de contato utilizando um espectrofotômetro (Modelo UV/Vis-34G da marca GENAKA) no comprimento de onda 241 nm. Para obtenção da capacidade de adsorção do adsorvente usamos a Equação 03.

2.4. Resultados e Discussões

2.4.1 Caracterização do Adsorvente

2.4.1.1 Análise de Grupos Superficiais

Analisando os dados de caracterização dos grupos superficiais do CA compilados na Tabela 2, mostram que a superfície do CA não se caracteriza apenas por grupos ácidos fortes como os carboxílicos, mas especialmente por grupos fenólicos. Os ácidos fenólicos são caracterizados por serem muito fracos e, portanto, sofrem desprotonação apenas em pH maior que ≈ 10 . Os grupos carboxílicos e fenólicos tornam o meio hidrofílico e ácido, no qual tendem a diminuir o valor do pH e do ponto de carga zero [42].

Tabela 2. Análise dos grupos superficiais no carbono ativado Norit 830W. (Autoria própria)

Grupos superficiais	Quantidade (meq.g-1)
Grupos Carboxílicos	0,130
Grupos Fenólicos	0,400
Grupos Lactônicos	0,000
Grupo Total Ácido	0,530
Grupos Básicos	0,145

2.4.1.2 Ponto de carga zero (PCZ)

A determinação do ponto de carga zero é mostrada na Figura 2 ($pH_{PCZ}=7,0$). Assim, em valores de pH superiores ao pH_{PCZ} , a carga do adsorvente é negativa e a adsorção de cátions é favorecida, uma vez que ocorre a ionização dos grupos ácidos (ex. grupos carboxílicos) na superfície do adsorvente [42].

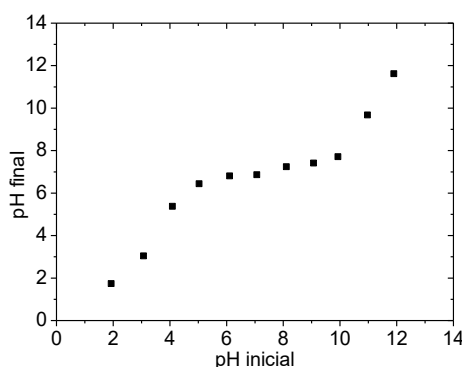


Figura 2. Valores de pH inicial e final no experimento de medida do ponto de carga zero. (Autoria própria)

2.4.2. Determinação do pH

A quantidade adsorvida de paracetamol em função do pH está sumarizada na Tabela 3. É possível observar que o pH 8 é o ideal, já que se obteve a maior quantidade removida de paracetamol. Em pH's 2 e 5, a quantidade adsorvida foram pouco menores comparadas a do pH ideal. Por sua vez, em pH 12, observa-se que há uma drástica redução da quantidade removida.

Tabela 3. Quantidade adsorvida de paracetamol em carbono ativado NORIT 830 após um período de 1440 minutos. (Autoria própria)

pH	Q_{ads} (mg/g)
2,0	58,70
5,0	54,70
8,0	64,86
12,0	16,69

A pequena capacidade de remoção em pH 12 pode ser explicada pela forma molecular do paracetamol. A molécula neutra ocorre no intervalo de pH entre 2,0 e 10,0. Acima deste limite, a molécula de paracetamol se apresenta na forma aniônica devido à presença da carga negativa nos grupos fenólicos havendo, portanto, repulsão com os grupos fenólicos presentes na superfície do adsorvente [18].

2.4.3 Cinética de Adsorção

Devido aos resultados obtidos no teste de pH e no PCZ, decidiu-se fazer as cinéticas em pH 4 para se ter um análise cinética em meio ácido, pH 7 (pH_{PCZ}) e pH 8 (pH ideal). Os dados experimentais relativos à cinética e os ajustes dos modelos são apresentados na Figura 3. Observa-se que a taxa de adsorção é mais rápida nos primeiros 60 minutos para o pH 4 meio ácido, 120 min para o pH do PCZ e 300 min para o pH 8 meio básico. Após este tempo a quantidade adsorvida aumenta lentamente até o tempo de equilíbrio, de 720 min para o pH 8. Estes resultados são bem superiores ao reportado por Ferreira et al. (2015) que obteve tempo de equilíbrio de 200 minutos para remoção de paracetamol em carbono ativado [18].

Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros cinéticos e os valores dos coeficientes de correlação (R^2) para os modelos cinéticos. O valor da quantidade adsorvida experimental foi similar ao valor obtido pelo modelo de pseudo-segunda ordem em toda faixa de tempo estudada para ambas as amostras, demonstrando que o modelo de cinética de segunda ordem é o que melhor descreve os resultados.

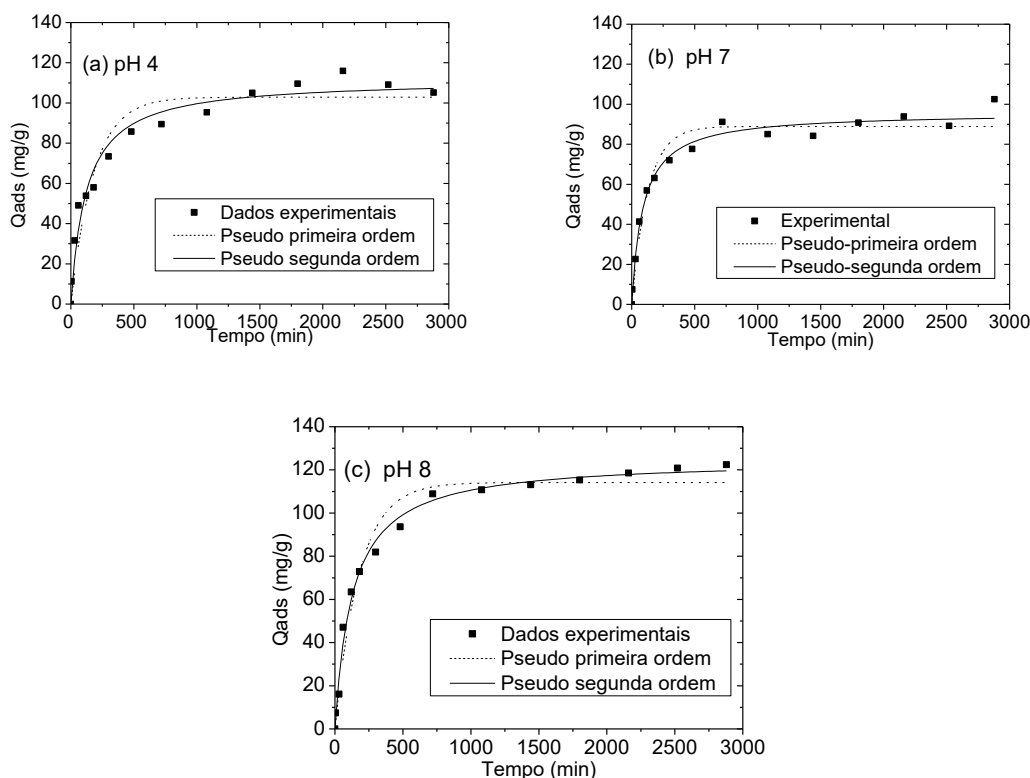


Figura 3. Curvas cinéticas de adsorção do paracetamol a 30 °C e ajustes dos modelos cinéticos: (a) pH=4, (b) pH_{PCZ}=7 e (c) pH=8. (Autoria própria)

Tabela 3. Parâmetros dos modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do paracetamol em carbono ativado Norit 830 em pH 4, pH 7 e pH 8. (Autoria própria)

pH	Pseudo-primeira ordem		
	qe (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R ²
4	102,903 ± 3,943	0,00555 ± 9,45353E-4	0,9210
7	88,928 ± 2,280	0,00788 ± 9,69405E-4	0,9621
8	114,164 ± 2,809	0,00561 ± 6,14796E-4	0,9703

pH	Pseudo-segunda ordem		
	qe (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
4	111,778 ± 3,441	7,3222E-5 ± 1,3226E-5	0,9660
7	95,820 ± 1,8964	1,1817E-4 ± 1,4748E-5	0,9841
8	124,962 ± 2,036	6,1623E-5 ± 5,8121E-6	0,9915

2.4.4 Isoterma

A isoterma de adsorção de paracetamol a 30° C em carbono ativado Norit 830 W foi obtida sob as seguintes condições: pH=8 e tempo de equilíbrio de 840 minutos, duas horas a mais do tempo de equilíbrio da cinética. Tais condições foram obtidas dos ensaios prévios. A Figura 4 mostra a isoterma obtida.

As equações de Langmuir e de Freundlich foram usadas na modelagem do equilíbrio de adsorção, ver Figura 4. A isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou. A partir da Tabela 4, comparando-se os modelos, a isoterma de Langmuir possui coeficiente de correlação (R²) mais próximo de 1 comprovando que este modelo é o que melhor representa os resultados. Portanto, a adsorção neste experimento pode ser considerada em monocamada na superfície de carbono ativado. Estes resultados foram similares aos reportados no trabalho de Mohd et al. (2015) [43].

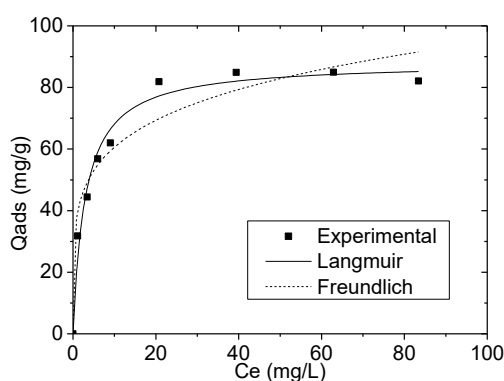


Figura 4. Isoterma de adsorção do paracetamol a 30 °C e ajustes dos modelos. (Autoria própria)

Tabela 3. Parâmetros das equações de Langmuir e de Freundlich para adsorção do paracetamol em carbono ativado Norit 830 em pH 8. (Autoria própria)

Isoterma de Langmuir	Isoterma de Freundlich
q_{max} (mg g ⁻¹) = 88,1687 ± 2,6921	n = 5,1407 ± 0,8267
K_L (L mg ⁻¹) = 0,3395 ± 0,0506	K_F (L g ⁻¹) = 38,7154 ± 4,1752
R^2 = 0,9794	R^2 = 0,9387

3. CONCLUSÕES

As potencialidades do carbono ativado para a remoção de paracetamol foram investigadas. Os experimentos mostraram que o efeito do pH foi significativo para adsorção do fármaco paracetamol, na qual o pH 8 possibilitou uma maior capacidade de adsorção. O tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio nas condições testadas foi de 720 minutos (12h) no pH 8. Na avaliação cinética, o modelo que melhor descreveu a adsorção do adsorvato no carbono ativado foi o modelo de pseudo-segunda ordem, sendo encontrado um coeficiente de determinação (R^2) de 0,99154 no pH ideal. Na investigação do equilíbrio de adsorção, a isoterma que melhor representou o sistema foi a de Langmuir quando comparada com o modelo de Freundlich.

Tendo em vista os dados apresentados neste estudo, pode-se sugerir que a adsorção é uma tecnologia eficaz na remoção do paracetamol em carbono ativado.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NEBOT, C. et al. Quantification of human pharmaceuticals in water samples by high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, vol. 598, p. 87–94, 2007.
- [2] REIF, R. et al. Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. *Desalination*, vol. 221, p. 511–517, 2008.
- [3] STACKELBERG, P. E. et al. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the Total Environment* 329, p. 99–113, 2004.
- [4] 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.
- [5] FOCAZIO, M. J. et al. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II Untreated drinking water source. *Science of The Total Environment* 402, p. 201 – 216, 2008.
- [6] PAGESUYOIN, S. A. et al. Predicting edc concentrations in a river mixing zone. *Chemosphere*, v. 87, n. 10, p. 1111–1118, 2012.
- [7] GEBHARDT W., SCHRÖDER H.Fr. Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *J. Chromatogr. A*, v.1160, p.34-43, 2007.
- [8] TERNES T.A. Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers. *Water Res.*, v.32, n.11, p.3245-3260, 1998.
- [9] RADJENOVIĆ, Jelena; PETROVIĆ, Mira; BARCELÓ, Damià. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water research*, v. 43, n. 3, p. 831-841, 2009.
- [10] GÖBEL, Anke et al. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, v. 372, n. 2-3, p. 361-371, 2007.
- [11] KIMURA K., HARA H., WATANABE Y. Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). *Desalination*, v.178, p.135-140, 2005.
- [12] QUINTANA J.B., WEISS S., REEMTSMA T. Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water Res.*, v.39, p.2654-2664, 2005.
- [13] ANDREOZZI, R. et al. Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. *Water Science and Technology*, v. 50, n. 5, p. 23-28, 2004.
- [14] ANDREOZZI, Roberto et al. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *Journal of hazardous Materials*, v. 122, n. 3, p. 243-250, 2005.
- [15] IKEHATA K., NAGHASHKAR N.J., EL-DIN M.G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone: Sci. Technol.*, v.28, p.353-414, 2006.
- [16] NAKAJIMA, Ayako et al. Determination of free radicals generated from light exposed ketoprofen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 174, n. 2, p. 89-97, 2005.
- [17] RAO, A.N., *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, v. 6 (12), p. 570-574, 2014.
- [18] FERREIRA, R. C. et al. Effect of solution pH on the removal of paracetamol by activated carbon of dende coconut mesocarp. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 29, n. 1, p. 47-53, 2015.
- [19] 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.
- [20] TAMBOSI, José Luiz et al. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 411-420, 2010.
- [21] GUEDIDI, Hanen et al. The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen. *Carbon*, v. 54, p. 432-443, 2013.

-
- [22] TAMBOSI, José Luiz et al. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 411-420, 2010.
- [23] FENT, Karl; WESTON, Anna A.; CAMINADA, Daniel. Erratum to “Ecotoxicology of human pharmaceuticals”[*Aquatic Toxicology* 76 (2006) 122–159]. *Aquatic Toxicology*, v. 78, n. 2, p. 207, 2006.
- [24] DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 214, n. 6, p. 442–448, 2011.
- [25] HERNANDO, M. D. et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, v. 69, n. 2 SPEC. ISS., p. 334– 342, 2006.
- [26] LUO, Y. 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.
- [27] RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [28] NASCIMENTO, R. F. et al. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.
- [29] DĄBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.
- [30] RIOS, R. B. et al. Adsorption of methane in activated carbons obtained from coconut shells using H_3PO_4 chemical activation. *Adsorption*, v. 15, n. 3, p. 271-277, 2009.
- [31] TIMBRELL, J. *Principles of biochemical toxicology*. 3. ed. [S.l.]: Taylor & Francis, 2000.
- [32] LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, v. 24, p. 1-39, 1898.
- [33] HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 25, p. 171-193, 1 mar. 1999.
- [34] LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, jun. 1916.
- [35] MORI, M.; CASSELLA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio *Química Nova*, v. 33, n. 8, p. 2.039-2.045, 2009.
- [36] LUNA, F.M.T. et al. Adsorption of naphthalene and pyrene from isooctane solutions on comercial activated carbons. *Adsorption* (2011) 17:937–947.
- [37] BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, v. 40, n. 2, p. 145–149, fev. 2002.
- [38] BARBOSA, A. R. S. de S. *Caracterização e aplicação na remoção de cromo hexavalente de um bioadsorvente obtido de endocarpo de spondias purpurea l.* 130 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró-RN, 2017.
- [39] APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, v. 113, p. 77-93, abr. 2003.
- [40] TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental Science Technology*, v. 39, p. 6246–6250, 9 jul. 2005.
- [41] PRAHAS, D.; KARTIKA, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, v. 140, p. 32 - 42, 2008.
- [42] MARSH, H., REINOSO, F. R., *Activated Carbon*. Elsevier, London, 2006.
- [43] MOHD, N. et al. Isotherm and thermodynamic study of paracetamol removal in aqueous solution by activated carbon. *Journal of engineering and applied sciences*, 2015. v. 10, n. 20, p. 9516–9520.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA) da Universidade Federal do Ceará (UFC) por gentilmente conceder a amostra de carbono ativado e a água Milli-Q.