

## FUNCIONALIZAÇÃO ÁCIDA DE CARVÃO ATIVADO DE DENDÊ NA REMOÇÃO DE PARACETAMOL

B. A. MASSIAS<sup>2</sup>, H.H.C. LIMA<sup>1\*</sup>, R. C. FERREIRA<sup>1</sup>, P. A. ARROYO<sup>1</sup>, M. A. S. D. BARROS<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

\*e-mail: hugolima22@hotmail.com

### RESUMO

No intuito de investigar as características de adsorção de paracetamol em carvão ativado, o carvão ativado de dendê foi tratado com 1 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico a 40°C. As propriedades texturais como área de superfície específica, volume de poros, volume de microporos e diâmetro médio de poro foram realizadas para caracterizações texturais e para caracterização química a titulação de Boehm, ponto de carga foram empregados e espectroscopia no infravermelho. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram empregados para expressar o mecanismo de adsorção. Para correlacionar os dados de equilíbrio foram ajustadas as isotermas de Langmuir e de Freundlich. Após a funcionalização ácida, ocorreu o decréscimo da área de superfície específica e do volume de poros. A superfície do carvão após a funcionalização apresentou maior quantidade de grupos ácidos. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem e a isoterma de Langmuir representam melhor os dados experimentais cinéticos e de equilíbrio, tanto para CAD como para CADSO<sub>4</sub> assim caracterizando adsorção em monocamada.

**Palavras chaves:** Carvão Ativado, Paracetamol, Tratamento Ácido, Adsorção;

### 1 INTRODUÇÃO

Os fármacos fazem parte uma classe emergente de contaminantes, os quais, estão recebendo atenção considerável devido aos impactos ambientais que causam (FENT, WESTON e CAMINADA, 2006).

A ocorrência destes contaminantes no ambiente pode acontecer através de diferentes fontes, tais como, a excreção de parte dos fármacos não absorvidos pelo corpo humano, o descarte inadequado de medicamentos não utilizados, e até mesmo durante a produção dos fármacos (VILLAESCUSA et al., 2011).

Como são frequentemente encontrados em águas residuais e em estações de tratamento de esgoto em níveis de ng L<sup>-1</sup> e µg

L<sup>-1</sup>, 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 (DUCLAUX, et al. 2013; MOREIRA, et al. 2010; FENT, WESTON e CAMINADA, 2006).

Os fármacos são detectados com maior frequência, pois os medicamentos como o paracetamol, além de serem empregados para o tratamento de dores leves e moderadas, podem ser comercializados sem prescrição médica (BARCELÓ et al. 2008). Assim como outros medicamentos, o paracetamol é absorvido pelo organismo e cerca de 58 a 68% do fármaco é eliminado através da urina (MUIR et al.1997).

Embora os resíduos fármacos não estejam regulamentados nas diretrizes de água em todo mundo, há uma crescente preocupação da comunidade científica em relação à saúde pública e ao impacto ambiental provocados por essas substâncias como reportados nos estudos de DUCLAUX, et al. 2013; MASTRAGOSTINO et al. 2009; MESTRE et al. 2014, BACCAR et al. 2012.

Segundo VILLAESCUSA et al. (2011), para a remoção de fármacos das águas residuais deve-se utilizar tecnologias avançadas, tais como a ozonização, processo de oxidação avançada, osmose inversa, filtração por membrana e adsorção em carvão ativado.

A adsorção tem-se mostrado eficiente para a remoção de diversos fármacos, e dentre eles, do paracetamol. De fato, isto acontece devido à forte interação entre a composição da superfície e as propriedades químicas do carvão mesmo em diferentes temperaturas e valores de pH (TERZYK e RYCHLICKI, 2000).

Como há diferentes origens de carvão ativado tem-se investigado aqueles que possam propiciar elevados índices de remoção e que sejam de fácil obtenção e de baixo custo. Além disso, diversos estudos indicam que a funcionalização do carvão altera suas propriedades tanto texturais quanto químicas e podem modificar o mecanismo de adsorção (COUTO-JR, et al. 2015).

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi verificar a remoção de paracetamol em carvão de origem nacional, obtido a partir do coco de dendê. Também foi avaliada a alteração da adsorção do fármaco com o carvão funcionalizado com ácido sulfúrico.

## 2.0 MATERIAS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação do Carvão Ativado

O carvão ativado de coco de dendê (CAD) cedido pela empresa Bahiacarbon Agro Ind. (Bahia, Brasil) foi triturado e peneirado com diâmetro médio dos poros de  $181 \pm 31$  milímetros. Após o peneiramento, o CAD foi lavado com água deionizada a  $80^\circ\text{C}$  e seco em estufa de circulação de ar a  $45^\circ\text{C}$ . Amostras de CAD foram funcionalizadas com  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante 6 horas a  $40^\circ\text{C}$ , lavado novamente com água deionizada dando origem, portanto à amostra CADSO<sub>4</sub> (LI, et al. 2013 adaptado).

### 2.2 Caracterização dos Carvões Ativados

#### 2.2.1 Adsorção e Dessorção de $\text{N}_2$

As análises de adsorção e dessorção foram feitas utilizando o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020. As amostras foram submetidas a vácuo de  $2 \mu\text{mHg}$  e temperatura de  $300^\circ\text{C}$  durante 4 horas afim de se garantir ausência de contaminantes. A adsorção e dessorção de nitrogênio foi realizada a temperatura de  $77 \text{ K}$ . A partir dos dados de adsorção e dessorção foi possível calcular as propriedades texturais do carvão ativado, tais como, área específica, distribuição de volume de poros, diâmetro médio dos poros e o volume de microporos.

#### 2.2.2 Titulação de Boehm

Para quantificação dos grupos funcionais presente na superfície dos carvões ativados, tais como lactona (R-OCO), fenol (R-OH), carboxílicos (R-COOH), foi quantificado utilizando método de BOEHM (1994)

#### 2.2.3 Ponto de Carga Zero

A determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) do carvão ativado foi baseada na metodologia proposta REGABULTO e JAIME (2004) em que PCZ representa o valor do pH quando a carga da superfície do carvão ativado é zero. O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  depende das propriedades químicas e eletrônicas dos

grupos superficiais do carvão ativado (SHAKAR et al., 2014).

#### 2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com transformada Fourier

Para obtenção dos espectros no infravermelho utilizou-se o espectrofotômetro da BRUKER, modelo Vertex 70v. Os carvões ativados foram secos em estufa por 24 horas a 100°C. Posteriormente, os carvões ativados foram macerados com KBr numa proporção de 99,9% de KBr e 0,1% de carvão. O espectro de leitura variou na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> com resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e 128 varreduras.

#### 2.3 Ensaios Cinéticos de Adsorção

Para os ensaios de cinética de adsorção, 20 mL de solução de paracetamol a 50 mg L<sup>-1</sup> foram misturados com 10 mg de cada amostra de carvão ativado. Os sistemas assim formados foram submetidos à agitação em banho Dubnoff a 150 rpm a 25 °C. Após tempos pré-definidos, os sistemas foram filtrados e as concentrações iniciais e residuais de paracetamol foram analisadas no espectrofotômetro de UV-VIS (UVmini-1240 Shimadzu) no comprimento de onda de 245 nm (HOTZA et al.2014).

Os ensaios cinéticos foram realizados em triplicata e a quantidade adsorvida de paracetamol foi calculada pelo balanço material.

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)v}{m} \quad 1$$

A cinética de adsorção do paracetamol foi modelada usando expressões matemáticas que incluem a cinética de pseudo-primeira ordem (LAGERGRÉN, 1898), cinética de pseudo-segunda ordem (McKAY e HO, 1999).

A equação de cinética de pseudo-primeira ordem descrita por Lagergren é expressa pela Equação 2.

$$q_t = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t}) \quad 2$$

A equação de cinética de pseudo-segunda ordem é expressa pela Equação 3.

$$q_t = \frac{q_{eq}^2 K_2 t}{1 + q_{eq} K_2 t} \quad 3$$

#### 2.4 Ensaios de Isotermas de Adsorção

Para os ensaios de equilíbrio, 7 a 40 mg de CAD ou CADSO4 foram adicionados a 20 mL de solução de paracetamol de concentração 50 mg.L<sup>-1</sup>. Os ensaios foram realizados em banho Dubnoff e também a 25 °C, sob agitação de 150 rpm em triplicata. Após atingir o tempo de equilíbrio determinado pela cinética, as amostras foram filtradas, a concentração final e a quantidade de paracetamol adsorvido obtida pela Equação 1.

Os dados experimentais foram analisados aplicando os modelos de isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906).

O modelo de Langmuir, descrito pela equação 4, parte do pressuposto de que a atração entre o adsorbato e a superfície do adsorvente baseia-se em forças de van der Waals, ocorrendo adsorção em sítios específicos do adsorvente sem a interações entre as moléculas adsorvidas, formando uma monocamada com energia de adsorção envolvida igual para todos os sítios de adsorção (Langmuir,1918).

$$q_e = \frac{q_{max} K_L c_{eq}}{1 + K_L c_{eq}} \quad 4$$

O modelo empírico da isoterma de Freundlich, expressa pela equação 5, considera o sólido heterogêneo e a existência da formação de multicamada os quais possuem diferentes energias adsorptivas, assim não ocorrendo a saturação da superfície (FREUNDLICH, 1906).

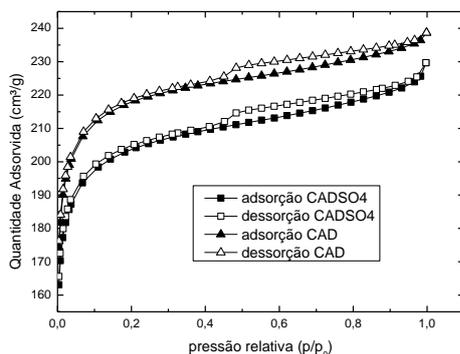
$$q_s = K_F C_{eq}^n \quad 5$$

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Caracterização dos Carvões Ativados

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, Figura 1, para CAD e CADSO4 são bastante semelhantes. Ambas as isotermas são do tipo I de acordo com a classificação da IUPAC, ou seja, os adsorventes são microporosos com contribuição de mesoporos, já que possuem histerese do tipo H4, em pressões relativas acima de 0,5.

**Figura 1-** Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para as amostras de CAD e CADSO4.



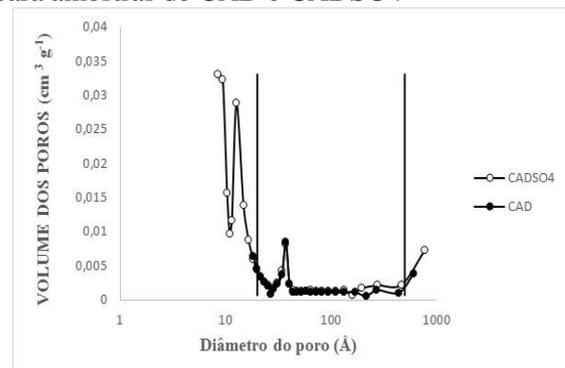
Fonte: Autor (2015)

A Figura 2 apresenta a distribuição de tamanho de poros. Observa-se que o tratamento ácido promoveu diminuição do volume de microporos. De fato, pelo método BJH, o diâmetro médio caiu de 34,50 Å para CAD e para 13,60 Å para CADSO4, o que está coerente com as isotermas apresentadas na Figura 1, em que CADSO4, adsorveu menor quantidade de N<sub>2</sub> e possui menor área.

A Tabela 1 resume algumas das características texturais dos adsorventes. A funcionalização diminuiu a área superficial do carvão. Após a funcionalização, ocorreu um decréscimo do volume total de poros de

CADSO4 (0,355 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>). No CAD (0,369 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) apresenta uma contribuição de 77% de microporos, e no CADSO4 a contribuição é de 74%, portanto a funcionalização não afetou a contribuição de microporos e mesoporos.

**Figura 2-** Distribuição de Tamanho de Poros para amostras de CAD e CADSO4



Fonte: Autor (2015)

**Tabela 1 -** Características Texturais de CAD e CADSO4

| Amostra  | CAD    | CADSO4 |
|--|--------|--------|
| A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )       | 671±22 | 629±20 |
| V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )    | 0,369  | 0,355  |
| V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )     | 0,082  | 0,089  |
| V α <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )* | 0,287  | 0,266  |
| V α <sub>ultra</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )* | 0,207  | 0,207  |
| V α <sub>super</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )* | 0,08   | 0,071  |
| D. Poro (BJH) (Å)  | 34,50  | 13,60  |

Fonte: Autor (2015) \*método de α<sub>s</sub>

Segundo Li et al. (2013) o decréscimo da área pode estar relacionado a erosão na parte interna do carvão ativado e da oxidação da superfície, causado pela presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A diminuição do volume total de poros está relacionada a fatores, tais como, o bloqueio da entrada dos poros por grupos funcionais contendo oxigênios ou pela destruição das paredes pelo tratamento oxidante e também pelo alargamento dos poros (LIU, LIU, e LI, et al. 2011).

O valor de pH<sub>pzc</sub> do CADSO4 (pH<sub>pzc</sub> = 3,61) é inferior comparado com o CAD (pH<sub>pzc</sub> = 6,6). Tal fato é consequência da maior quantidade de grupos funcionais ácidos e

menor quantidade de grupos básicos presentes na superfície do CADSO<sub>4</sub>, como pode ser visto pelos resultados da titulação do método de Boehm apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2-** Titulação de Boehm de CAD e CADCL

| Amostra                    | CAD   | CADCL |
|----------------------------|-------|-------|
| GC (meq g <sup>-1</sup> )  | 1,096 | 2,637 |
| GF (meq g <sup>-1</sup> )  | 0     | 1,713 |
| GL (meq g <sup>-1</sup> )  | 0,053 | 0,424 |
| GTA (meq g <sup>-1</sup> ) | 1,149 | 4,773 |
| GB (meq g <sup>-1</sup> )  | 0,768 | 0,449 |

Fonte: Autor (2015)

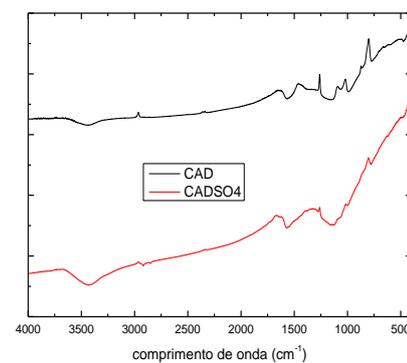
Em geral, a titulação de Boehm está de acordo com as medidas do pH<sub>pcz</sub>. O CAD contém grupos superficiais tais como, grupos carboxílicos (GC, 1,096 meq g<sup>-1</sup>) e lactônicos (GL, 0,053 meq g<sup>-1</sup>) e grupos básicos (GB, 0,768 meq g<sup>-1</sup>) e após a funcionalização há a eliminação de impurezas inorgânicas e o aumento dos grupos ácidos da superfície do carvão (NEVSKAIA et al., 2004). Assim sendo, a titulação de Boehm torna-se mais sensível à detecção destes grupos, como evidenciado no CADSO<sub>4</sub>, em que ocorre o aumento dos grupos carboxílicos (GC, 2,637 meq g<sup>-1</sup>) e lactônicos (GL, 0,424 meq g<sup>-1</sup>) além da presença de grupos fenólicos (GF, 1,713 meq g<sup>-1</sup>) e diminuição dos grupos básicos (GB, 0,449 meq g<sup>-1</sup>).

O fato dos grupos carboxílicos aumentarem mais do que dos outros grupos ácidos está relacionada à capacidade de oxidação do ácido utilizado na funcionalização. Portanto, quanto maior a oxidação, maior será a quantidade de grupos carboxílicos presentes na superfície do carvão (HUANG, LI e CHEN, 2008; LIU, LIU, e LI, et al. 2011).

O espectro no infravermelho para os dois adsorventes estão apresentados na Figura 3. Os espectros no infravermelho para os adsorventes são semelhantes, na região de 3437 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento da ligação O-H, em 1570 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento

da dupla ligação C=C, em 1136 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento de C-O-C. Após a funcionalização com ácido sulfúrico, observa-se um pico na região entre 1142-1116 cm<sup>-1</sup> que indica a introdução de grupos sulfônicos (HUANG, LI e CHEN, 2008; LIU, LIU, e LI, et al. 2011; Li, et al. 2013).

**Figura 3-** Espectro no infravermelho para CAD e CADSO<sub>4</sub>



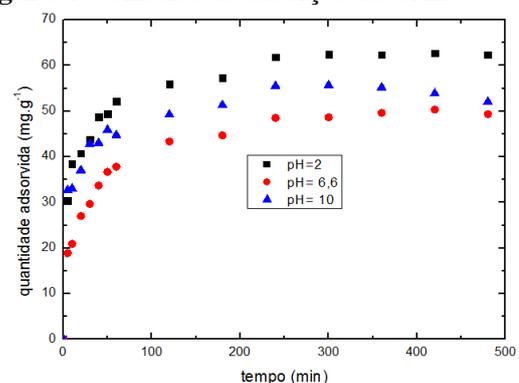
Fonte: Autor (2015)

### 3.2 Cinética de Adsorção de Paracetamol

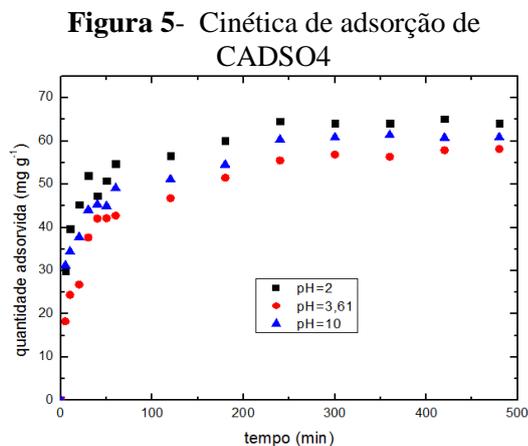
A cinética de adsorção de paracetamol para os dois carvões ativado, CAD e CADSO<sub>4</sub> foram realizados para estudar o mecanismo de adsorção do paracetamol. Os resultados estão expostos nas figuras 4 e 5.

Nas figuras 4 e 5 pode ser visto que o sistema atingiu o equilíbrio em 240 minutos e que no início ocorreu uma adsorção rápida, devido à maior disponibilidade de sítios na superfície dos carvões ativados.

**Figura 4-** Cinética de adsorção de CAD



Fonte: autor (2015)



Fonte: autor (2015)

**Tabela 4-** Parâmetros cinéticos para CAD e CADSO4

| Carvão Ativado | Modelo Cinético       | Parâmetros   | pH=2                          | pH=pH <sub>pcz</sub>                         | pH=10          |
|----------------|-----------------------|--|-------------------------------|--|----------------|
| CAD            | Pseudo-primeira ordem | q <sub>eq</sub> (mg g <sup>-1</sup> )                  | 57,64±2,11                    | 46,87±1,64                                   | 50,30±1,81     |
|                |                       | K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )                    | 0,082±0,017                   | 0,0328±0,005                                 | 0,115±0,026    |
|                |                       | R <sup>2</sup>   | 0,8558                        | 0,9086                                       | 0,8379         |
| CADSO4         | Pseudo-segunda ordem  | q <sub>eq</sub> (mg g <sup>-1</sup> )                  | 61,66±1,45                    | 50,24±1,22                                   | 53,72±1,38     |
|                |                       | K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | 2,06.10 <sup>-3</sup> ±0,0003 | 1,22.10 <sup>-3</sup> ±0,0001                | 0,00313±0,0006 |
|                |                       | R <sup>2</sup>   | 0,9551                        | 0,9740                                       | 0,9684         |
| CADSO4         | Pseudo-primeira ordem | q <sub>eq</sub> (mg g <sup>-1</sup> )                  | 59,06±1,85                    | 54,05±1,75                                   | 54,63±1,67     |
|                |                       | K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )                    | 0,0968±0,018                  | 0,0381±0,00508                               | 0,0818±0,018   |
|                |                       | R <sup>2</sup>   | 0,8877                        | 0,9254                                       | 0,8270         |
| CADSO4         | Pseudo-segunda ordem  | q <sub>eq</sub> (mg g <sup>-1</sup> )                  | 63,29±1,26                    | 58,37±1,33                                   | 58,55±1,67     |
|                |                       | K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | 0,0022 ±0,00033               | 9,88.10 <sup>-4</sup> ± 1,3.10 <sup>-4</sup> | 0,0021±0,00044 |
|                |                       | R <sup>2</sup>   | 0,9668                        | 0,9620                                       | 0,9357         |

Fonte: autor (2015)

Na Tabela 3 observa-se a quantidade máxima adsorvida para ambos os carvões. Em ambos os pH estudados, a quantidade máxima adsorvida foi superior para o CADSO4, devido à presença de grupos funcionais ácidos presentes na superfície do carvão ativado.

Nota-se que em solução ácida, pH=2, ocorreu a maior remoção de paracetamol, tanto para o CAD e para CADSO4. Nota-se que a maior remoção ocorreu no CADSO4 em que a quantidade máxima adsorvida foi de 65,16 mg.g<sup>-1</sup>.

**Tabela 3-** Quantidade máxima adsorvida para CAD e CADSO4

| Amostra              | Q <sub>máx</sub> CAD(mg.g <sup>-1</sup> ) | Q <sub>máx</sub> CADSO4(mg.g <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|---|--|
| pH=2                 | 62,36                                     | 65,16  |
| pH=pH <sub>pcz</sub> | 49,61                                     | 58,18  |
| pH=10                | 55,70                                     | 61,40  |

Fonte: Autor (2015)

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e os ajustes estão dispostos na Tabela 4.

Na tabela 4, nota-se que para ambos os carvões o modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais, pois apresentaram maior valor de R<sup>2</sup>. Além disso, os parâmetros obtidos possuíam valores baixos de desvio e a quantidade adsorvida no equilíbrio assemelham se aos resultados experimentais apresentados na Tabela 3.

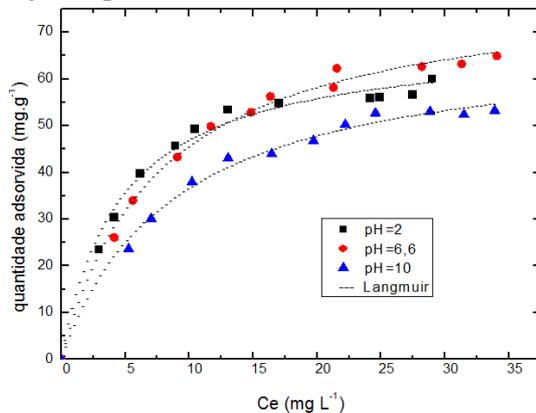
O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi aplicado com sucesso para a

adsorção de fármacos como o Ibuprofeno (ANIA, et al 2010), corantes como o azul de metileno (ALMEIDA, et al. 2011), fenol (DIN, HAMEED e AHMAD, 2009) e metais, como o chumbo (NADEEM et al. 2006) e cromo (IV) ( PARK e JANG, 2002). Este tipo de modelo cinético indica interações envolvendo o processo de quimissorção (McKAY e HO, 1999).

### 3.3 Isoterma de Adsorção de Paracetamol

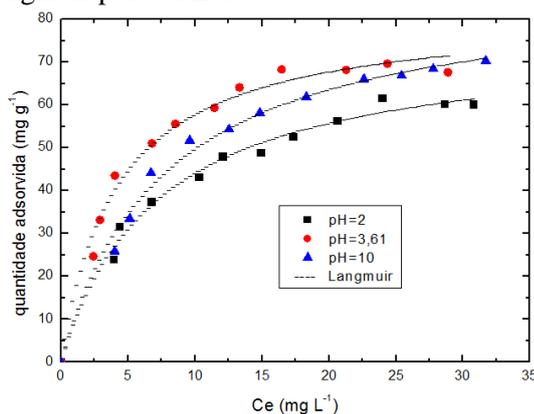
As isotermas de adsorção de paracetamol nos carvões ativados estudados em solução de pH=2, pH=pH<sub>pcz</sub> e pH=10 e os ajustes da isoterma de Langmuir são apresentados nas Figuras 6 e 7.

**Figura 6-** Isoterma de Adsorção e ajuste de Langmuir para CAD



Fonte: Autor (2015)

**Figura 7-** Isoterma de Adsorção e ajuste de Langmuir para CADSO4



Fonte: Autor (2015)

As isotermas obtidas por ambos adsorventes são do tipo L de acordo com a classificação de GILES et al. (1960), com curvatura côncava em relação à abcissa. Neste tipo de isoterma ocorre a diminuição dos sítios de adsorção disponíveis quando a concentração da solução aumenta. A isoterma do tipo L tem como característica de sistema em que o adsorbato apresenta alta afinidade para o adsorvente.

Analisando as Figuras 6 e 7, nota-se que para a maior quantidade de paracetamol adsorvida ocorreu em  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  e  $\text{pH}=10$  para o CAD e CADSO4, respectivamente.

**Tabela 5-** Quantidade máxima adsorvida nas isotermas de CAD e CADSO4

| Amostra                      | $Q_{\text{máx}}$<br>CAD ( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $Q_{\text{máx}}$<br>CADSO4 ( $\text{mg g}^{-1}$ ) |
|------------------------------|--|---|
| pH=2                         | 60,20  | 61,66   |
| pH= $\text{pH}_{\text{pcz}}$ | 64,95  | 69,62   |
| pH=10                        | 53,27  | 70,28   |

Fonte: Autor (2015)

Os dados experimentais foram analisados nos modelos de Langmuir e Freundlich e os parâmetros obtidos estão dispostos na Tabela 6.

Em todos os casos, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, uma vez que os valores de  $R^2$  foram mais próximos a 1 e os parâmetros apresentaram baixos valores de desvios.

**Tabela 6-** Parâmetros das Isotermas de Langmuir e de Freundlich para CAD e CADSO4

| Carvão Ativado | Isoterma   | Parâmetros  | pH=2        | pH= $\text{pH}_{\text{pcz}}$ | pH=10       |
|----------------|------------|---|-------------|------------------------------|-------------|
| CAD            | Langmuir   | $q_{\text{max}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )               | 68,86±1,75  | 80,60±1,82                   | 68,97±1,99  |
|                |            | $b$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )                            | 0,213±0,020 | 0,129±0,009                  | 0,112±0,010 |
|                |            | $R^2$   | 0,9890      | 0,9944                       | 0,9921      |
|                | Freundlich | $K_F$ [ $\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ ] | 22,14±2,35  | 19,37±2,002                  | 15,35±1,65  |
|                |            | 1/n   | 0,301       | 0,357                        | 0,369       |
|                |            | $R^2$   | 0,9528      | 0,9707                       | 0,9736      |
| CADSO4         | Langmuir   | $q_{\text{max}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )               | 75,78±2,48  | 81,78±2,43                   | 88,22±2,63  |
|                |            | $K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )                          | 0,138±0,013 | 0,239±0,025                  | 0,128±0,011 |
|                |            | $R^2$   | 0,9884      | 0,9854                       | 0,9909      |
|                | Freundlich | $K_F$ [ $\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ ] | 17,92±1,54  | 26,49±2,85                   | 19,83±2,086 |
|                |            | 1/n   | 0,371       | 0,310                        | 0,380       |
|                |            | $R^2$   | 0,9773      | 0,9422                       | 0,9683      |

Fonte: Autor (2015)

Ao comparar a quantidade máxima adsorvida, Tabela 5, com a quantidade máxima de Langmuir, Tabela 6, nota-se que para ambos os casos a quantidade máxima adsorvida não foi experimentalmente atingida.

Os valores de  $K_L$ , apresentados na Tabela 6, mostram que o carvão CADSO4 apresentou maior afinidade para a adsorção de paracetamol do que o CAD já que as isotermas de CADSO4 apresentam maiores valores de  $K_L$  para os três valores de pH estudados. Portanto, cada molécula de paracetamol está ligada a somente um sítio específico dos carvões, e não ocorrendo interações entre as moléculas de paracetamol, assim formando uma monocamada, característica de isotermas que seguem o modelo de Langmuir.

Após a funcionalização as moléculas de paracetamol pode-se interagir com grupos ácidos como os carboxílicos, fenólicos e lactônicos presentes na superfície do carvão ativado funcionalizado, assim a quantidade máxima adsorvida é maior, como representado pelas tabelas 3 e 5

#### 4.0 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados nesse estudo mostram que após a funcionalização com ácido sulfúrico as características texturais e químicas são modificadas. Ocorre o decréscimo da área de superfície específica, do volume de poros e de microporos e o aumento dos grupos ácidos presentes na superfície do carvão. A capacidade de adsorção de paracetamol foi superior para o carvão ativado funcionalizado. Tanto para CAD e CADSO4, o modelo de pseudo-segunda ordem e a equação de Langmuir podem representar os dados experimentais cinéticos e de equilíbrio, respectivamente, assim caracterizando uma adsorção em multicamada.

#### NOMENCLATURA

- CAD- Carvão ativado de Dendê  
CADSO4 - Carvão ativado de Dendê funcionalizado com ácido sulfúrico  
qt- Quantidade adsorvida no equilíbrio t (mg g<sup>-1</sup>)  
c<sub>0</sub> - c<sub>i</sub>- Concentração inicial e final (mg L<sup>-1</sup>)  
pH<sub>pcz</sub> - pH de ponto de carga zero  
K<sub>1</sub>- Constante cinética de pseudo-primeira ordem (min<sup>-1</sup>)  
q<sub>eq</sub>- Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>)  
K<sub>2</sub>- Constante cinética de pseudo-segunda ordem (min g mg<sup>-1</sup>)  
q<sub>max</sub>- quantidade máxima adsorvida pelo modelo de Langmuir (mg g<sup>-1</sup>)  
C<sub>eq</sub> - Concentração de equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>)  
K<sub>L</sub>- Constante de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>)  
K<sub>F</sub>- Constante de capacidade de adsorção de Freundlich [mg g<sup>-1</sup>(mg L<sup>-1</sup>)<sup>-1/n</sup>]  
n- Intensidade de adsorção

#### REFERÊNCIAS

- ALMEIRA, Vitor C.; MORAES, Juliana C.G.; SILVA, Tais L.; MARTINS, Alessandro C.; GUILHERME, Marcos R.; KUNITA, Marcos H.; NOGAMI, Eurica M.; VARGAS, Alexandro M.M.; CAZETTA, André L.; NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**. v.174 p.117-125, 2011
- BACCAR, R.; SARRÀ, M.; BOUZID, J.; FEKI, M.; BLÁNQUEZ, P.; Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. **Chemical Engineering Journal**. v.211-212, p.310-317, 2012
- BARCELÓ, D.; GENTILI, A.; PASTORI, F.; QUINTANA, J.B.; RODIL, R.; GANS, O.;

KORMALI, P.; ZUCCATO, E.; TERNES, T.A.; FINKI, G.; KNEPPER, T.; MULLER, J., ALENCASTRO, F.DE; BUDZINSKI, H.; MENACH, K.L.; LOOS, R.; OSVALD, P.; HEATH, E.; MARTINEZ, E.; KOSJEK, T.; GROS, M.; PETROVIC, M.; FARRÉ M.; First interlaboratory exercise on non-steroidal anti-inflammatory drugs analysis in environmental samples. **Talanta**. v.76, p.580-590, 2008

BOEHM, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**. v. 5, p. 759-769, 1994

COUTO-JR, Osorio M.; MATOS, Inês; FONSECA, Isabel M.; ARROYO, Pedro A.; SILVA, Edson A.; BARROS, Maria A. S. D. Effect of Solution pH and Influence of Water Hardness on Caffeine Adsorption onto Activated Carbons. *Can. J. Chem. Eng.* v.93, p.68–77, 2015

DIN, Azam T.M.; HAMEED, B.H.; AHMAD, Abdul L.; Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. **Journal of Hazardous Materials**. V.161, p.1522–1529, 2009

DUCLAUX, Laurent; GUEDIDI, Hanen; REINERT Laurence; LÈVÊQUE, Jean-Marc; SONEDA, Yasushi, BELLAKHAL, Nizar. The effects of the surface oxidation of activated carbon, solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen. **Carbon**, v.54, p.432-443,2013

FENT, Karl, WESTON, Anna A., CAMINADA, Daniel. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**. v.76, p.122-159,2006

FREUNDLICH, H. Adsorption in Solution. **Phys. Chemie**. V. 57, p.384-410. 1906

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 Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids.3973-3993, 1960

HOTZA, Dachamir; IGLESIAS, Alberto; LLÓPIZ, Julio C.; TOBELLA, Jorge; GARCIA, Raquel; TACORONTE, Juan; REY-MAFULL, Carlos A. Comparative study of the adsorption of acetaminophen on activated carbons in simulated gastric fluid. **SpringerPlus**, v.3, p.48-60, 2014

HUANG, Chen-Chia; LI, Hong-Song; CHEN, Chien-Hung. Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia. **Journal of Hazardous Materials**. v.159, p.523-527, 2008

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**. v.24 p.1-39 1898

LANGMUIR, Irving. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **J. Am. Chem Soc.** V.40, p.1361-1403, 1918

LI, Liqing; LIU, Zheng; TANG, Lin; SHI, Rui; GU, Qingwei; LIANG, Xing, YAO, Xiaolong. Investigation of adsorption performance on 1,2-dichloroethane by heat and acid modified activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.1, p. 131-136, 2013

LIU, Junxin; LIU, Suqin; LI, Lin. Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal. *Journal of Hazardous Materials*. v.192, p. 683-690, 2011

MASTRAGOSTINO, Marina; SEMERARO, Domenica; BENINATI, Sabina. Adsorption of Paracetamol and Acetylsalicylic Acid onto commercial activated carbons. **Adsorption Science & Technology**. v.26, p.721-734, 2009

MCKAY, G.; HO, Y.S.; Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. **Process Biochemistry**. v.34 p. 451-465. 1999

MESTRE, Ana S.; PIRES, Ricardo A.; AROSO, Ivo; FERNANDES, Emanuel M.; PINTO, Moisés L.; REIS, Rui L.; ANDRADE, Marta A.; PIRES, João; SILVA, Susana P.; CARVALHO, Ana P. Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal. **Chemical Engineering Journal**. v.253, p.408-417, 2014

MOREIRA, Regina F. P. M.; JOSÉ, Humberto J.; YAMANAKA, Leonardo Y.; TAMBOSI, José L.; SCHRODER, Horst F. Recent Research data on the removal of pharmaceutical from sewage treatment plants (STP). **Química Nova**, v.33, p.411-420, 2010

MUIR N.; NICHOLS, J. D.; STILLINGS, M. R.; SYKES, J. Comparative bioavailability of aspirin and paracetamol. **Curr. Med. Res.**, v.13, 491-500, 1997

NADEEM, Muhammad; MAHMOOD, A.; SHAHID, S.A.; SHAH, S.S; KHALID, A.M.; MCKAY, G. Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**. v. 138, p. 604-613, 2006.

PARK, Soo-Jin; JANG, Yu-Sin. Pore Structure and Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Mechanism and Rate of

Cr(VI). **Journal of Colloid and Interface Science**. v.249, p. 458-463, 2002

REGALBUTO J.R.; PARK J. 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

SARKAR, Ujjaini; BANERJEE, Debasree; CHAKRABORTY, Sayantani; ROY, Desasri. Removal of a cationic bisbiguanide using Functionalized Activated Carbons (FACs). **Process Safety and Environmental Protection**. v.92, p.957-972, 2014

TERZYK, Artur p.; RYCHLICKI, Gerhard. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaninophen (paracetamol) in vitro. The temperature dependence of adsorption at the neutral pH. **Colloids and Surfaces**. v.163, p. 135-150, 2000

VILLAESCUSA, Isabel; FIOL, Núria; POCH, Jordi; BIANCHI Antonio; BAZZICALUPI, Carla. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of  $\pi$ - $\pi$  interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Desalination**, v.270, p.135-142, 2011

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Departamento de Engenharia Química e a Capes pelo suporte financeiro.