

## AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO DE PARACETAMOL EM ARGILAS BENTONÍTIICAS ORGANOMODIFICADAS.

Luis Felipe Rocha de Souza Alves (PIC), Fernando Manzotti de Souza (Doutorando), Onélia Aparecida Andreo dos Santos (Orientadora), e-mail: ra100694@uem.br

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

### Engenharias – Engenharia Química

**Palavras-chave:** remoção, argila organofílica, fármacos.

#### Resumo:

A argila organofílica foi sintetizada pela intercalação do HDTMA nos espaços interlamelares da argila bentonítica sódica resultando em um composto hidrofóbico com grande interação com poluentes orgânicos. Este composto foi utilizado como adsorvente na adsorção de paracetamol, sendo que neste trabalho foi determinada a isoterma de equilíbrio por meio de modelos matemáticos, bem como a determinação dos parâmetros termodinâmicos do processo.

#### Introdução

Devido ao significativo aumento da presença de micropoluentes de origem antrópica no ambiente, reportado por diversos autores ao longo das últimas décadas, torna-se necessária a adoção de medidas que proporcionem uma minimização dos impactos gerados por esses compostos. De forma a viabilizar essa minimização, dois caminhos são possíveis: a redução da poluição na fonte, exigindo mudanças nos modos de produção e consumo; e as formas de remediação, que visam à eliminação de substâncias poluentes, uma vez que as mesmas já se encontram no meio. Os micropoluentes, dentre eles os produtos farmacêuticos, mesmo que presentes nos corpos hídricos em baixas concentrações ( $\text{ng L}^{-1}$  -  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), podem representar riscos à saúde humana e ao ambiente. As Estações de Tratamento de Efluentes convencionais recebem uma considerável contribuição desses poluentes, para os quais as tecnologias de tratamento empregadas não foram especialmente concebidas (HUGHES; KAY; BROWN, 2013). Estudos mostram que os grupos de fármacos frequentemente detectados em dejetos domésticos são compostos principalmente por: 39% antibióticos, 31% analgésicos, 20% reguladores de lipídeos ou cardiovasculares e 3% antidepressivos. As principais drogas antibacterianas encontradas são a trimetoprima, eritromicina-H e a amoxicilina e os principais anti-inflamatórios/analgésicos são o paracetamol,

o tramadol, a codeína, o naproxeno, o ibuprofeno e o diclofenaco. O paracetamol é um dos contaminantes de preocupação emergente encontrado em águas superficiais em maior concentração, sendo que esta varia entre 30,421 ng/L e 100 ng/L (HUGHES; KAY; BROWN, 2013). Desta forma o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de argilas modificadas quimicamente na adsorção em fase líquida de paracetamol.

## Materiais e métodos

### *Preparo da Argila Organofílica.*

A argila organofílica foi sintetizada a partir de uma argila bentonita sódica, conhecida comercialmente como Fluidigel® e gentilmente cedida pela Dolomil Ltda. Um bécker contendo 1600 mL de água desionizada foi colocado sobre um agitador magnético com aquecimento a uma temperatura controlada em  $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente, 32 g de argila e 20 g de sal quaternário de amônio (Brometo de Hexadeciltrimetilamônio – HDTMA) foram adicionados ao bécker com agitação contínua permanecendo por 20 min. Após esse tempo, 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 após o material foi triturado em almofariz e peneirado para obtenção de partículas de diâmetro médio de 0,855 mm.

### *Ensaio de Adsorção*

A dosagem de adsorvente utilizada nos ensaios em batelada foi de  $5\text{ g L}^{-1}$ , ou seja, utilizou-se uma massa de argila de 0,1 g em contato com 20 mL de solução contendo o Paracetamol com concentração inicial que variou entre 50 e  $500\text{ mg.L}^{-1}$ . A mistura resultante foi adicionada em Erlenmeyers de 125 mL e posteriormente foram agitadas em uma incubadora shaker Marconi modelo MA 420-PLAT com velocidade de agitação constante de 100 rpm a temperatura controlada de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após 24 horas 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. Os parâmetros termodinâmicos do processo, tais como entalpia ( $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ ), entropia ( $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ ) e energia de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ) foram determinados pela relação de  $\ln(K_e) \times 1/T$ .

## Resultados e Discussão

A Figura 1 (a) apresenta a isoterma de equilíbrio obtida na temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  bem como os ajustes não lineares aos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevish. Os resultados dos parâmetros obtidos com os modelos são sumarizados na Tabela 1. Segundo GILES et al. (1960) a isoterma obtida experimentalmente pode ser classificadas como do tipo L1.

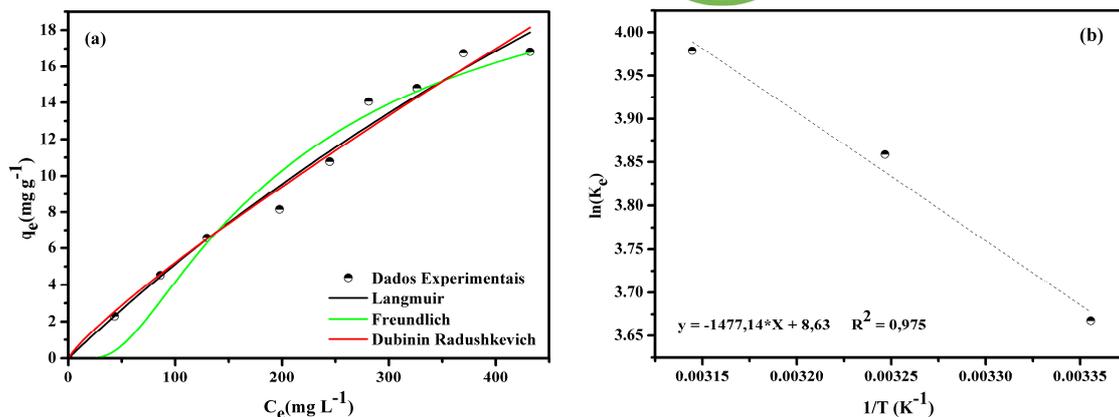


Figura 1 – (a) Isoterma e (b) Relação de  $\ln(K_e) \times 1/T$ .

Tabela 1 – Resultados dos ajustes aos modelos não lineares de adsorção.

Langmuir	Freundlich	D-R
$q_{\text{máx}} (\text{mg g}^{-1}) = 71,013$	$K_f (\text{mg g}^{-1}) = 0,102$	$q_{\text{máx}} (\text{mg g}^{-1}) = 25,591$
$K_L (\text{L mg}^{-1}) = 0,0007$	$n (\text{adimensional}) = 1,171$	$K (\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}) = 0,074$
$R^2 = 0,980$	$R^2 = 0,978$	$R^2 = 0,955$
$R_L = 0,741$		

As isotermas da classe L são isotermas de Langmuir possuindo uma curvatura inicial voltada pra baixo devido a diminuição da disponibilidade de sítios ativos no adsorvente conforme o aumento da concentração em equilíbrio. O subgrupo 1 representam sistemas em que a monocamada ainda não foi totalmente completada. Dos modelos isotérmicos empregados o que melhor representou os dados experimentais foi o de Langmuir ( $R^2 = 0,98$ ). Langmuir assumi adsorção em monocamada em uma superfície constituída de sítios ativos energeticamente homogêneos, sendo que a capacidade máxima de adsorção é atingida após a formação completa da monocamada. O modelo de Langmuir baseia-se também em processos adsortivos que ocorrem majoritariamente por quimissorção. O parâmetro adimensional da equação de Langmuir ( $R_L$ ) é utilizado para determinar se a isoterma de equilíbrio é favorável ou não. Assim, para  $R_L > 1$  a isoterma é dita não favorável,  $R_L = 1$  se tem uma isoterma linear,  $R_L = 0$  o processo é irreversível e por fim se  $R_L < 1$  a isoterma é considerada favorável. Para a temperatura avaliada o parâmetro  $R_L$  encontrado foi menor do que um (1) o que mostra uma boa afinidade entre a argila organofílica e o fármaco, mesmo que em soluções diluídas, isto é, baixas concentrações do contaminante. As grandezas termodinâmicas foram, por sua vez, calculadas a partir da confecção do gráfico de  $\ln(K_e) \times 1/T (\text{K}^{-1})$  (Figura 1-b) para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Obtidos os valores dos coeficientes linear e angular, foi possível determinar as propriedades termodinâmicos do processo. Os valores de energia de Gibbs para cada temperatura, assim como a entalpia e a entropia do processo estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2** – Parâmetros termodinâmicos do processo.

Temperatura (K)	1/T (K <sup>-1</sup> )	Ke	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol.K)
298	0,0034	3,66	-3,89	12,28	0,071
303	0,0033	3,86	-5,46		
308	0,0032	3,98	-6,46		

Valores negativos de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  foram encontrados nas três temperaturas estudadas indicando assim que a adsorção de paracetamol na argila organofílica é de caráter espontâneo. O parâmetro termodinâmico  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  diminui com a temperatura corroborando que a adsorção é favorecida em temperaturas mais elevadas. A entalpia positiva sugere natureza endotérmica no processo, isto é um indicativo de que a adsorção pode estar ocorrendo por meio de mecanismo de quimissorção. No entanto do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção geralmente está situado na faixa de 20 kJ.mol<sup>-1</sup>, enquanto que o calor de uma quimissorção é da ordem do calor de reação (-400 a -80 kJ.mol<sup>-1</sup>). O valor de entalpia encontrado foi de 12,281 kJ.mol<sup>-1</sup>. Isso mostra que por mais que seja um processo endotérmico a adsorção de paracetamol na argila organofílica é de natureza física. Quanto à entropia, os valores positivos indicam que a aleatoriedade aumentou na interface sólido/fluido no decorrer do processo de adsorção.

## Conclusões

A Argila organofílica apresentou bom desempenho na adsorção de paracetamol com capacidade de adsorção máxima experimental da ordem de 17 mg g<sup>-1</sup>. O estudo termodinâmico mostrou que o processo de adsorção do Paracetamol na argila é endotérmico e espontâneo.

## Agradecimentos

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

## Referências

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption: part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, v. 111, p. 3973–3993, 1960.

HUGHES, S. .; KAY, P.; BROWN, L. E. Global Synthesis and Critical Evaluation of Pharmaceutical Data Sets Collected from River Systems. **Environmental Science Technology**, v. 47, p. 661–677, 2013.