

MECANISMO DE ADSORÇÃO DE PARACETAMOL EM CARVÕES DE ORIGEM NACIONAL

R. C. FERREIRA¹, T. F. V. de OLIVEIRA¹, O. M. COUTO JUNIOR¹, M. A. S. D. de BARROS¹, K. Q. de CARVALHO²,

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química.

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Construção Civil.
E-mail para contato: regiane.cristina.1989@gmail.com

RESUMO – A contaminação dos recursos hídricos por compostos farmacêuticos, falta de legislação vigente para lançamento e ausência de tratamento eficiente de efluentes contendo esses poluentes gera preocupação devido aos possíveis impactos ao ambiente e à saúde humana. Dentre os processos alternativos de tratamento de efluentes, a adsorção se destaca por ser um tratamento eficiente e de fácil implementação. O objetivo do trabalho foi estudar a utilização de carvão de origem vegetal da casca do coco de babaçu e de dendê como adsorventes para paracetamol. Os ensaios foram realizados em batelada, em temperatura ambiente, com coleta de amostras de 5 a 480 minutos, para verificação das características dos adsorventes, determinação do ponto de carga zero e isoterma de adsorção e dessorção N₂. O modelo de cinética de pseudo -segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais e o modelo de Langmuir se ajustou aos dados de equilíbrio, indicando adsorção em monocamada.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente as concentrações dos fármacos encontrados no meio ambiente são vestigiais, acredita-se que estes possam ser um risco mensurável, não abrangido pelas leis. A implementação de sistemas de tratamento eficientes se torna uma questão de interesse público, cujo principal objetivo é, portanto, a remoção seletiva de compostos farmacêuticos. O objetivo desse artigo é estudar a utilização de carvão de origem vegetal da casca do coco de dendê e de babaçu como adsorventes para paracetamol.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Carvão de dendê e babaçu

Utilizou-se sal de sulfato de potássio de paracetamol adquirido da empresa Sigma-Aldrich, com uma pureza de aproximadamente 98% em todas as etapas do trabalho. Os adsorventes utilizados foram: carvão de casca de coco de babaçu cedido pela Tobasa Agro ind., (Tocantins, Brasil) e o carvão de casca de coco de dendê cedido pela Bahiacarbon Agro Ind. (Bahia, Brasil), que foram previamente lavadas, secadas ao sol, moídas e peneiradas a 80 mesh.

As amostras de carvões foram caracterizadas por adsorção e dessorção de N₂, utilizando o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020. Obteve-se, a área específica, o volume de poros e a distribuição de poros, pelo método BET. O procedimento de determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), foi baseado no trabalho de Park e Regalbuto (1995).

2.3. Ensaio Cinético

As cinéticas de adsorção foram estudadas por meio do contato de 10 mg dos carvões com 20 mL da solução de paracetamol, em temperatura ambiente, sob agitação de 150 rpm, com o tempo entre 5 minuto a 480 minutos. Após atingido o tempo previamente especificado, o sistema foi filtrado e efetuada a leitura da concentração do fármaco por espectrofotômetro. Para nível de confiabilidade os testes foram realizados em triplicata. Por meio do balanço de massa da quantidade de cátions retidos e liberados no carvão é possível determinar a quantidade de paracetamol que realizou adsorção, e pode ser estimado pela Equação 1:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{W}$$

em que: q_t é a capacidade de equilíbrio dos íons de paracetamol do sorvente (mg/g), C_0 e C_t são a concentração inicial e no equilíbrio (mg/L) de íons de paracetamol na solução, V é o volume da solução (L) e W é a massa (g) de sorvente.

Os dados experimentais das curvas cinéticas (q_t versus t), foram ajustados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Para a o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, Lagergren (1898) propôs uma equação da velocidade de adsorção para sistemas líquido-sólidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido. Este modelo é aplicável para estágios iniciais da adsorção. Já a equação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem parte do princípio de que o comportamento de adsorção é controlado por uma reação de segunda ordem.

2.4. Isoterma

As isoterma foram obtidas por meio do contato de quantidades variadas de adsorventes entre 8 mg até 50 mg com soluções de paracetamol em concentrações iniciais fixas. Os ensaios foram realizados em banho termostático em temperatura ambiente durante 480 minutos, sob agitação, a suspensão foi filtrada e analisada em espectrofotômetro DR 5000 a 240 nm.

Com os resultados experimentais foram construídos os gráficos de q_{eq} versus C_{eq} e ajustados aos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich, representadas pelas equações 2 e 3, respectivamente.

$$q_{eq} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (2)$$

em que: q_{eq} é a quantidade de paracetamol adsorvida em solução em equilíbrio por unidade de massa (g de adsorvato/g de adsorvente); q_m é a quantidade máxima de paracetamol adsorvida em solução (g de adsorvato/g de adsorvente); b é a constante da isoterma de Langmuir; e C_{eq} é a concentração do adsorvente na fase líquida não adsorvida em equilíbrio, (g de adsorvato/volume de solução).

$$q_{eq} = aC_{eq}^{1/n}$$

em que: a e $1/n$ são constantes e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (Ciola, 1981).

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos carvões

A análise de caracterização dos carvões conforme apresentada na Figura 1, revela que a adsorção/dessorção do carvão de dendê e babaçu, é uma isoterma do tipo IV e tipo I com histerese, respectivamente, segundo a classificação da IUPAC (1985). A isoterma tipo IV é caracterizada por ser sólidos mesoporosos nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. A isoterma tipo I é caracterizada como sólido microporoso, no entanto nota-se uma histerese do tipo H4, em que ocorre em sólidos no qual a morfologia dos poros não é definida (Gregg e Sing, 1982).

É observada uma baixa pressão em relação a uma curva agudo e em seguida um platô quase horizontal ao longo das pressões relativas elevadas. Esta forma é indicativa de uma estrutura microporosa essencial com poros de diâmetro pequeno. O resultado da aplicação do método BET mostrou uma maior quantidade de volume de microporos (V_{micro}).

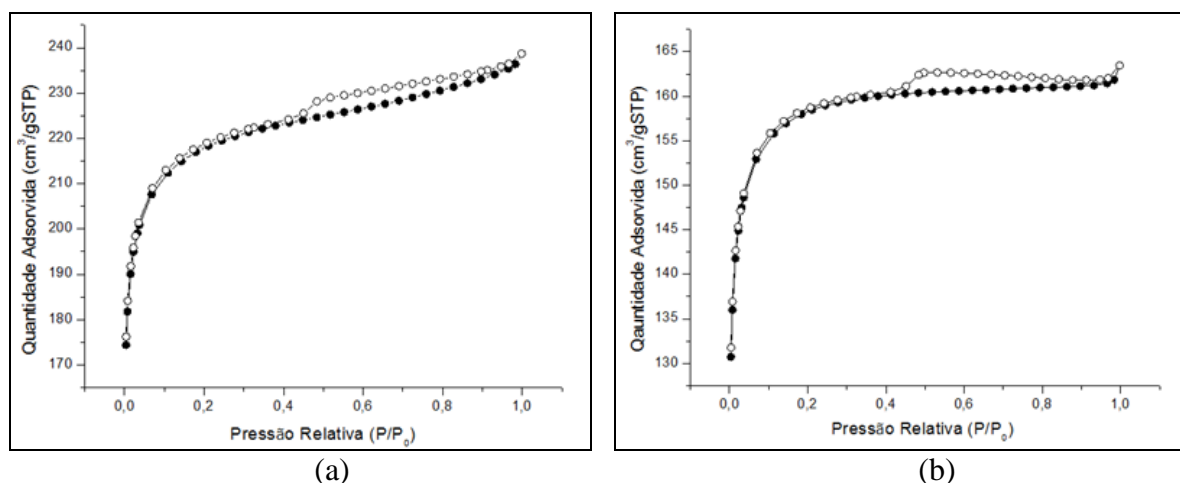


Figura 1 - Isothermas de (●) adsorção e (○)dessorção de N_2 – a)carvão de dendê, e b) carvão de babaçu.

A Figura 2 apresenta o gráfico que representa a distribuição do tamanho dos poros segundo o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (Gregg e Sing, 1982).

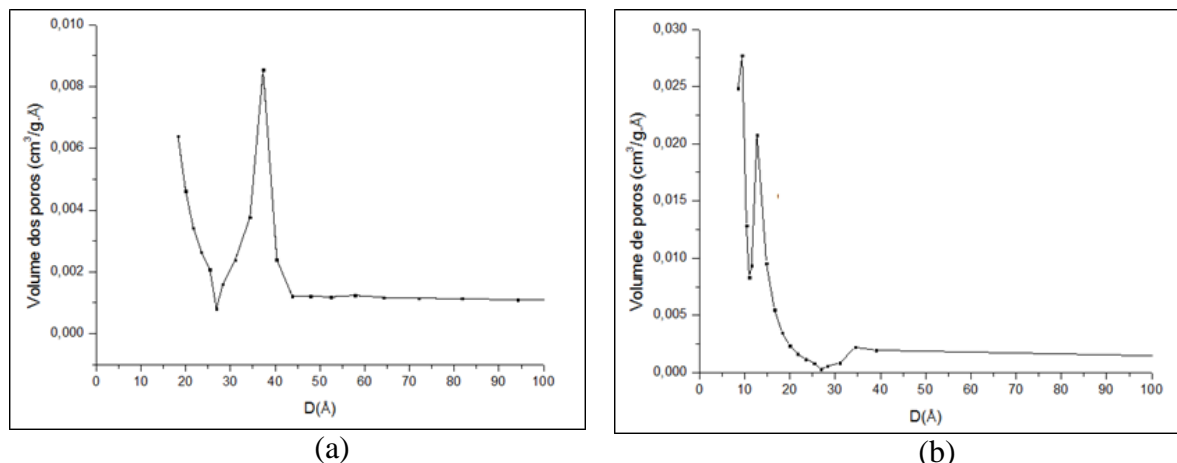


Figura 2 - Distribuição de poros – a)carvão de dendê, e b) carvão de babaçu.

De acordo com a Figura 2, observa-se que a maior concentração dos poros no carvão de dendê está entre 10 e 50 Å, indicando mesoporos com contribuição de microporos com valor de diâmetro médio 34,5 Å e para o carvão de babaçu a maior concentração dos poros esta entre 10 e 20 Å, indicando microporos com valor de diâmetro médio 11,5 Å.

Os valores obtidos de área específica, volume total de poros, volume de microporos e diâmetro médio de poros são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização textural dos adsorventes.

Parâmetro	Dendê	Babaçu
Área específica (BET) (m ² /g)	672	484
Diâmetro médio de poros (BJH) (Å)	34,5	11,5
Volume total de poros (cm ³ /g)	0,369	0,252
Volume de microporos (cm ³ /g)	0,287	0,223

Dentre os carvões estudados o que apresentou maior área específica foi o carvão dendê, com uma área de 672 m²/g seguido pelo carvão de babaçu com 484 m²/g. É possível notar que a maior área específica do carvão de dendê está associada ao seu maior volume de microporos, como indica a isoterma de adsorção de N₂ mostrada Figura 1.

A Figura 3 apresenta o pH_{PCZ} do carvão de dendê e babaçu. Os resultados indicam que o pH_{PCZ} é de 6,6 e 3,9, respectivamente. No que diz respeito à química de superfície, os valores de pH_{PCZ} revelou que toda a superfície amostras funcionalizado apresentam caráter ácido e neutro.

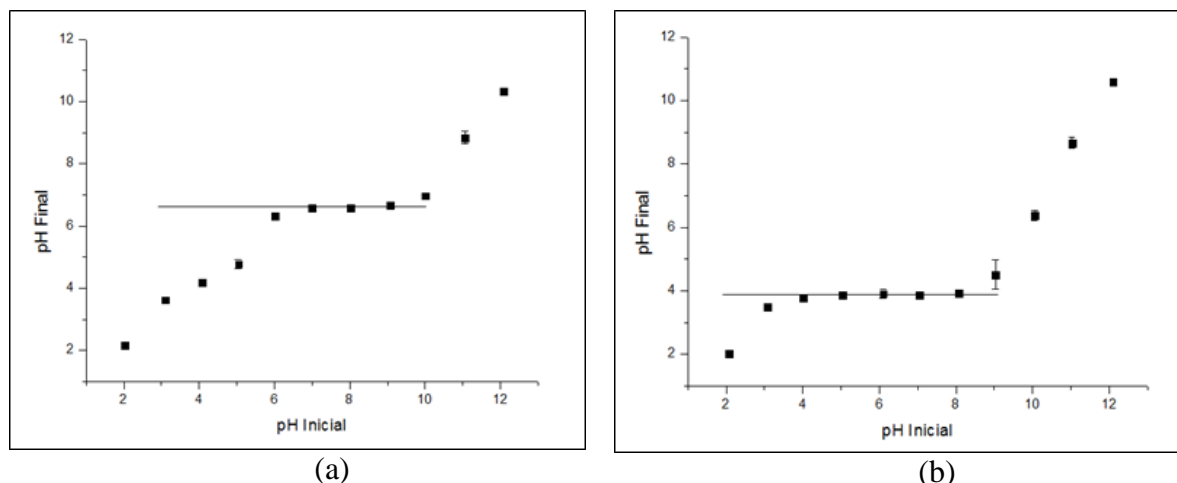


Figura 3 – Ponto de carga zero; (■) Dados experimentais – a) carvão de dendê, e b) carvão de babaçu.

Nota-se na figura 3 que os valores de pH_{PCZ} foram distintos, isso pode ter ocorrido devido aos processos passado pelos carvões nas indústrias. O paracetamol possui pK_a de 9,7, portanto, este será mais adsorvido se o pH da solução for maior que o pH_{PCZ} do adsorvente e valor menor que o pK_a do fármaco. Nos experimentos de adsorção realizados, o pH da solução do fármaco foi apenas medido e o mesmo se manteve em torno de 7, isto é, menor do que o pK_a e maior que o pH_{PCZ} dos adsorventes estudados. Desta maneira, a condição do pH inicial da solução do fármaco é apropriada para realizar o processo de adsorção.

3.2. Estudo Cinético

A adsorção ocorre na interface sólido- líquido, geralmente é mais complexa do que a que ocorre na interface sólido-gás, simplesmente porque existe sempre a adsorção competitiva entre, pelo menos, dois componentes. No caso de soluções aquosas, a situação é extremamente complexa, porque a água é em si é um solvente reativo, que está presente em várias formas (H_2O , OH^- e H^+), cuja concentração depende do pH. Consequentemente, o estudo de adsorção a partir de soluções aquosas (em que não foram adicionados sais) requer, pelo menos, o controle do pH e da temperatura (Denoyel *et al.*, 2008).

As cinéticas de adsorção foram investigadas de modo a determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio, e para esclarecer possíveis mecanismo do processo de adsorção. No entanto, dependendo do pH da solução, a superfície do adsorvente pode ter cargas positivas ou negativas.

A Figura 4 mostra os pontos experimentais e os ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens para avaliar a cinética do processo de adsorção.

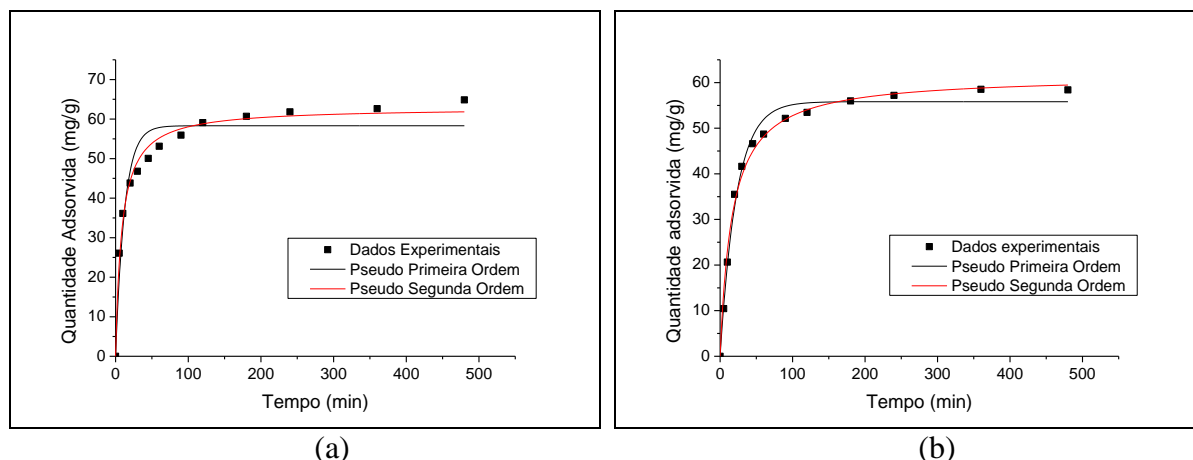


Figura 4 - Resultado da cinética de sorção do paracetamol e ajuste dos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem - a) carvão de dendê, e b) carvão de babaçu.

O tempo de agitação foi de 4 horas para os ensaios de equilíbrio, uma vez, de acordo com os resultados dos ensaios cinéticos; entre 5 minutos e 8 horas, a adsorção do paracetamol foi praticamente a mesma para ambos os carvões. A adsorção rápida na fase inicial pode ser devido ao fato de um grande número de sítios superficiais disponíveis para a adsorção. Desta forma, adsorvente com maior área específica e maior volume total de poros (Tabela 1), como é o caso do carvão de dendê, retém maior quantidade de paracetamol em menor tempo em relação ao carvão de babaçu.

Os valores das constantes cinéticas e os coeficientes de correlação (R^2) obtidos pelos ajustes dos modelos aos dados experimentais, estão listados na Tabela 2.

Tabela 2– Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão de dendê e babaçu.

Parâmetros	Carvão de dendê		Carvão de babaçu	
	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
q_{eq} (mg/g)	$58,311 \pm 1,755$	$62,915 \pm 0,928$	$55,816 \pm 0,855$	$61,527 \pm 0,964$
k_{1a} (h^{-1})	$0,081 \pm 0,013$	-	$0,044 \pm 0,002$	-
k_{2a} (g/mg.h)	-	$0,0018 \pm 1,9.10^{-4}$	-	$9,7.10^{-4} \pm 8,4.10^{-5}$
R^2	0,928	0,988	0,988	0,992

Pode-se observar na Tabela 2, que os modelos cinéticos de segunda ordem apresentam os maiores valores de R^2 . Comparando os valores dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem tem-se que o valor de q_{eq} obtido utilizando o modelo cinético de pseudo-segunda ordem está mais próximo do valor experimental (Figura 4). Portanto, o modelo de pseudo-segunda ordem é mais adequado para descrever a cinética de adsorção do paracetamol em carvão de dendê e

babaçu. Este modelo assume que a quimissorção pode ser a etapa de controle da velocidade dos processos de adsorção (Ho e Mckay, 1999).

O carvão de dendê obteve maiores valores de adsorção do paracetamol tanto para primeira como para segunda ordem, justifica-se tal fato ao volume de microporos e área específica serem maiores. O pH da solução (7) foi maior que os valores de pH_{PCZ} de 6,6 e 3,9 para o carvão de dendê e babaçu, respectivamente, e ambos abaixo do valor de pK_a do paracetamol (9,7), favorecendo a adsorção devido a razão entre as formas catiônica e neutra, elevando adsorção da espécie catiônica às superfícies com cargas negativas.

3.3. Isoterma

Verificou-se por meio das Figuras 4, que o equilíbrio foi alcançado, no tempo inferior a 2 horas, porém para realização das isotermas o tempo de duração foi de 4 horas.

A Figura 5 mostra os pontos experimentais e os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich ordens para o carvão de dendê e babaçu.

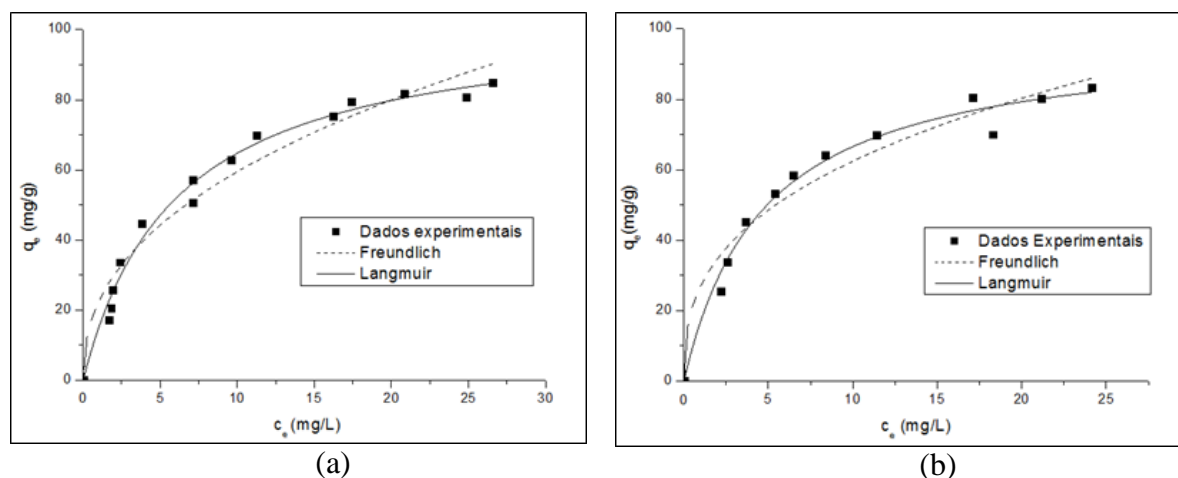


Figura 5 - Resultado da isoterma de sorção do paracetamol e ajuste dos modelos Langmuir e Freundlich - a) carvão de dendê, e b) carvão de babaçu.

A Tabela 3 mostra os valores dos parâmetros ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich e os respectivos erros associados, além do coeficiente de correlação, para a adsorção do paracetamol. Analisando os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 3 nota-se que o valor de n_F para o carvão de dendê e babaçu foi de 2,343 e 2,754, respectivamente, e, conseqüentemente, $1/n_F < 1$ indicando que a adsorção do paracetamol favorável. Além disso, o modelo que apresentou melhor coeficiente de correlação foi o modelo de Langmuir, baseando-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície.

Tabela 3 – Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção para o carvão de dendê e babaçu.

Parâmetros	Carvão de dendê		Carvão de babaçu	
	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich
q_{\max} (mg/g)	$103,871 \pm 3,432$	-	$98,137 \pm 3,798$	-
k_L (L/mg)	$0,165 \pm 0,015$	-	$0,210 \pm 0,025$	-
k_F (L/g)	-	$22,270 \pm 2,129$	-	$27,057 \pm 2,774$
n_F	-	$2,343 \pm 0,193$	-	$2,754 \pm 0,299$
R^2	0,986	0,956	0,980	0,951

A isoterma de adsorção do paracetamol (Figura 5) pode ser classificada, de acordo com Giles *et al.* (1960), como sendo isotermas do tipo L. A curvatura inicial mostra que quanto mais sítios do adsorvente são preenchidos torna-se cada vez mais difícil para uma molécula do paracetamol encontrar um sítio vazio disponível, ou seja, para fazer com que a adsorção de uma quantidade adicional de soluto, a concentração da solução deve ser aumentada por quantidades cada vez maiores.

4. CONCLUSÃO

Dentre os carvões estudados o que apresentou maior capacidade de adsorção foi o carvão de dendê. Essa maior eficiência pode estar associada à predominância de maior volume de microporos e maior área específica, o que permite menor resistência à difusão das moléculas do paracetamol aos sítios do carvão.

5. AGRADECIMENTO

À CAPES pelo suporte financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- PARK, J.; REGALBUTO, J. R., A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness, *J Colloid Interface Sci*, v.175, p. 239-252, 1995.
- LAGERGREN S., Zur Theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga Sevenska Vetenskapsakademiens, *Handlingar*, V.24, p. 1-39, 1898.
- HO, Y. S.; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes, *Proc. Bio.*, v.34, p.451-465, 1999.
- GREGG, S. I.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area And Porosity. Academy Press Inc., 2^ae; 1982.
- IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, Recommendations. *Pure Appl. Chem.*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- CIOLA, R., Fundamentos da catálise, São Paulo: Ed. Moderna, Cap. IV: Adsorção, p. 29-72, 1981.
- DENOYEL R, ROUQUEROL F, ROUQUEROL J., *Ads. Carb.*, 93, 289. 2008.
- GILES, C. H.; MACE WAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D., *J. Chem. Soc.*, 3973, 1960.