

DESEMPENHO CINÉTICO DE ARGILAS ORGANOFUNCIONALIZADAS NA REMOÇÃO DE PARACETAMOL PRESENTE EM ÁGUAS CONTAMINADAS.

Felipe Favoretto Costa (PIC), Fernando Manzotti de Souza (Doutorando),
Onélia Aparecida Andreo dos Santos (Orientadora), e-mail:
ra100681@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia / Maringá, PR.

Engenharias II – Engenharia Química

Palavras-chave: adsorção, contaminantes emergentes, argila organofílica.

Resumo:

A argila modificada foi sintetizada quimicamente a partir da troca catiônica dos íons sódio presentes na argila Fluidgel® pelo surfactante catiônico HDTMA. A argila produzida foi aplicada na adsorção de paracetamol, sendo que neste trabalho buscou-se avaliar a modelagem matemática às curvas cinéticas de adsorção bem como compreender os mecanismos envolvidos no processo.

Introdução

A poluição ambiental torna-se a cada dia um dos principais problemas que afetam desde os países desenvolvidos aos subdesenvolvidos. A utilização de medicamentos é indispensável para manter a saúde do homem, entretanto a sua utilização e fabricação pode contaminar o meio ambiente. O descarte dessas substâncias ainda não é regulamentado, ocorre de forma indiscriminada, sendo considerado uma ameaça para os humanos e outros seres vivos, uma vez que estes contaminantes não são completamente removidos dos efluentes pelas estações de tratamento de esgoto por meio de métodos convencionais (DEZZOTI; BILA, 2003).

Atualmente, vários estudos estão sendo desenvolvidos para a remoção desses compostos de águas e de efluentes. Dentre estes pode-se citar: a biodegradação, a oxidação (com ar, cloro, permanganato ou ozônio) e os processos oxidativos avançados (fotocatálise, fenton, UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂, UV/O₃). Todavia, muitas vezes esses processos possuem alto custo e complexidade operacional; além de gerar subprodutos que poderão ser igualmente ou mais tóxicos que o agente poluidor a ser tratado, comprometendo assim a aplicabilidade do método. Desta forma, a adsorção se torna uma alternativa promissora para remoção de contaminantes de preocupação emergente presentes em águas residuais. A motivação da utilização de adsorventes inovadores como a argila se dá pelo baixo custo e

fácil acesso a mesma. A escolha do fármaco (Paracetamol) foi motivada por pesquisas na literatura que evidenciam o aparecimento de paracetamol em águas para o consumo humano. Foi detectado na Coreia concentrações entre 0,033 e 0,041 $\mu\text{g/L}$ em águas superficiais, estudos mostram não só a presença de paracetamol, mas também, do seu principal metabolito (paracetamol-glicuronídeo) e do seu principal produto de transformação (p-aminofenol) em águas de sete rios, localizados ao norte de Portugal, podendo o último ser encontrado em concentração de até 3,57 mg/L (FORTUNATO, 2014). Desta forma, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar o desempenho de argilas organofílicas como material adsorvente e alternativo no tratamento de águas contendo o fármaco paracetamol.

Materiais e métodos

Preparo da Argila Organofílica.

O material adsorvente foi sintetizado a partir da bentonita sódica comercializada como Fluidgel®. A obtenção da argila organofílica se deu pelas seguintes etapas. Um bécker contendo 1600 mL de água desionizada foi colocado sobre um agitador magnético com aquecimento a uma temperatura controlada em $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após, 32 g de argila e 20 g de sal quaternário de amônio (Brometo de Hexadeciltrimetilamônio – HDTMA) foram adicionados com agitação contínua permanecendo por 20 min. Posteriormente, o recipiente foi fechado e mantido a temperatura ambiente sem agitação por 24 h. O sobrenadante foi filtrado com o auxílio de uma bomba à vácuo e o material foi lavado com abundância de água desionizada para retirada de todo o sal não reagido. A secagem foi feita em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 h e em seguida o material foi triturado em almofariz e peneirado para obtenção de partículas de diâmetro médio de 0,855 mm.

Ensaio de Adsorção

A proporção de argila utilizada nos ensaios em batelada foi de 5 g L^{-1} . As curvas cinéticas foram obtidas para diferentes concentrações iniciais de paracetamol (50, 100 e 150 mg L^{-1}). A mistura de argila mais solução foi colocada em Erlenmeyers de 125 mL e agitados em uma incubadora shaker Marconi modelo MA 420-PLAT com velocidade de agitação constante de 100 rpm a temperatura controlada de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. As alíquotas foram retiradas em tempos pré-determinados variando-se de 15 a 300 min. As amostras foram coletadas, filtradas em membranas de nitrato de celulose $0,22\text{ }\mu\text{m}$ e analisadas em um espectrofotômetro UV-VIS da marca Shimadzu modelo UV-1800.

Resultados e Discussão

As Figuras 1 (a), (b) e (c), apresentam o ajuste dos dados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem, difusão

intrapartícula e Boyd, respectivamente, para diferentes concentrações de paracetamol. Os ensaios cinéticos tiveram duração de 300 min (5 horas) e o tempo de equilíbrio foi determinado em aproximadamente 120 min (2 horas).

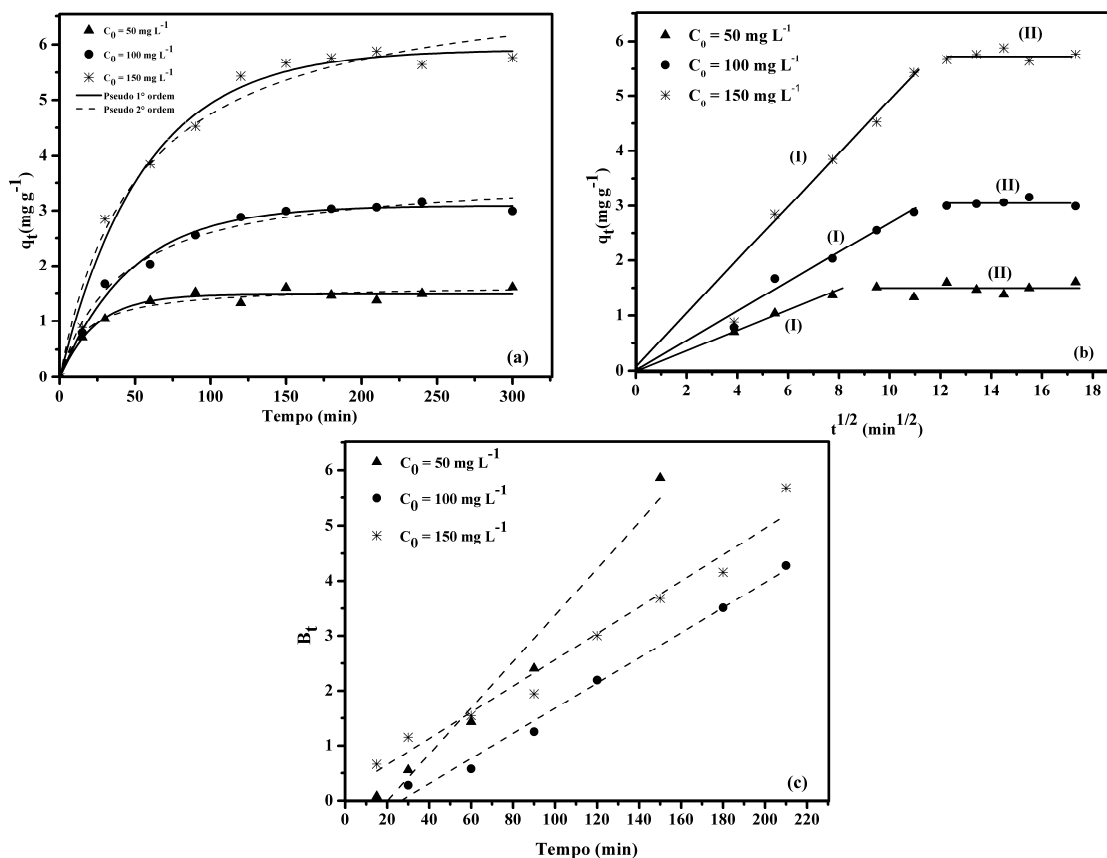


Figura 1 – (a) ajustes cinéticos aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem, (b) difusão intrapartícula e (c) Boyd.

A Tabela 1 mostra os valores dos parâmetros cinéticos obtidos com os ajustes não lineares das curvas cinéticas levantadas experimentalmente. O modelo de pseudoprimeira ordem foi o que mais se ajustou aos dados para todas as concentrações avaliadas, apresentando os maiores valores de coeficiente de correlação (R^2). De fato, este modelo se ajusta satisfatoriamente bem para processo adsorptivos que ocorrem em tempos relativamente curtos e quando a etapa determinante da taxa de adsorção precede a difusão superficial.

Pelo ajuste ao modelo de difusão intrapartícula nota-se a formação de dois estágios lineares. A primeira região está associada a fatores ligados a transferência de massa externa, ou seja, ao transporte da molécula orgânica presente na fase líquida até a superfície sólida do adsorvente. O platô formado ao final das curvas cinéticas mostra a ausência de um gradiente de concentração e por sua vez implica que o equilíbrio dinâmico no sistema foi alcançado. Aplicando-se o modelo de Boyd aos dados experimentais,

observa-se linearidade aos dados e que a reta ajustada não intercepta a origem do sistema. Este fato indica que somente o transporte externo limita o tempo e a velocidade de adsorção, justificando o não surgimento de uma etapa controladora pela difusão no interior do poro no modelo de difusão intrapartícula e também o fato do modelo cinético de pseudoprimeira ordem ter sido o mais preditivo aos dados experimentais.

Tabela 1 – Ajuste matemático às curvas cinéticas de adsorção do paracetamol em argila organofílica.

Modelo	Parâmetro	C ₀ (mg L ⁻¹)		
		50	100	150
<i>Pseudoprimeira ordem</i>	k ₁ (min ⁻¹)	0,0412	0,0209	0,0180
	q _e (mg g ⁻¹)	1,4911	3,0928	5,9143
	R ²	0,970	0,989	0,985
<i>Pseudossegunda ordem</i>	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0357	0,0066	0,0026
	q _e (mg g ⁻¹)	1,6445	3,6712	7,2336
	R ²	0,962	0,984	0,974
<i>Boyd</i>	D _i (cm ² min ⁻¹)	7,82x10 ⁻⁶	4,24x10 ⁻⁶	4,43x10 ⁻⁶
	R ²	0.961	0.991	0.967

Conclusões

As curvas cinéticas de adsorção do paracetamol em argilas organofílicas foram melhor ajustadas ao modelo de pseudoprimeira ordem. Os modelos de difusão intrapartícula e Boyd permitiram verificar que o tempo de adsorção é governado por transportes convectivos externos e que a difusão intrapartícula não contribui para o fenômeno adsortivo do paracetamol.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPQ e ao PIC/UEM.

Referências

- DEZZOTI, M.; BILA, D. M. Fármacos no Meio Ambiente. **Química Nova**, v. 26, p. 523–530, 2003.
- FORTUNATO, A. I. C. **Ocorrência de Diclofenac, Ibuprofeno e Paracetamol em águas residuais em Portugal**. 2014. 2014. Disponível em: <Universidade de Coimbra>.