



Adsorção de paracetamol em carvão ativado das cascas do fruto de jatobá

Lucila S. Fernandes (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Lucas S. Souza (PG/UEM), André L. Cazetta (PG/UEM), Karen C. Bedin (PG/UEM), Osvaldo P. Junior (PG/UEM), Isis P. A. F. Souza (PG/UEM), Vitor C. Almeida (Orientador), e-mail: vcalmeida@uem.com.br.

Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas – CCE
Departamento de Química - UEM

Ciências Exatas e da Terra – Química

Palavras-chave: Carvão ativado, paracetamol, adsorção.

Resumo:

O carvão ativado (CA) quimicamente com KOH da casca do fruto de Jatobá (*Hymenaea courbaril*) foi empregado no estudo de adsorção de paracetamol (PAR). Foram avaliados o efeito do pH, cinética e o equilíbrio de adsorção, com objetivo de investigar a interação adsorvente-adsorbato. Os estudos de adsorção foram realizados no pH de 5,5. O equilíbrio de adsorção foi melhor descrito pelo modelo de Langmuir, apresentado a capacidade de adsorção de monocamada (Q_m) de $356,21 \text{ mg g}^{-1}$. O estudo cinético, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem.

Introdução

Analgésicos e antipiréticos constituem classes de fármacos caracterizadas por apresentarem grande importância à saúde pública e que têm sido extensivamente comercializados em todo o mundo. Uma fração significativa dos mesmos vem sendo encontrada em corpos aquáticos, com concentrações variando de $0,01$ a $0,03 \text{ mg L}^{-1}$. O paracetamol (PAR) pode ser bioacumulado em organismos vivos e sofrer magnificação na cadeia alimentar, provocando, dentre outros efeitos, problemas hepáticos, como insuficiência e necrose ou até mesmo a morte de humanos e animais (Shakir *et al.*, 2015). Neste sentido, nos últimos anos diversos estudos têm proposto o desenvolvimento e aplicação de materiais para remoção de contaminantes emergentes via adsorção. Dentre esses materiais, o CA é considerado o adsorvente mais comum, possuindo diferentes grupos funcionais em sua





superfície, que juntamente com as propriedades texturais, influenciam na adsorção (Bhatnagar *et al.*, 2013). Portanto, o presente trabalho propôs investigar a adsorção do PAR sobre CA das cascas de fruto de Jatobá (*Hymenaea courbaril*), investigando o efeito do pH bem como a cinética e o equilíbrio de adsorção.

Materiais e métodos

Estudos de adsorção

Para todos os estudos de adsorção, uma alíquota de 25,0 mL da solução de PAR foram colocadas em contato com 25,0 mg de CA em tubos de polipropileno e agitadas à 220 rpm. A influência do pH foi avaliada na faixa de 3.0-9.0 ($\Delta\text{pH} = 1,0$) utilizando solução de PAR de 500 mg L^{-1} e tempo de agitação de 240 min. O estudo de equilíbrio de adsorção foi conduzido utilizando soluções de PAR com concentração 25,0 - $500,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{pH} = 5,5$) e tempo de agitação 240 min. A cinética de adsorção foi avaliada nas concentrações de PAR de 300,0 e $450,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{pH} = 5,5$) e tempos variando de 0 a 240 min.

Resultados e Discussão

O CA aplicado nos estudos de adsorção foi objeto de estudo prévio no grupo de pesquisa, o qual apresentou área superficial BET de $2210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{PCZ}}=4,78$ e diâmetro médio de poro de 1,94 nm. A Fig. 1a apresenta os resultados do efeito do pH na adsorção do PAR. Como pode ser observado, a quantidade máxima adsorvida (q_e) foi acima de 320 mg g^{-1} em toda faixa de pH estudado, sendo os menores valores observados em $\text{pH} > 5,5$. O CA possui pH_{pcz} de 4,78, desta forma, quando $\text{pH}_{\text{solução}} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ a superfície do CA estará negativamente carregada, o que justifica a diminuição no valor de q_e acima de pH 5,5, devido a repulsão entre adsorvente e adsorbato. Os maiores valores de q_e foram observados em valores de pH menos que 5.0, nesta condição, a superfície do CA estará positivamente carregada ($\text{pH}_{\text{solução}} < \text{pH}_{\text{pcz}}$), no entanto, esta condição favorece interações do tipo ligação de hidrogênio entre adsorvente e adsorbato. Como em pH de 3-5 os valores obtidos foram próximos, optou-se pelo pH natural da solução ($\text{pH}=5,5$), pelo fato da variação não ter sido grande e assim não seria necessário acidificar o meio. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados a isoterma de adsorção, e os dados são apresentados na Fig. 1b. A partir dos ajustes, os parâmetros foram calculados e são apresentados na Tab. 1. Avaliando os valores de R^2 , podemos observar que o modelo que melhor se ajustou os dados experimentais foi o de Langmuir, com R^2 de 0,9704. O fator de





separação de Langmuir (R_L) também foi determinado, o qual variou entre 0,1 a 0,75, compreendendo a faixa de $0 < R_L < 1$, caracterizando a adsorção como um processo favorável.

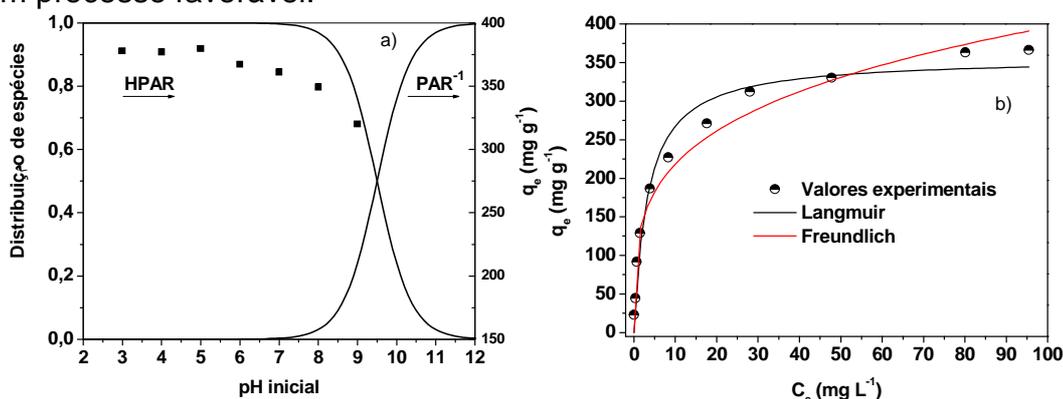


Figura 1. Diagrama de distribuição das espécies e quantidade máxima adsorvida de PAR em função do pH (a) e isoterma de adsorção (b).

Tabela 1: Dados obtidos dos ajustes não-lineares dos modelos cinéticos.

C_0 (mg L^{-1})	$q_{e,exp}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Pseudo-1 ^o ordem	Pseudo-2 ^o ordem
300,0	285,90	$q_e = 271,12 \text{ mg g}^{-1}$ $k_1 = 3,035 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9960$	$q_e = 272,75 \text{ mg g}^{-1}$ $k_2 = 0,052 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9983$
450,0	357,74	$q_e = 354,28 \text{ mg g}^{-1}$ $k_1 = 1,850 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9934$	$q_e = 357,55 \text{ mg g}^{-1}$ $k_2 = 0,016 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9943$

q_e (mg g^{-1}) é quantidade máxima adsorvida no equilíbrio, k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) constante de velocidade para pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente, e R^2 é o coeficiente de determinação.

O modelo de Langmuir considera adsorção em monocamada sobre uma superfície homogênea com sítios energeticamente equivalentes que estão igualmente disponíveis para interação. Além disso, a partir do modelo é possível estimar a capacidade de adsorção de monocamada, que para o CA em estudo foi de $356,21 \text{ mg g}^{-1}$. A Fig. 2 apresenta os ajustes cinéticos não lineares. Como pode ser observado, o equilíbrio foi alcançado em ≈ 30 min. A tabela 2 apresenta os parâmetros cinéticos. Conforme pode ser visto, o modelo que melhor descreveu os dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, com maior valor de R^2 e menor variação entre o $q_{e,exp}$ e q_e calculado pelo modelo. Isto indica que o processo de adsorção é influenciado pelo quimissorção e que tanto a concentração do adsorbato quanto do adsorvente influenciam na taxa de adsorção



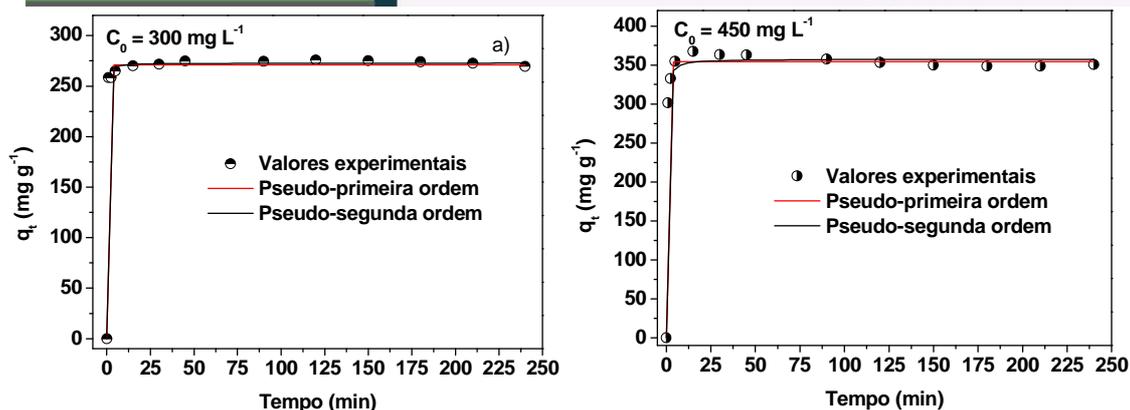


Figura 2. Cinéticas de adsorção do PAR e ajustes não lineares dos modelos teóricos.

Tabela 2: Parâmetros dos modelos isotérmicos analisados.

Langmuir	Freundlich
$Q_m = 356,21 \text{ mg g}^{-1}$ $K_a = 0,3016 \text{ L mg}^{-1}$ $R^2 = 0,9704$	$k_F = 120,98 \text{ mg g}^{-1}$ $n_F = 3,879$ $R^2 = 0,9656$

Conclusões

O CA obtido a partir da casca do fruto do jatobá mostrou-se ser um adsorvente em potencial para remoção de PAR em solução aquosa, apresentando elevada capacidade de adsorção. Os resultados dos estudos de adsorção sugerem que as interações adsorvente—adsorbato podem ocorrer preferencialmente via ligação de hidrogênio, no entanto, outras formas de interação (como ligação covalente e forças de van der Waals) também podem desempenhar papel importante no processo.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, Fundação Araucária, UEM e Laboratório de Agroquímica

Referências

BHATNAGAR, A., HOGGLAND, W., MARQUES, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 499-511. 2013.

SKAKIR, M., FARAZ, M., SHERWANI, M., RESAYES, S. Photocatalytic degradation of the Paracetamol drug using Lanthanum doped ZnO nanoparticles and their in-vitro cytotoxicity assay. **Journal of Luminescence**, v. 176, p 159-167, 2016.

