

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

BEATRIZ MENEGUELLO LEITE

**ADSORÇÃO DE PARACETAMOL E ÁCIDO ACETILSALICILICO EM FIBRAS  
DE CARBONO ATIVADA E CARVÕES ATIVADOS.**

Maringá

2018

BEATRIZ MENEGUELLO LEITE

**ADSORÇÃO DE PARACETAMOL E ÁCIDO ACETILSALICILICO EM FIBRAS  
DE CARBONO ATIVADAS E E CARVÕES ATIVADOS.**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá como parte do requisito para obtenção do grau de mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Célia Regina Granhen Tavares.

Coorientadora: Prof<sup>o</sup> Dra. Maria Angélica Simões D. de Barros.

Maringá

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR, Brasil)

M541a Leite, Beatriz Meneguello  
Adsorção de paracetamol e ácido acetilsalicílico em fibras de carbono ativadas e carvões ativados / Beatriz Meneguello Leite. -- Maringá, PR, 2018. 127 f. color.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Célia Regina Granhen Tavares.  
Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Angélica Simões D. de Barros.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

1. Fármacos. 2. Adsorção (Engenharia química). 3. Paracetamol. 4. Ácido acetilsalicílico. I. Tavares, Célia Regina Granhen, orient. II. Barros, Maria Angélica Simões D. de, orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 23.ed. 660.28423

Márcia Regina Paiva de Brito – CRB-9/1267

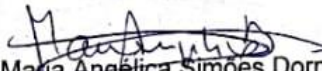
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por  
Beatriz Meneguello Leite perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado  
em Engenharia Química em 13 de agosto de 2018.

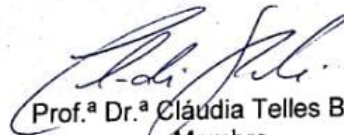
COMISSÃO JULGADORA



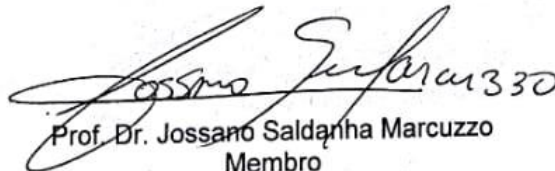
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Célia Regina Granhen Tavares  
Orientadora / Presidente



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Angélica Simões Dornellas de Barros  
Coorientadora



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cláudia Telles Benatti  
Membro



Prof. Dr. Jossano Saldanha Marcuzzo  
Membro

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, amparo, força e sabedoria nos momentos difíceis.

Aos meus pais, irmão e esposo, por todo apoio, amor, carinho, paciência e apoio emocional e financeiro nos momentos difíceis.

Em especial ao meu esposo Tiago Marson Polo, por todo apoio, compreensão, amor e por estar ao meu lado em todas as etapas em prol da minha felicidade.

Às professoras Célia e Maria Angélica, pela orientação, paciência, compreensão, pelos conhecimentos compartilhados. Obrigada, a ajuda de vocês foi essencial para a concretização desse trabalho.

Aos amigos Ariane, Wardleison, Danielly, Ana Paula, Regiane, Carlos Eduardo e Fernanda do Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) pela amizade, apoio, auxílio, conhecimento transmitido durante esse trabalho.

A aluna de iniciação científica Andrea, pela amizade e colaboração na execução da parte experimental.

Ao Jossano, Baldan, Aline, Bráulio e todos do LAS-INPE pela recepção, acolhida, ensinamento e aprendizado durante o período que estive com eles para a produção das fibras.

Agradeço a colaboração e auxílio do professor Medina do Departamento de Física e do doutorando Hugo do Departamento de Química da UEM.

Ao Departamento de Engenharia Química, Programara de Pós-graduação em Engenharia Química da UEM e seus funcionários, pela estrutura, disponibilidade e bom convívio.

À Capes pelo apoio financeiro.

Meus sinceros AGRADECIMENTOS!

***“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”***

**(Marthin Luther King).**

## RESUMO

O descarte incorreto e o tratamento ineficiente de efluentes são as maiores causas de contaminação dos recursos hídricos. Dentre os contaminantes emergentes os fármacos merecem destaque, visto que são substâncias frequentemente detectadas em baixas concentrações nos corpos hídricos e que causam danos à saúde humana e ao ecossistema aquático. Esses micropoluentes, em geral, não são removidos em processos convencionais de tratamento. Por esse motivo, devem passar por tratamentos complementares, uma técnica complementar aos tratamentos convencionais é a adsorção. Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo investigar a adsorção de ácido acetilsalicílico (AAS) e paracetamol (PAR) em fibras de carbono ativas, produzidas a partir de poliacrilonitrila de aplicação têxtil (PAN têxtil) de produção brasileira e carvões ativados de coco e pinos. Os adsorventes foram caracterizados por adsorção e dessorção de nitrogênio, ponto de carga zero (PCZ), microscopia eletrônica de varredura com EDS, determinação dos grupos funcionais (Método de Boehm), espectroscopia vibracional na região infravermelha via Transformada de Fourier (FTIR), e espectroscopia Raman. A caracterização dos adsorventes, mostrou que os adsorventes são essencialmente microporosos, com superfícies básicas, amorfas e com a presença de grupos funcionais. No processo de adsorção dos fármacos, observou-se que ao aumentar o pH de 7 para o pH encontrado no ponto de carga zero (básico), houve uma diminuição na quantidade adsorvida, devido às interações eletrostáticas entre os fármacos e a superfície dos adsorventes. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor aos dados experimentais da cinética de adsorção de AAS e PAR para todos os adsorventes analisados. As isotermas de adsorção de AAS e PAR para todos os adsorventes, foram mais bem representadas pelo modelo de Langmuir. O adsorvente mais eficiente na adsorção de AAS e PAR foi o carvão ativado de coco (CAC). O estudo termodinâmico para o CAC, mostrou um aumento da quantidade adsorvida de AAS com o aumento da temperatura, no caso do PAR tal fato não foi observado. Valores de  $\Delta G^\circ$  negativos indicam o processo favorável, os valores positivos de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  sugerem natureza endotérmica e desordem na interface sólido/líquido.

**Palavras-chave:** Fármacos, adsorção, paracetamol, ácido acetilsalicílico.

## ABSTRACT

Incorrect disposal and inefficient treatment of wastewaters are the major causes of contamination in water resources. Among the emerging contaminants, the drugs are noteworthy since they are substances that are frequently detected at low concentrations in the water bodies and cause damage to human health and the aquatic ecosystem. Usually, these micro pollutants are not removed in conventional treatment processes, thus, one additional technique to complement the conventional treatments is adsorption. Therefore, should undergo complementary treatments, the present work aimed to investigate the adsorption of acetylsalicylic acid (AS) and paracetamol (PAR) in active carbon fibers produced from Brazilian textile production polyacrylonitrile (PAN) and activated coconut and pin coals. The adsorbents were characterized by nitrogen adsorption and desorption analysis, zero load point (PCZ), scanning electron microscopy with EDS, determination of functional groups (Boehm method), infrared spectroscopy via the Fourier Transform ), and Raman spectroscopy. The characterization of the adsorbents showed that the adsorbents are essentially microporous, with basic surface, amorphous and with the presence of functional groups. For the kinetic tests, it was observed that by increasing the pH of 7 to the pH found at the zero (basic) charge point, there was a decrease in the adsorbed amount, due to the electrostatic interactions between the drugs and the surface of the adsorbents. The kinetic model of pseudo-second order was better fitted to the experimental data of the adsorption kinetics of AAS and PAR for all adsorbents analyzed. The adsorption isotherms of AAS and PAR for all adsorbents were better fitted to the Langmuir model. The adsorbent most efficient in the adsorption of AAS and PAR was coconut activated carbon (CAC). The thermodynamic study for CAC showed an increase in the adsorbed amount of AAS with increasing temperature, in the case of PAR this fact was not visible. Values of negative  $\Delta G^\circ$  indicate the favorable process, the positive values of  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  suggest endothermic nature and disorder at the solid / liquid interface.

Key words: Drugs, adsorption, paracetamol, acetylsalicylic acid



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rota de fármacos no ambiente.....	20
Figura 2: Formula estrutural do AAS.....	22
Figura 3: Estrutura molecular do ácido acetilsalicílico otimizado pelo MM2 Method: (a') projeções de estrutura em 3 D, no plano xy e as respectivas distancias interatômicas; (b') projeções de estrutura em 3D no plano yz e respectivas distâncias interatômicas. ....	23
Figura 4: Formula estrutural do paracetamol. ....	24
Figura 5: Estrutura molecular do paracetamol e ácido acetilsalicílico otimizado pelo MM2 Method: (a) e (a') projeções de estrutura em 3 D, no plano xy e as respectivas distancias interatômicas; (b) e (b') projeções de estrutura em 3D no plano yz e respectivas distância.....	25
Figura 6: Desenho esquemático dos tipos de poros que sólidos porosos podem apresentar: poros fechados (a); poros abertos (b), (c), (d), (e) e (f); aspereza externa (g). ....	30
Figura 7: Esquema das etapas do processo das cinéticas de adsorção. ....	33
Figura 8: Tipos de isotermas de fase líquida.....	36
Figura 9: Principais grupos funcionais encontrados na superfície de carvão ativado. ...	41
Figura 10: Estrutura molecular da PAN. ....	42
Figura 11: Representação das etapas de conversão de PAN em fibra de carbono. ....	43
Figura 12: Etapas experimentais. ....	47
Figura 13: Esquema do forno utilizado para a carbonização no INPE. ....	49
Figura 14: Esquema experimental do sistema utilizado para a carbonização e ativação. ....	50
Figura 15: Adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> da amostra de FCA1. ....	57
Figura 16: Adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> da amostra de FCA2. ....	58
Figura 17: Adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> da amostra de CAC. ....	58
Figura 18: Adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> da amostra de CAP. ....	58
Figura 19: Ponto de carga zero da FCA1. ....	61
Figura 20: Ponto de carga zero da FCA2. ....	61
Figura 21: Ponto de carga zero do CAC. ....	62
Figura 22: Ponto de carga zero do CAP. ....	62
Figura 23: Micrografias obtidas por MEV de magnitude de 1000X para a FCA1. ....	64
Figura 24: Micrografias obtidas por MEV de magnitude de 1000X para a FCA1. ....	64
Figura 25: Micrografias obtidas por MEV de magnitude de 1000X para a FCA2. ....	65
Figura 26: Micrografias obtidas por MEV de magnitude de 10000X para a FCA2. ....	65
Figura 27: Micrografias obtida por MEV de magnitude de 10000X para os carvões CAC.....	66
Figura 28: Micrografias obtida por MEV de magnitude de 10000X para os carvões CAP. ....	67
Figura 29: Espectro na região do no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para a fibra FCA1.....	71
Figura 30: Espectro na região do no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para a fibra FCA2.....	71
Figura 31: Espectro na região do no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para o carvão CAC.....	72
Figura 32: Espectro na região do no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para a fibra FCA1.....	73

Figura 33: Espectro Micro-Raman dos adsorventes.....	74
Figura 34: Tempo de equilíbrio do processo de adsorção do ácido acetilsalicílico para o FCA1. ....	75
Figura 35: Tempo de equilíbrio do processo de adsorção do ácido acetilsalicílico para o FCA2. ....	76
Figura 36: Tempo de equilíbrio do processo de adsorção do ácido acetilsalicílico para o CAC.....	76
Figura 37: Tempo de equilíbrio do processo de adsorção do ácido acetilsalicílico para o CAP. ....	77
Figura 38: Modelo esquemático da relação da molécula de AAS e a superfície do adsorvente. ....	77
Figura 39: Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em FCA1, em pH 7. ....	79
Figura 40: Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em FCA2, em pH 7. ....	79
Figura 41: Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em CAC, em pH 7. ....	80
Figura 42: Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em CAP, em pH 7. ....	80
Figura 43: Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em FCA1, em pHpcz. ....	81
Figura 44: Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em FCA2 em pHpcz. ....	81
Figura 45: Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em CAC , em pHpcz. ....	82
Figura 46: Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em CAP, em pHpcz. ....	82
Figura 47: Tempo de equilíbrio do processo de adsorção do paracetamol para o FCA1. ....	85
Figura 48: Tempo de equilíbrio do processo de adsorção do paracetamol para o FCA2. ....	86
Figura 49: Tempo de equilíbrio do processo de adsorção do paracetamol para CAC. ....	86
Figura 50: Tempo de equilíbrio do processo de adsorção do paracetamol para o CAP. ....	87
Figura 51: Modelo esquemático da relação da molécula de PAR e a superfície do adsorvente. ....	87
Figura 52: Cinética de adsorção de paracetamol em FCA1, em pH7.....	89
Figura 53: Cinética de adsorção de paracetamol em FCA2, em pH7.....	89
Figura 54: Cinética de adsorção de paracetamol em, em pH7.....	90
Figura 55: Cinética de adsorção de paracetamol em, em pH7.....	90
Figura 56: Cinética de adsorção do paracetamol em FCA1, em pHpcz.....	91
Figura 57: Cinética de adsorção do paracetamol em FCA2, em pHpcz.....	91
Figura 58: Cinética de adsorção do paracetamol em CAC., em pHpcz.....	92
Figura 59: Cinética de adsorção do paracetamol em CAP, em pHpcz.....	92
Figura 60: Isoterma de adsorção de ácido acetilsalicílico em FCA1.....	95
Figura 61: Isoterma de adsorção de ácido acetilsalicílico em FCA2.....	95
Figura 62: Isoterma de adsorção de ácido acetilsalicílico em CAC. ....	96
Figura 63: Isoterma de adsorção de ácido acetilsalicílico em CAP.....	96
Figura 64: Isoterma de adsorção de paracetamol em FCA1. ....	98
Figura 65: Isoterma de adsorção de paracetamol em FCA2. ....	99
Figura 66: Isoterma de adsorção de paracetamol em CAC.....	99
Figura 67: Isoterma de adsorção de paracetamol em CAP. ....	100
Figura 68: Isoterma de adsorção de AAS em CAC. ....	102
Figura 69: Isoterma de adsorção de Paracetamol em CAC. ....	103
Figura 70: Espectro EDS FCA1.....	120
Figura 71: Espectro EDS FCA2.....	121

Figura 72: Espectro de EDS da CAP. ....	122
Figura 73: Espectro de EDS do CAC. ....	123
Figura 74: Gráfico de $\ln(q_e/C_e)$ versus $q_e$ para a adsorção de AAS a 25°C. ....	124
Figura 75: Gráfico de $\ln(q_e/C_e)$ versus $q_e$ para a adsorção de AAS a 35°C. ....	124
Figura 76: Gráfico de $\ln(q_e/C_e)$ versus $q_e$ para a adsorção de AAS a 45°C. ....	125
Figura 77: Gráfico de $\ln(q_e/C_e)$ versus $q_e$ para a adsorção de PAR a 25°C. ....	125
Figura 78: Gráfico de $\ln(q_e/C_e)$ versus $q_e$ para a adsorção de PAR a 35°C. ....	126
Figura 79: Gráfico de $\ln(q_e/C_e)$ versus $q_e$ para a adsorção de PAR a 45°C. ....	126
Figura 80: Gráfico $\ln K_0$ vs $1/T$ para a adsorção de AAS. ....	126
Figura 81: Gráfico $\ln K_0$ vs $1/T$ para a adsorção de PAR. ....	127

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais Diferenças entre Adsorção Física e Química.....	28
Tabela 2: Classificação tamanho de poros.....	31
Tabela 3: Propriedades texturais dos adsorventes estudados. ....	59
Tabela 4: Análise elementar das fibras e carvões ativados FCA1, FCA2, CAC e CAP. .....	68
Tabela 5: Grupos funcionais encontrados pelo método de BOEHM. ....	69
Tabela 6: Parâmetros da cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico para os adsorventes FCA1, FCA2, CAC e CAP em pH7 e pHpcz.....	83
Tabela 7: Parâmetros da adsorção de paracetamol nos adsorventes FCA1, FCA2, CAC, CAP em pH7 e PHpcz. ....	93
Tabela 8: Parâmetros e coeficientes de coeficientes de determinação para os modelos de Langmuir e Freubdlich na temperatura de 25 °C. ....	97
Tabela 9: Parâmetros e coeficientes de coeficientes de determinação para os modelos de Langmuir e Freubdlich na temperatura de 25 °C.....	100
Tabela 10: Valores de parâmetros termodinâmicos encontrados para ao processo de adsorção do AAS e PAR em carvão ativado de coco. ....	103

## LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

AINES – Anti-inflamatórios não Esteroides

ANVISA - Agencia Nacional de Vigilância Sanitária.

ASS - Ácido Acetilsalicílico.

BET- modelo de Brunauer-Emmet-Teller

CAC –Carvão Ativado de Coco

CAP – Carvão Ativado de Pinus.

ETAR- Estação de Tratamento de Águas Residuais.

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

FCA – Fibra de Carbono Ativada.

FTIR- Espectroscopia Vibracional na Região Infravermelha via Transformada de Fourier

INPE- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

LGCPA - Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PCZ - Ponto de Carga Zero

POA - Processos Oxidativos Avançados

$\Delta G^\circ$  - Variação da energia livre de Gibbs

$\Delta H^\circ$  - Variação de entalpia padrão

$\Delta S^\circ$  - Variação de entropia padrão

## SÚMARIO

CAPÍTULO 1.....	15
INTRODUÇÃO.....	15
CAPÍTULO 2.....	17
OBJETIVOS .....	17
2.1 Objetivo geral.....	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
CAPÍTULO 3.....	18
REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	18
3.1 Poluentes emergentes/Fármacos.....	18
3.1.1 Ocorrência de fármacos .....	20
3.1.2 AAS.....	22
3.1.3 Paracetamol.....	24
3.1.4 Tratamento para fármacos.....	26
3.2 Adsorção .....	27
3.2.1 Tipos de adsorção .....	27
3.2.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção .....	29
3.3 Cinética de adsorção.....	32
3.4 Isoterma de adsorção .....	35
3.5 Estudo termodinâmico .....	38
3.6 Adsorventes.....	39
3.7 Adsorção de Ácido Acetilsalicílico e Paracetamol .....	44
CAPÍTULO 4.....	47
MATERIAIS E MÉTODOS .....	47
4.1 Adsorventes .....	48
4.2 Caracterização dos adsorventes.....	51
4.2.1 Adsorção de N <sub>2</sub> .....	51
4.2.2 Ponto de carga zero.....	52
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS .....	52
4.2.4 Determinação dos grupos funcionais (Método de Boehm).....	52
4.2.5 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	54
4.2.6 Espectroscopia Raman.....	54
4.3 Adsorvatos .....	55
4.4 Ensaio cinético.....	55
4.5 Estudo de equilíbrio de adsorção .....	56

4.6 Termodinâmica de adsorção.....	56
CAPÍTULO 5.....	57
RESULTADOS.....	57
5.1 Caracterização dos adsorventes.....	57
5.1.1. Adsorção de N <sub>2</sub> .....	57
5.1.2. Ponto de carga zero.....	60
5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS.....	63
5.1.4 Método de Boehm.....	68
5.1.5 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	70
5.1.6 Espectroscopia Raman.....	73
5.2 Adsorção .....	74
Ácido acetilsalicílico .....	74
Paracetamol.....	85
Cinética de adsorção .....	88
5.5 Estudo de equilíbrio de adsorção.....	94
5.6 Estudo termodinâmico .....	102
CAPÍTULO 6.....	106
CONCLUSÕES .....	106
REFERÊNCIAS .....	108
ANEXO .....	120

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

O progressivo crescimento populacional e industrial tem acarretado em exposição dos recursos hídricos a vários compostos poluentes, decorrentes do descarte incorreto de efluentes domésticos e industriais. Dessa forma, a preocupação associada à contaminação das águas, vem sendo cada vez mais monitorada pela comunidade científica.

Apesar de seu descarte não ser efetivamente controlado, a presença de produtos farmacêuticos, chamados de contaminantes emergentes merece atenção pois estes vêm sendo comumente detectados em ambientes aquáticos (IBÁÑEZ et al., 2013).

Embora os níveis de concentração dos fármacos, relatados pela comunidade científica variem entre  $\text{ng L}^{-1}$  e  $\mu\text{g L}^{-1}$ , a exposição desses compostos em longo prazo tem causado efeitos adversos em seres humanos e animais. Alguns desses contaminantes podem gerar problemas endócrinos, tanto em homens, como em animais (SILVA et al., 2016).

Há diferentes classes de fármacos como antibióticos anti-inflamatórios, antialérgicos, anticoagulantes, antifúngicos, antidepressivos, analgésicos entre outros. Os anti-inflamatórios não esteroides e analgésicos são amplamente utilizados devido ao fácil acesso e a não necessidade de receita médica para sua aquisição. O paracetamol e o ácido acetilsalicílico, por exemplo, são amplamente consumidos, e, como consequência, fazem parte dos fármacos mais encontrados em águas.

Atualmente, os processos existentes de tratamento em estações de tratamento de efluentes (ETE) e de tratamento convencionais para produção de águas de abastecimento (ETA), não são projetados para a remoção de fármacos e contaminantes persistentes. Dessa forma a remoção desses micropoluentes torna-se ineficaz, trazendo à tona a necessidade de novas técnicas.



Dentre as inúmeras possíveis técnicas inovadoras, a adsorção se destaca, pois, pode complementar os processos convencionais existentes. Esta técnica se caracteriza por apresentar alta seletividade e eficiência de remoção, além de ser de baixo custo, dependendo do tipo de adsorvente utilizado.

Os carvões ativados comerciais são os mais comumente testados para a adsorção, porém esse trabalho visa a utilização de dois tipos de carvões de origem vegetal, o carvão ativado de coco (CAC) e carvão ativado de pinos (CAP), além de um material relativamente novo, que são as fibras de carbono ativadas.

## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETIVOS**

#### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo geral deste trabalho foi investigar a eficiência da adsorção do ácido acetilsalicílico e paracetamol em fibras de carbono ativadas oriundas de PAN têxtil e carvões ativados.

#### **2.2 Objetivos específicos.**

Para atingir o objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar física e quimicamente os materiais adsorventes;
- Avaliar o efeito do parâmetro pH no processo de adsorção;
- Ajustar os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich aos dados cinéticos de adsorção e verificar o modelo mais adequado para representar os dados experimentais;
- Ajustar os modelos de Langmuir e Freundlich, aos dados de equilíbrio de adsorção e verificar o modelo mais adequado para representar os dados experimentais;
- Avaliar a capacidade de adsorção dos adsorventes utilizados e determinar qual o mais eficiente;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do adsorvente mais eficiente na remoção de ambos os fármacos.

## **CAPÍTULO 3**

### **REVISÃO BIBLIOGRAFICA**

#### **3.1 Poluentes emergentes/Fármacos**

Nos últimos anos, há uma preocupação crescente com a contaminação dos recursos hídricos, o que suscita a preocupação com os chamados poluentes emergentes ou contaminantes emergentes, produtos químicos sintéticos ou naturais.

Esses micropoluentes vêm se tornando relevantes devido à frequência que estão sendo encontrados no ambiente e em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), águas superficiais, águas subterrâneas, águas de mares e águas potáveis. Em concentrações na faixa de  $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$  (BILA e DEZOTTI, 2007; FEINT et al., 2006). Mesmo esses contaminantes sendo encontrados em faixas de baixa concentração, poluem, e podem causar danos em humanos e ecossistemas (GEISSEM et al., 2015).

Tais substâncias como produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal (PPCP) são ingeridos ou usados por pessoas ou animais e acabam por alcançar os recursos hídricos, por diferentes fontes, como: compostos parentais, metabólitos ou uma combinação de ambos (KERMA, FOUIAL-DIEBBAR, TRARI 2016).

Os fármacos, uma classe de poluentes emergentes, correspondem a um grupo de moléculas grandes, complexas e biologicamente ativas, sendo muito utilizados pela medicina, com um propósito terapêutico (BRASCHI et al., 2010).

Os fármacos incluem diversas classes, dentre elas, os anti-inflamatórios não esteroides (AINES) e analgésicos, que são largamente utilizados em todo mundo. Os AINES são amplamente utilizados para o tratamento de inflamações, para aliviar dor (analgésicos) e febre (antipiréticos). Dentre os anti-inflamatórios

e analgésicos, os mais comumente encontrados em águas são: o paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno e diclofenato (RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

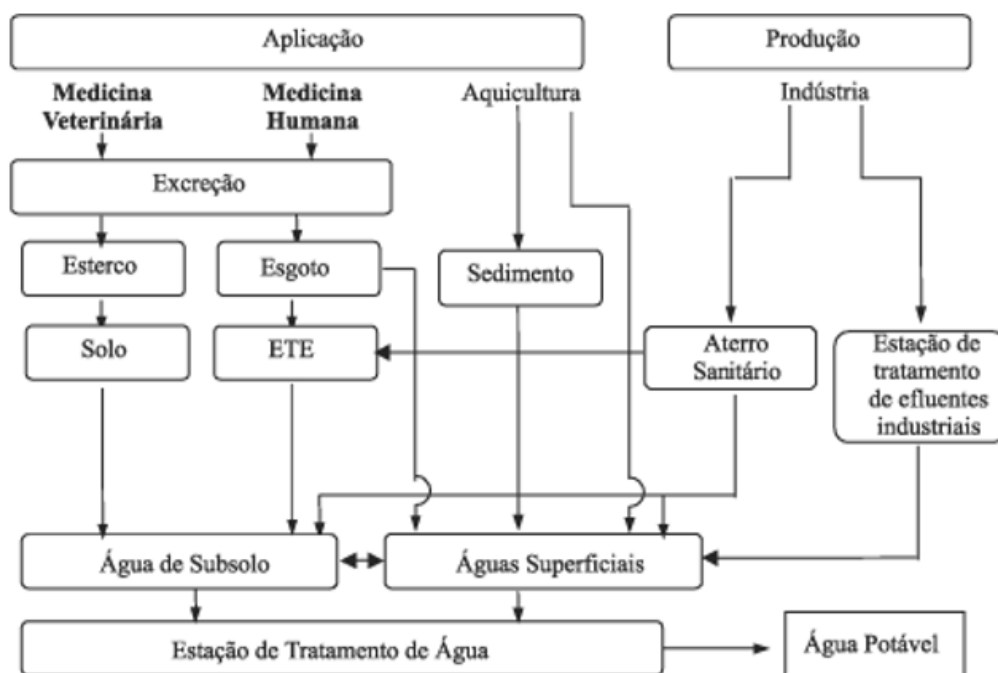
De acordo com Feng et al. 2013 a cada dia há mais de 30 milhões de pessoas utilizando AINEs. Neste sentido, a popularidade dos anti-inflamatórios e analgésicos geralmente está relacionada à administração sem prescrição médica, fato que colabora para serem comumente detectados em recursos hídricos (SUI et al., 2015; FEINT et al., 2006).

Dessa forma, o aumento da produção e uso indiscriminado de medicamentos, tem por consequência, um aumento no consumo desses fármacos, que por sua vez, acarreta em um aumento de substâncias excretadas por urina, fezes ou esterco animal. Em geral as águas residuais contaminadas com fármacos, chegam às estações de tratamento de esgoto (ETE's) por diferentes origens, como efluentes domésticos, efluentes de hospitais e clínicas, de indústrias farmacêuticas entre outras. (BILA e DEZOTTI, 2007; BEHERA et al., 2011).

Na Figura 1 observa-se o desenho esquemático que sugere as possíveis rotas de fármacos quando descartados no ambiente. Os contaminantes farmacêuticos provêm de várias fontes, como pode ser observado no desenho esquemático da Figura 1. Uma das principais fontes são as águas residuais domésticas e hospitalares (de excreção). Geralmente as estações de tratamento de águas residuais (ETEs) não são projetadas especificamente para a remoção de micropoluentes e estes acabam por não ser removidos no processo de tratamento. (LUO et al., 2015). Em algumas situações (geralmente em países subdesenvolvidos), esses efluentes residuais acabam não passando pelas ETEs, sendo lançados ao ambiente com níveis superiores aos exigidos pela legislação, para o descarte de poluentes farmacêuticos.

Por fim, tem-se a indústria farmacêutica, que por sua vez, acaba gerando efluentes líquidos, no processo de fabricação, na limpeza e na manutenção das áreas de fabricação e equipamentos. Essa geração de efluentes pode aumentar devido à necessidade de se inutilizar ou destruir lotes de medicamentos, por motivos diversos, como falha no processo de produção, recolhidos do mercado devido ao vencimento do prazo de validade (ROCHA et al., 2009).

Figura 1: Rota de fármacos no ambiente



Fonte: Bila e Dezotti 2003.

A presença de produtos farmacêuticos em ambientes aquáticos suscitou preocupações significativas em várias partes do mundo. Hughes et al. (2013) apresentam a ocorrência de 203 produtos farmacêuticos diferentes em 41 países. Os autores também relatam que antibióticos, analgésicos e antidepressivos, em particular, estão dentro de faixas altas de concentrações, podendo assim causar danos ao meio aquático.

### 3.1.1 Ocorrência de fármacos

Nos últimos anos, devido à preocupação com os recursos hídricos e a saúde da população, houve a necessidade de se investigar de forma mais profunda o monitoramento das ocorrências de fármacos em corpos d'água, efluentes de ETE e em alguns casos em águas de consumo, pela comunidade científica.

Nesse contexto, diversos estudos indicaram a presença de compostos farmacêuticos em corpos hídricos de diferentes países, tais como Canadá (GUERRA et al., 2014), Coreia (BEHERA et al., 2011), China (SUN et al., 2015), Espanha (RODRIGUEZ-MOZAZ et al., 2015) e Finlândia (VIENO et al., 2007). Alguns estudos mais específicos sobre a ocorrência de fármacos no Brasil são apresentados a seguir:

Sanson (2012) investigou a ocorrência de 12 microcontaminantes entre eles alguns perturbadores endócrinos e fármacos (ácido acetilsalicílico, diclofenato, genfibrozila, ibuprofeno, naproxeno e paracetamol). Foi detectada em amostras obtidas em pontos distintos da Bacia do Rio Doce, a ocorrência dos fármacos ácido acetilsalicílico, ibuprofeno e paracetamol os quais foram os mais dominantes, apresentando concentrações de até 194.558, 70 e 1.222 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Em um estudo realizado por Dias (2014), foram detectados 16 microcontaminantes em águas do sistema de abastecimento das regiões metropolitanas de Belo Horizonte, Rio de Janeiro e São Paulo. No sistema Rio das Velhas, Belo Horizonte, o fármaco encontrado em maior concentração foi o ácido acetilsalicílico (630,23 ng L<sup>-1</sup> na água bruta). No sistema Guandu, Rio de Janeiro, o ácido acetilsalicílico também foi detectado em maior concentração (2661,21 ng L<sup>-1</sup>).

Raimundo (2007) apresenta em seu trabalho um estudo sobre a ocorrência de alguns produtos farmacêuticos, nos rios da Bacia do Atibaia (São Paulo), que são responsáveis pelo abastecimento público da região metropolitana de Campinas. Dentre os fármacos o AAS esteve presente no maior número de amostras analisadas, com concentrações variando de 476-20.960 ng.L<sup>-1</sup>, seguido de paracetamol (280-13.440 ng.L<sup>-1</sup>) e diclofenato (96-115 ng.L<sup>-1</sup>).

Silva et al. (2016) em Pernambuco, identificaram a presença e quantificaram contaminantes emergentes presentes em efluentes de entrada e saída de ETEs tais como dietilftalato, nonilfenol, tetraciclina, ampicilina, amoxicilina, oxitetraciclina, progesterona, cloranfenicol, paracetamol, ácido acetil salicílico, cafeína, diutilftalato, dilofeao, 7 $\alpha$ -etinilestradiol e 7 $\beta$ -estradiol. Diante da detecção de vários desses contaminantes na entrada e na saída do processo

de tratamento, os autores demonstraram a ineficiência de degradação desses contaminantes.

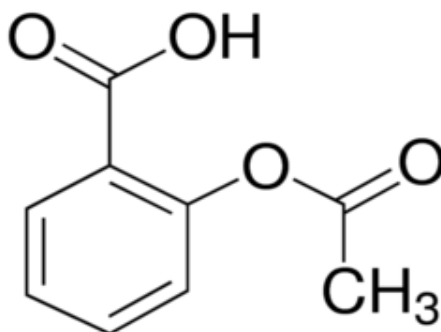
### 3.1.2 AAS

O ácido acetilsalicílico ou ácido 2-acetiloxi-benzóico (nomenclatura IUPAC), foi sintetizado em 1897, pelo químico Felix Hoffmann, na Alemanha. Dois anos depois foi introduzido na medicina com o nome “Aspirina” pela Bayer (MARTINS et al., 2004).

O fármaco ácido acetilsalicílico (AAS) é categorizado como anti-inflamatórios não-esteroides (AINES), sendo o AINE mais utilizado (ALKHATEEB, ALMOTINY, SALAM, 2014). Sua vasta utilização, é devida às suas propriedades analgésicas, antipiréticas e anti-inflamatórias. Apresenta-se como um pó cristalino branco, sendo pouco solúvel em água e facilmente solúvel em álcool (Sigma Aldrich, 2018).

O AAS é um composto orgânico que apresenta fórmula molecular  $C_9H_8O_4$ . A forma estrutural do ácido acetilsalicílico consiste em um anel aromático com grupos funcionais éster e um ácido carboxílico presentes em sua estrutura. A constante de dissociação ácida ( $pK_a$ ) do ASS a  $25^\circ C$  é 3,5. (MESTRE et al., 2014), A fórmula estrutural do AAS é apresentada na Figura 2:

Figura 2: Fórmula estrutural do AAS.

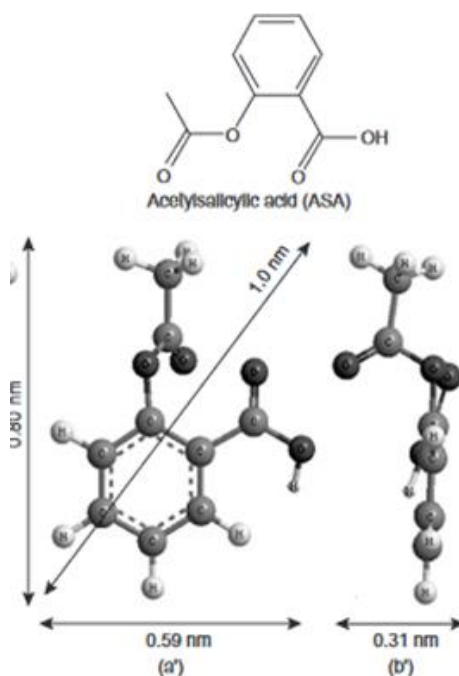


Fonte: Sigma Aldrich, 2018.

Sendo um fármaco versátil, de venda livre, ou seja, sem a necessidade de prescrição médica, o AAS tornou-se um dos medicamentos mais consumidos em todo mundo. De acordo com Grippe (2016), no Brasil, o consumo de AAS, já chegou a 1 bilhão de comprimidos ao ano, o que corresponde a aproximadamente 7 comprimidos por pessoa/ano, média superior à da Argentina e a dos Estados Unidos.

Beninati et al. (2008), a Figura 3, na qual mostra a estrutura molecular do ácido acetilsalicílico otimizada pelo MM2 method, em que a área de projeção tridimensional no plano xy é de  $0,472 \text{ nm}^2$  para o AAS e em que as dimensões máximas estimadas são de 1,0 nm, no eixo xy.

Figura 3: Estrutura molecular do ácido acetilsalicílico otimizado pelo MM2 Method: (a') projeções de estrutura em 3 D, no plano xy e as respectivas distancias interatômicas; (b') projeções de estrutura em 3D no plano yz e respectivas distâncias interatômicas.



Fonte Beninati et al., 2008.

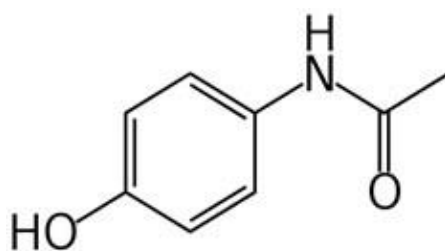


### 3.1.3 Paracetamol

O paracetamol, acetaminofeno ou N-(4-hidroxifenil) etanamida (nomenclatura IUPAC), é um fármaco consumido mundialmente devido às suas propriedades analgésicas e antitérmicas. O PAR também é comumente encontrado como principal princípio ativo de antigripais. Caracteriza-se por um pó branco e cristalino. É ligeiramente solúvel em água, álcool etílico e metanol. (CHANG et al., 2015).

O paracetamol é um composto orgânico que apresenta fórmula molecular  $C_8H_9NO_2$ , sua fórmula estrutural pode ser vista na Figura 4, constituído por um anel benzênico substituído por um grupo hidroxila e uma etanamida. A constante de dissociação ácida (pKa) do paracetamol é 9,7 (MESTRE et al. 2015).

Figura 4: Formula estrutural do paracetamol.

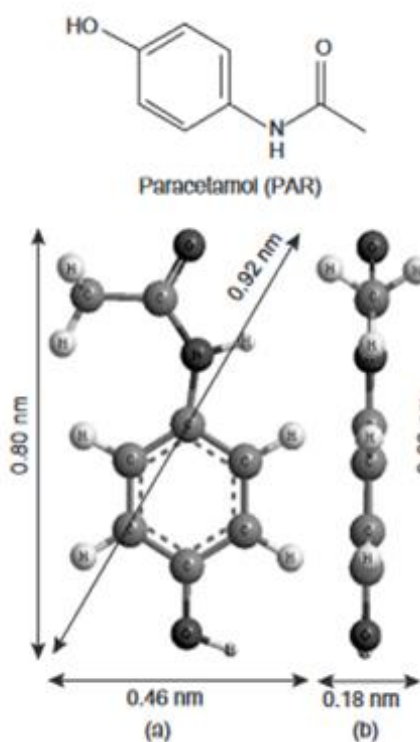


Fonte: Sigma Aldrich, 2018

Beninati et al. (2008), apresentaram em seu trabalho a Figura 5, na qual mostra a estrutura molecular do paracetamol otimizada pelo MM2 method, em

que a área de projeção tridimensional no plano xy são de 0,368 nm<sup>2</sup> para o PAR e que a dimensão máxima estimada para o PAR são de 0,92 no eixo xy.

*Figura 5:* Estrutura molecular do paracetamol e ácido acetilsalicílico otimizado pelo MM2 Method: (a) e (a') projeções de estrutura em 3 D, no plano xy e as respectivas distancias interatômicas; (b) e (b') projeções de estrutura em 3D no plano yz e respectivas distância.



Fonte Beninati et a.,I 2008.

Neste contexto, devido à facilidade de se acumular no ambiente, a grande produção e consumo desses fármacos, muitos estudos vêm sendo feitos sobre os efeitos e riscos em potencial desses micropoluentes, o que evidencia a necessidade de adaptações e novos processos que complementem o tratamento e removam de forma adequada esses fármacos (BILA e DEZOTTI, 2003).

### 3.1.4 Tratamento para fármacos

De fato, os tratamentos convencionais utilizados em ETEs não conseguem eliminar de forma eficaz os fármacos e seus metabólitos, devido à solubilidade e difícil degradabilidade de suas moléculas, (FENG et al., 2013). Dessa forma, tornam-se necessárias técnicas mais avançadas de tratamento.

Aquiro, Brandt e Chernicharo (2013) concluíram que para alcançar altos níveis de eficiência na remoção de fármacos, é necessário a adoção de tratamentos terciários para complementar o tratamento, no qual se empregam processos físico-químicos ou biológicos, entre os processos avançados de tratamento pode-se citar, a adsorção em carvão ativado e processos oxidativos avançados, processos de separação por membranas, dentre outros.

Processos oxidativos avançados (POAs) são métodos nos quais se utilizam oxidantes para destruir partículas dos poluentes. Vários métodos são classificados como POAs, como oxidação úmida, catalise heterogênea, processos oxidativos eletroquímicos, ozonização, irradiação ultravioleta, fotólise processo de Fenton. Os POAs são eficazes quando realizados em condições ideais, seu uso não é tão generalizado devido ao custo de consumo de reagentes e energia. (FENG et al., 2013; IBANEZ 2013).

Os processos de separação por membranas, também recorrentes, utilizam membranas para realizar separação de fases a partir do fracionamento ou purificação de soluções de espécies químicas com natureza e tamanho diferentes, por meio da separação da corrente de alimentação, em corrente de permeado que passa através da membrana, da corrente de concentrado que fica retida pela membrana. Esses processos compreendem microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa, eletrodialise, pervaporação e permeação de gases (MAGRO 2013). Os processos de separação por membranas, nos últimos 15 anos, vêm sendo pesquisado para utilização em tratamento de efluentes.

Das tecnologias avançadas para a remoção de poluentes farmacológicos, a adsorção pode ser considerada uma tecnologia bem promissora, uma vez que o método de adsorção apresenta algumas vantagens, tais como, fácil operação,

baixo custo, baixo consumo de energia, alta eficiência, mínima produção de lodo e sem risco de subprodutos tóxicos. Por conta destas vantagens e dos bons resultados na remoção de fármacos, muitas pesquisas focam no processo de adsorção. (PUTRA et al., 2009; YU et al., 2015; MESTRE et al., 2014, MORO et al., 2017, MORO et al., 2017; AHMED e HAMEED, 2018).

## **3.2 Adsorção**

A adsorção é um processo de separação em que substâncias presentes em um fluido seja esse, líquido ou gás, se acumula ou aumenta de concentração sobre a superfície de um sólido. Certos sólidos apresentam a habilidade de concentrar determinadas substâncias em suas superfícies, sendo essas habilidades acentuadas no caso de matérias finamente divididas ou porosas. Assim, a maioria dos adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

Portanto, o processo de adsorção é um fenômeno de transferência de massa que exige o contato de duas fases. A substância sólida (adsorvente) pode seletivamente remover as substâncias dissolvidas da solução (adsorvato) de uma fase para outra (KAUSAR et al., 2018).

### **3.2.1 Tipos de adsorção**

Dependendo na natureza da força que atua na adsorção, o processo pode ser classificado em adsorção física ou adsorção química. Dessa forma, é denominada adsorção física ou de van der Waals, se entre o adsorvato e a superfície do adsorvente agirem apenas forças de van der Waals. (CASTELLAN 1986).

A adsorção física, também conhecida como fisissorção ocorre em multicamadas. As moléculas são fracamente ligadas à superfície e o adsorvente é facilmente regenerado. Os calores de adsorção são baixos e um aumento da

temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida (HILL 2014; CASTELLAN 1986).

A adsorção química também conhecida como quimissorção, por outro lado, envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. Neste sentido, na quimissorção o adsorvato se liga mais fortemente à superfície do sólido por meio de interações fortes e geralmente irreversíveis (ligações iônicas ou covalentes polares), que são geralmente devidas à troca de elétrons. A variação de entalpia é significativamente maior do que para adsorção física. Na adsorção química há a formação de apenas uma monocamada sobre a superfície do adsorvente (CASTELLAN, 1986; HILL 2014).

As principais diferenças entre os processos de adsorção física e química são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Principais Diferenças entre Adsorção Física e Química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (<2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação).	Alto calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes a evaporação do calor latente).
São específicas.	Altamente específica.
Monocamada ou multicamadas. Nenhuma dissociação de espécies adsorvidas, apenas significativo a temperaturas relativamente baixas.	Somente monocamada. Pode envolver dissociação, possível em uma ampla faixa de temperatura.
Rápido, não ativado, reversível. Transferência não-eletrônica, embora a polarização do adsorvato possa ocorrer	Ativado, pode ser lento e irreversível. Transferência de elétrons levando à formação de ligação entre adsorvato e superfície.

Fonte: RUTHVEN, 1984.

### 3.2.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção

No processo de adsorção, uma série de fatores influencia no processo tais como área superficial, características dos poros, natureza do adsorvente e adsorvato, temperatura do sistema, pH do meio e das condições operacionais.

#### Propriedades do adsorvente

As características físico-químicas dos adsorventes são importantes para determinar seu desempenho ou capacidade de adsorção. Segundo Buekeus e Zyaykina (2009) os requisitos típicos de um adsorvente comercial são:

- Alta porosidade, superfície interna leve.
- Alta eficiência de adsorção em uma gama de concentração de adsorvente.
- Bom equilíbrio entre macro poros (para o primeiro transporte interno) e micro poros (para grandes superfícies internas).
- Estabilidade térmica;
- Integridade mecânica durante o manuseio;
- Baixo custo de aquisição.

#### Área superficial e características dos poros

De acordo com Nascimento et al. (2014) a intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. No caso de partículas porosas, a área superficial específica é dada pela soma da área superficial externa e interna.

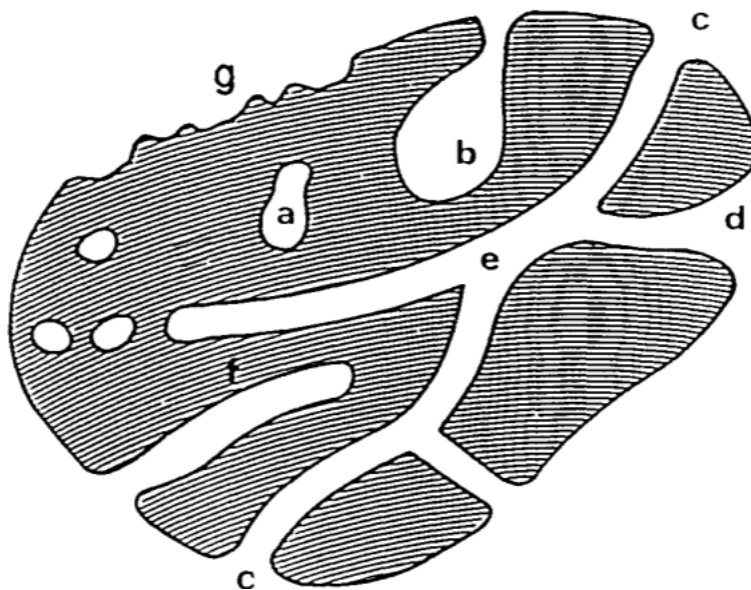
Segundo Gomide (1980) como os componentes adsorvidos concentram-se na superfície externa dos sólidos, quanto maior for a superfície externa por unidade de peso do sólido, mais favorável será a adsorção.

O tamanho dos poros e sua distribuição também são propriedades consideradas importantes para se caracterizar um adsorvente, devido ao fato de influenciar na acessibilidade das moléculas do adsorvato nos poros da superfície do adsorvente (SUZUKI 1990).

Todo material, para ser considerado poroso, precisa possuir cavidades canais ou interstícios. Os tipos de poros podem ser classificados em relação à disponibilidade para um fluido externo. Essa classificação está representada na Figura 6.

Na Figura 6 observam-se poros descritos como fechados (a) sendo totalmente isolados de seus vizinhos. Por outro lado, os poros abertos, possuem comunicação contínua de contato com a superfície externa (b), (c), (d), alguns com aberturas em apenas uma extremidade, considerados cegos ou sem saída (b) e (f), outros podem conter aberturas em duas extremidades, como é o caso (e). Em relação a sua forma podem ser considerados cilíndricos (c) e (f), em forma de garrafa de tinta (b), em forma de fuste ou fenda (d), e a aspereza externa (g) que não implica em porosidade.

*Figura 6:* Desenho esquemático dos tipos de poros que sólidos porosos podem apresentar: poros fechados (a); poros abertos (b), (c), (d), (e) e (f); aspereza externa (g).



Fonte: Rouquerol et al 1994.

Os sólidos porosos podem ser classificados de acordo com o seu tamanho, como estabelece a convenção da IUPAC, como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Classificação tamanho de poros.

Tamanho de poros	0 ~2nm
Microporos	0 ~2 nm
Mesoporos	2 ~50 nm
Macroporos	50>7500 nm

Fonte: IUPAC 1985.

### Propriedades do adsorvato

De acordo com Nascimento et al. (2014) o tamanho da espécie a ser adsorvida é um fator importante, se a taxa de adsorção depender do transporte intramolecular. Outra característica importante refere-se à polaridade do adsorvato, para definir se o adsorvente pode ter, ou não, afinidade com o adsorvato.

### Temperatura

O efeito da temperatura é uma condição operacional relevante para o processo de adsorção, devido ao fato da temperatura afetar a constante de velocidade de adsorção, funciona como um indicador da natureza da adsorção, podendo o processo ser endotérmico ou exotérmico. Quando a quantidade de substância adsorvida na superfície diminui com o aumento da temperatura o



processo de adsorção é exotérmico, já se a capacidade de adsorção aumentar com o aumento da temperatura o processo é endotérmico (SALLED et al., 2011).

### O pH e ponto de carga zero

O pH do meio influencia significativamente na capacidade de adsorção, e devido a isso, diversos estudos sobre o comportamento da adsorção podem ser encontrados na literatura (Zuo et al., 2016; Mphallele, Onyango e Mhlanga 2015; Wong et al., 2017 Dutra et al., 2015). Além de afetar a capacidade de adsorção, o pH do meio também influencia na solubilidade e no grau de ionização das moléculas (AKUSO. 2005).

Um parâmetro conveniente, usado para determinar se uma superfície é negativamente ou positivamente carregada é chamado de ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), que é um valor encontrado de pH, para o qual a carga líquida do adsorvente seja nula (Nascimento et al., 2014). A superfície de um adsorvente ficará carregada positivamente quando o pH da solução for menor que  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , assim ânions são preferencialmente adsorvidos. Por outro lado, a superfície é carregada negativamente quando o pH da solução for maior que  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  sendo, nesse caso, a preferência por cátions (SALLEH et al., 2011; Nascimento et al., 2014).

### **3.3 Cinética de adsorção.**

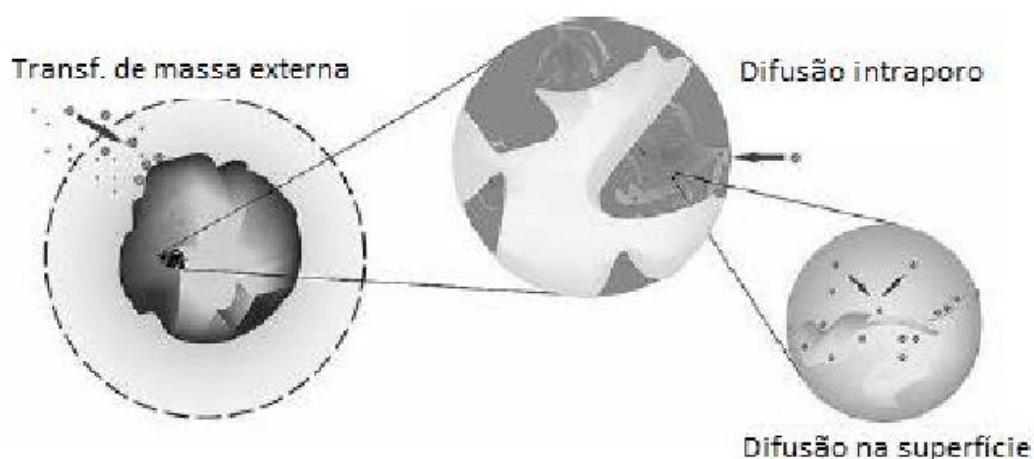
A cinética de adsorção é um fator importante para o processo de adsorção. O estudo da cinética expressa a taxa de remoção do adsorvato da solução em relação ao tempo e envolve o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio. Isso com a finalidade de compreender de forma mais clara o comportamento do adsorvente e investigar o mecanismo que controla o processo de adsorção.

De acordo com Nascimento et al. (2014) a cinética do processo de adsorção pode ser conduzida por diversos mecanismos:

- Transferência de massa externa: transferência de moléculas por intermédio da camada de fluido que a envolve para a superfície externa do adsorvente.
- Difusão no poro: ocorre pela difusão da molécula para o interior do poro.
- Difusão da superfície: difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Para melhor compreender essas etapas, pode-se observar a Figura 7.

Figura 7: Esquema das etapas do processo das cinéticas de adsorção.



Fonte: Nascimento et al., 2014.

A quantidade removida por meio do ensaio de adsorção pode ser determinada por balanço de massa, conforme a Equação 1:

$$q_t = \frac{(C_o - C_T) * V}{W} \quad (1)$$

Em que:

$q_t$ : capacidade de adsorção;

$C_0$ : concentração inicial do adsorbato;

$C_T$ : concentração de adsorbato no equilíbrio;

$V$ : volume da solução;

$W$ : massa de adsorvente.

O estudo de cinética possibilita a determinação do tempo de equilíbrio, e a representação matemática dos dados experimentais, para o melhor entendimento do mecanismo controlador do processo de adsorção.

### Pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem ou relação de Lagergren, dado pela Equação 2, sugere que a adsorção seja controlada principalmente pela adsorção física, reversível, com equilíbrio entre a fase líquida e sólida (HO; MCKAY, 1999).

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

Em que:

$q_t$ : capacidade de adsorção no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_e$ : capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$k_1$ : constante de velocidade de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$t$ : tempo de adsorção (min).

### Pseudo-segunda Ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem, expressa na Equação 3, por sua vez, assume que a velocidade de adsorção pode ser controlada pela quimissorção, através da partilha ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorbato (HO; MCKAY, 1999; HO, 2006).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Em que:

$k_2$ : constante de velocidade de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

### Elovich

Já a equação de Elovich, tem sido aplicada satisfatoriamente em processos de adsorção química, e é expressa pela Equação 4. A equação de Elovich, está associada ao mecanismo de adsorção químico, e é adequado para sistemas com superfícies adsorventes heterogêneas (WU, TSENG E JUANG, 2009).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (4)$$

Em que:

$\alpha$ : taxa de adsorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

$\beta$ : constante de dessorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

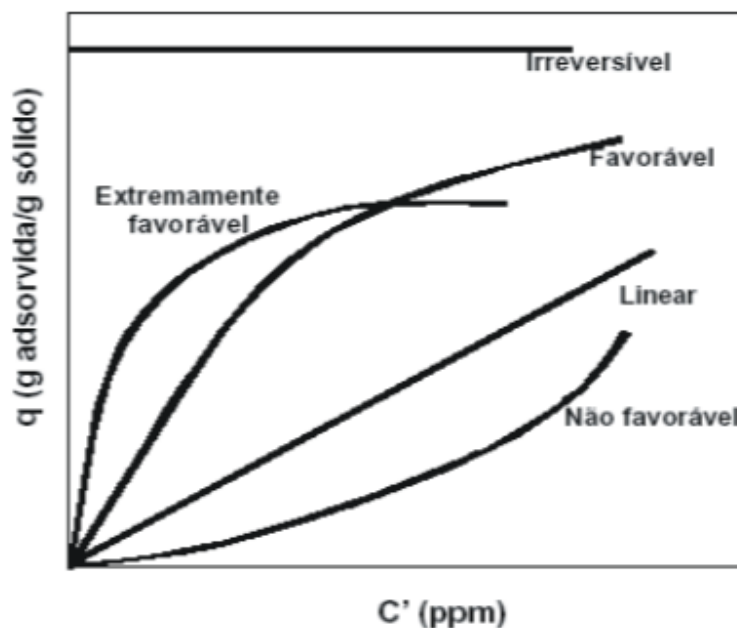
### **3.4 Isoterma de adsorção**

A isoterma de adsorção é importante para um melhor entendimento do processo em si, em que a isoterma de adsorção relaciona a concentração de adsorvato na fase líquida e a concentração de adsorvato adsorvida no adsorvente, no equilíbrio, em temperatura constante (ROZANOVI 2018).

As isotermas podem ser classificadas, de acordo com a concavidade, desde irreversíveis até não favoráveis (McCabe et al.,1993), como apresentado na Figura 8.

No caso da isoterma irreversível a quantidade adsorvida, não depende da concentração de adsorbato. As isotermas côncavas são ditas favoráveis, por adsorver quantidades relativamente altas com baixa concentração do soluto. A isoterma linear (que sai da origem), a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. A isoterma convexa é denominada desfavorável, por adsorver quantidades baixas em baixas concentrações de soluto, (McCABE et al., 1993).

Figura 8: Tipos de isotermas de fase líquida.



Fonte: McCabe et al. 1993.

De acordo com Nascimento et al. (2014), a isoterma favorável nos revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato presente na fase líquida.

As isotermas mais comumente aplicadas no sistema sólido/líquido são a isoterma de Langmuir e a de Freundlich (HO, 2004), que serão descritas a seguir.

### Isoterma de Langmuir

A equação 5 representa a isoterma de Langmuir (Langmuir 1916), que considera o fato da adsorção ocorrer em monocamadas e em um número finito de sítios (AKSU, 2005; HAMEED; TAN; AHMAD, 2008).

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Em que:

$q_e$ : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>);

$q_{\max}$ : capacidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>);

$K_L$ : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg<sup>-1</sup>);

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>).

Este modelo está relacionado ao pressuposto que a adsorção ocorre em monocamada, na qual existe um número definido de sítios, com a mesma energia e que podem comportar apenas uma molécula (NASCIMENTO et al., 2014).

### Isoterma de Freundlich

A equação 6, representa a forma da isoterma de Freundlich, que sugere que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas e sem níveis limitados. (AKSU, 20005).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Em que:

$q_e$ : quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração de equilíbrio em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$1/n$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

$K_F$ : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$ ).

### 3.5 Estudo termodinâmico

A análise termodinâmica pode fornecer informações sobre o processo de adsorção, por exemplo a respeito da espontaneidade da adsorção, isso por meios dos parâmetros termodinâmicos  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ .

Os parâmetros termodinâmicos  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  podem ser determinados a partir da constante de equilíbrio ( $k_0$ ), que varia com a temperatura, e que pode ser determinada por meio da metodologia utilizada por Viotto (2017) e outros pesquisadores (FAN et al., 2016; TRAN, YOU e CHAO, 2016, HUANG et al., 2007).

A constante de equilíbrio  $k_0$  é definida como:

$$k_0 = \frac{a_s}{a_e} = \frac{\gamma_s q_e}{\gamma_e C_e} \quad (7)$$

Em que:

$a_s$  é atividade do adsorvato adsorvido;

$a_e$  é atividade do adsorbato em solução no equilíbrio;

$\gamma_s$  é a constante de atividade do adsorvato adsorvido;

$Y_e$  é a constante de atividade do adsorbato em solução no equilíbrio;

$q_e$  é a concentração do adsorbato na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_e$  é a concentração de adsorbato em solução no equilíbrio.

Para soluções diluídas, as concentrações de adsorbato tendem a zero, assim a  $k_0$  em diferentes temperaturas, pode ser obtido pelo gráfico de  $\ln (q_e/C_e)$  vs  $q_e$ .

As variações da energia livre de Gibbs padrão  $\Delta G^\circ$  podem ser obtidas como:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_0 \quad (8)$$

Em que:

R é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ );

T é a temperatura (K).

As variações da entalpia padrão  $\Delta H^\circ$  e entropia padrão  $\Delta S^\circ$  podem ser encontradas a partir da equação de Van 't Hoof.

$$\ln k_0 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (9)$$

Os valores de  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta H^\circ$  são determinados a partir do gráfico de  $\ln k_0$  vs  $1/T$ .

### 3.6 Adsorventes

#### Carvão ativado

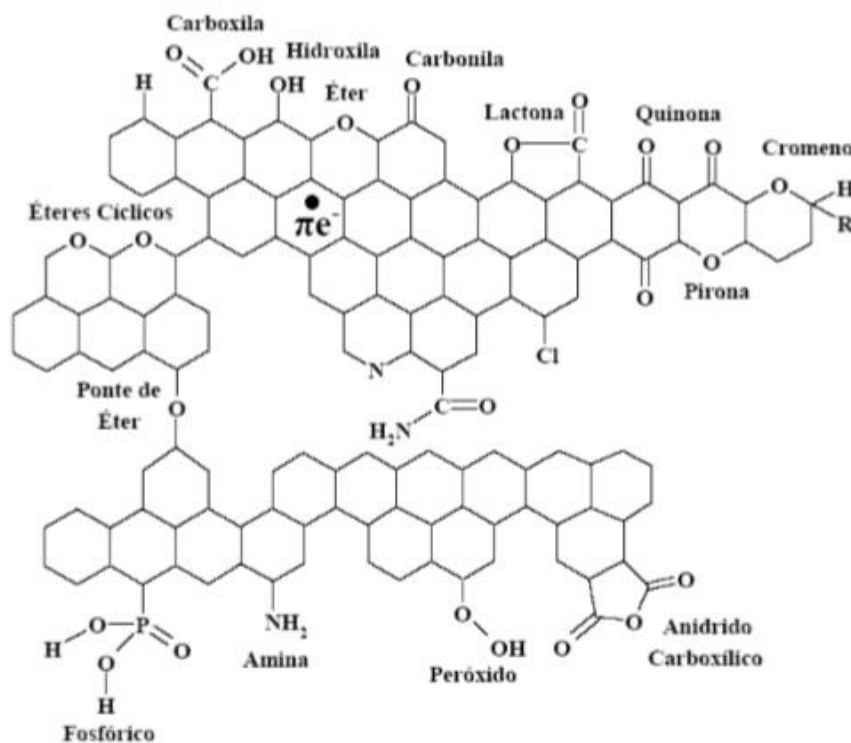


Os carvões ativados são adsorventes porosos, sólidos constituídos essencialmente de uma rede tridimensional de átomos de carbono, distribuída em camadas complexas e um tanto imperfeita (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

De acordo com Rakic et al. (2015), os carvões ativados apresentam características favoráveis que os tornam fortes candidatos para aplicação nos processos de adsorção de contaminantes de águas, sendo, portanto, o adsorvente mais comumente usado. Carvões ativados são adsorventes conhecidos e amplamente utilizados devido à sua combinação de grande área superficial e características estruturais e químicas. (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006; RIBEIRO et al., 2017). Rivera-Utrilla et al. (2013) citam ainda como principal vantagem na utilização de carvões ativados para a remoção de contaminantes fármacos a não geração de produtos contaminantes, tais como de gases tóxicos e ou produtos farmacologicamente ativos.

As propriedades do carvão ativado também estão relacionadas aos grupos funcionais presentes na superfície do carvão, em que esses grupos podem se ligar vários a heteroátomos (COUTO Jr, 2011). Os principais grupos funcionais presentes na superfície de carvão ativado podem ser visualizados na Figura 9.

Figura 9: Principais grupos funcionais encontrados na superfície de carvão ativado.



Fonte: Mesquita et al. 2006.

A viabilidade do uso de carvões ativados comerciais em grande escala vem sendo questionada, devido a viabilidade econômica. Assim sendo, surge a necessidade da produção de carvões ativados de materiais alternativos que sejam abundantemente disponíveis e de baixo custo, tais como casca de coco, casca de árvore, bagaço de cana. (TAKDASTAN et al., 2016; AKSU, 2005).

Além da alternativa de materiais de origem vegetal e de baixo custo para a produção de adsorventes, existem também a alternativa de novos adsorventes como o caso das fibras de carbono ativadas.

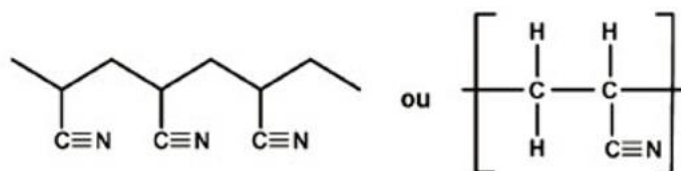
### **Fibra de carbono ativada**

Nos últimos anos, as fibras de carbono ativadas foram desenvolvidas, e possuem potencial adsorvente para o tratamento de águas, principalmente na

forma de tecido ou feltro, uma vez que possuem alta área superficial e poros bem distribuídos na superfície (GUEDID et al., 2014). As fibras de carbono ativadas (FCA), são conhecidas como a terceira geração de carbonáceos adsorventes, com alta cinética de adsorção (ZHANG, LI e CHEN, 2010).

As Fibras de carbono ativadas são produzidas a partir de vários precursores, poliacrilonitrila PAN, Celulose e resinas fenólicas. A poliacrilonitrila é o precursor mais comumente utilizado, sendo sob aspecto molecular, um polímero linear com grupos nitrila altamente polares, como pode ser visto na Figura 10 (BRITO Jr et al., 2013).

Figura 10: Estrutura molecular da PAN.



Fonte: Brito Junior et al., 2013.

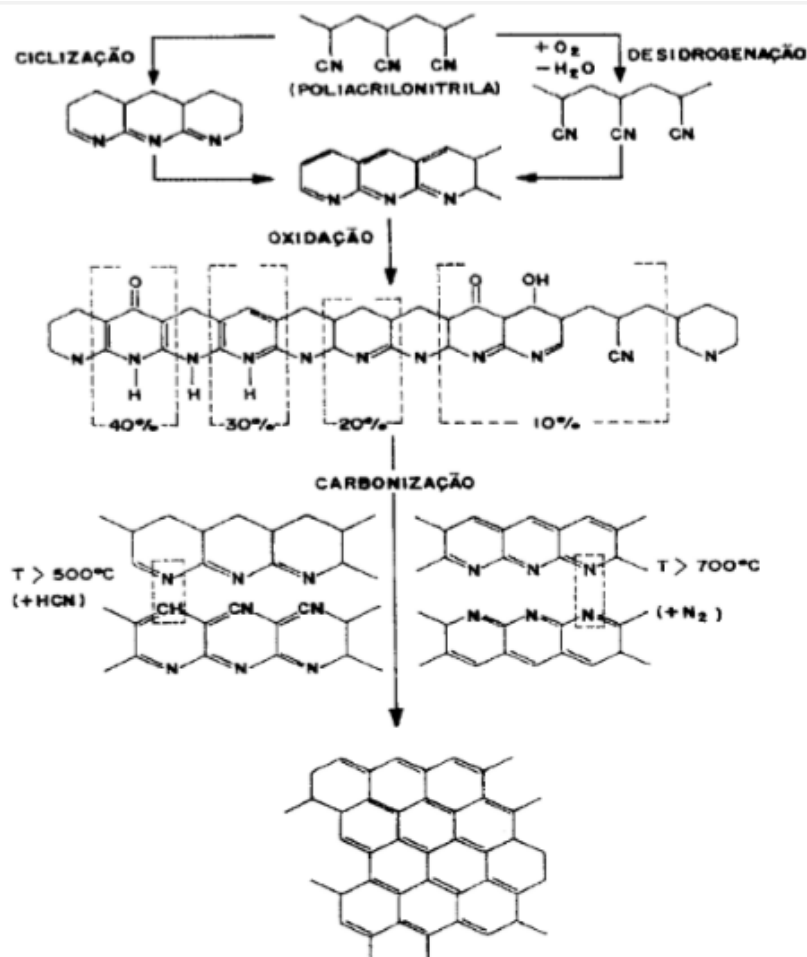
A produção de fibras de carbono ativadas a partir de poliacrilonitrila, envolve 3 etapas, segundo Bajaj e Dhawan, 1997:

- Estabilização termo oxidativa;
- Carbonização;
- Ativação.

O processo esquemático de transformação de PAN em fibra de carbono, pode ser visualizado na Figura 11. A Figura descreve as modificações que ocorrem nas etapas de oxidação e carbonização. No processo de oxidação, a PAN sofre degradação térmica, que provoca a ciclização da estrutura, o processo de ciclização possui natureza exotérmica. A estabilização oxidativa resulta na formação de grupos que contém oxigênio, tal como  $-\text{OH}$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ , e  $-\text{COOH}$ , que ajudam na fusão da cadeia durante a carbonização. No processo de carbonização ocorre a eliminação de todos os átomos exceto o carbono (pirólise), o que resulta em uma estrutura composta essencialmente de carbono

ligados entre si (KUMAR RN, 2014; BAJAJ e DHANAN, 1997; MARCUZZO, 2012).

Figura 11: Representação das etapas de conversão de PAN em fibra de carbono.



Fonte : Kollerbach / Marcuzzo 2012.

As fibras assim como os carvões, podem ser ativadas a partir de diversas metodologias, havendo dois tipos principais de ativação: química e física. No processo de ativação física, são utilizados gases como agentes oxidantes moderados, tais como vapor, nitrogênio ou dióxido de carbono. Já ativação química, consiste na utilização de um agente de desidratação, tais como ácido

fosfórico, hidróxido de potássio ou cloreto de zinco ( HAIMOUR and EMEISH, 2006).

De acordo com Sun et al. (2013), fibras de carbono ativadas possuem, além da biocompatibilidade, diversas propriedades que são vantajosas para aplicações ambientais, fácil manuseio, área superficial elevada e poros bem distribuídos.

### **3.7 Adsorção de Ácido Acetilsalicílico e Paracetamol**

A utilização de materiais adsorventes para o processo de remoção de fármacos de efluentes, vem sendo estudada devido a sua complexidade, uma vez que vários são os fatores que influenciam nesse processo.

Mestre et al. (2014), utilizaram carvão ativado preparado a partir de cortiça industrial pré-traçadas para a remoção de fármacos (ibuprofeno, paracetamol, ácido acetilsalicílico, ácido clofibrico, cafeína e iopamidol). Entre as amostras de adsorvente o S800, obteve parâmetros  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) para o modelo de pseudo-segunda ordem, de 118,6 e 75,9 para a adsorção paracetamol e ácido acetilsalicílico, respectivamente.

Ravic et al. (2015), estudaram a adsorção dos compostos farmacêuticos ácido salicílico, ácido acetilsalicílico, diclofenaco e atenolol, em cravões comerciais com três áreas superficiais diferentes. As capacidades máximas de adsorção dos sólidos investigados para todos os produtos farmacêuticos alvo estão na faixa de 0,1 a 0,4 mmol g<sup>-1</sup>. Para todos os fármacos analisados, as maiores quantidades adsorvidas foram encontradas para carbono ativado C-2 que possui a maior área de superfície BET. No entanto, a força da ligação de uma molécula de poluente em uma superfície de carbono é predominantemente determinada pela natureza química do fármaco particular e a natureza e força dos grupos de superfície de carbono.

Theo et al. (2016) analisaram a adsorção de ácido acetilsalicílico sobre I sílica hidrotermal sintetizada de óxido de ferro-mesoporoso compósitos MCM-41. O comportamento interativo entre o ácido acetilsalicílico e os compósitos

pode ser bem descrito pelo modelo isotérmico de Langmuir, sugerindo que a adsorção do ácido acetilsalicílico é um processo de camada monomolecular.

Mphahlele et al. (2015) estudaram a adsorção de aspirina e paracetamol de soluções aquosas utilizando polímeros nanocompósitos N-CNT / b-CD e Fe / N-CNT / b-CD. A cinética de adsorção de aspirina e paracetamol nos adsorventes se encaixou bem aos modelos de pseudosegunda ordem e Elovich. O modelo de isoterma de Freundlich se ajustou melhor aos dados da aspirina, já para o paracetamol o modelo de isoterma de Langmuir se ajustou de melhor forma aos dados experimentais. O estudo da termodinâmica de adsorção, indicou que o processo de sorção foi viável, espontâneo e exotérmico.

Galhetas et al (2014) utilizaram materiais à base de carbono preparados a partir de resíduos de gaseificação de pinus para adsorção de paracetamol. Dados de adsorção de acetaminofeno cinética e de equilíbrio mostraram que o processo obedece à equação cinética de pseudo-segunda ordem e modelo de Langmuir, respectivamente

Wong et al. (2017) avaliaram a capacidade de remoção de carvão ativado preparado a partir de folhas de chá usadas (STL-AC) para a remoção de aspirina de solução aquosa. Obtiveram uma eficiência máxima de 94,28% após 60 min. Os dados experimentais cinéticos se ajustaram bem ao modelo de pseudo-segunda ordem e os dados de adsorção foram bem ajustados a isoterma de Freundlich. A adsorção foi de natureza exotérmica e com espontaneidade do processo de adsorção.

Ferreira (2015), investigou o mecanismo de adsorção de paracetamol em carvão de coco de babaçu e carvão de coco de dendê, esses carvões foram funcionalizados com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NaOH}$ . A autora verificou que o paracetamol possuía forma neutra em pH 2-10 e forma aniônica em pH > 10. Os carvões funcionalizados com ácidos, diminuíram a quantidade adsorvida, enquanto os funcionalizados com a base aumentaram a quantidade adsorvida. O mecanismo proposto pela autora para a adsorção de paracetamol se baseou nas interações entre os carbonos ligados ao éter e a grupos pironas, com a carbonila do paracetamol, e ligações entre os anéis aromáticos.

Silva (2017), estudou a adsorção de ácido acetilsalicílico em carvão ativado Norit® 1240 W (CAN) e em bagaço de cana de açúcar in natura (BCN) e carbonizado (BCC), em que o carvão ativado apresentou microporosidade e maior área superficial específica se comparado aos do bagaço de cana de açúcar. No estudo da influência do pH a autora verificou diminuição da remoção com o aumento do pH para carvão CAN e para o bagaço de cana-de- açúcar. O adsorvente mais eficiente neste estudo, foi o carvão ativado Norit® 1240 W em pH ácido (92,88 e 77,80 mg g<sup>-1</sup>). O modelo cinético pseudo-segunda ordem melhor ajustou os dados experimentais de CAN e BCC.

Lima (2015) investigou o comportamento da adsorção de paracetamol e ácido acetilsalicílico em carvões de casca de dendê e carvões funcionalizados com ácidos. O autor relata que a molécula de paracetamol possui forma neutra em pHs de 2 a 10 e aniônica em pHs superiores a 10, no caso da molécula de ácido acetilsalicílico possui forma neutra em pH de 2-3 e aniônica em pHs superiores a 3,5. Em relação ao pH, o autor verificou que adsorção de AAS e PAR em pH ácido foi superior ao obtido para o pH 10, devido as repulsões eletrostáticas. O mecanismo proposto pelo autor para a adsorção dos fármacos nos carvões ativados foram as interações entre os grupos ácidos da superfície do carvão ativado com os grupos CH<sup>3</sup>, H-N, O-H e anel aromático para a molécula de paracetamol e grupo CH<sub>3</sub> e anel aromático para a molécula de AAS. Falta colocar as maiores quantidades adsorvidas para cada fármaco.

A partir de uma breve revisão, fica evidente que são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção, como pH da solução, características dos adsorventes. Dessa forma, ainda há muito a se estudar sobre a adsorção de fármacos. Este estudo visa, portanto, estudar a adsorção de dois dos fármacos mais utilizados mundialmente, em 4 adsorventes distintos, oriundos de matérias diferentes, afim de comparar a eficiência dos adsorventes, correlacionar com as características dos mesmos e obter as melhores condições experimentais.

## CAPÍTULO 4

### MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental desta dissertação foi desenvolvida em três principais etapas: fabricação e preparação dos adsorventes, caracterização dos adsorventes e estudo de adsorção dos fármacos paracetamol e ácido acetilsalicílico em batelada. O fluxograma com a descrição das etapas experimentais pode ser visto na Figura 12. Após a preparação, os adsorventes foram caracterizados por diferentes técnicas, a saber: adsorção de N<sub>2</sub>, ponto de carga zero (PCZ), análise superficial por Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS, determinação dos grupos funcionais (Método de Boehm), Espectroscopia Vibracional na região infravermelha via Transformada de Fourier (FTIR), e Espectroscopia Raman. Por fim, foram realizados os ensaios de adsorção, que envolveram avaliação de pH e experimentos cinéticos e de equilíbrio.

Figura 12: Etapas experimentais.





## 4.1 Adsorventes

Quatro tipos diferentes de adsorventes foram testados na presente pesquisa, a saber: duas fibras de carbono, ativadas com processos distintos e dois carvões ativados comerciais de origem vegetal.

Foram utilizadas fibras de carbono originadas de poliacrilonitrila têxtil (PAN têxtil) brasileira, produzidas em parceria com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

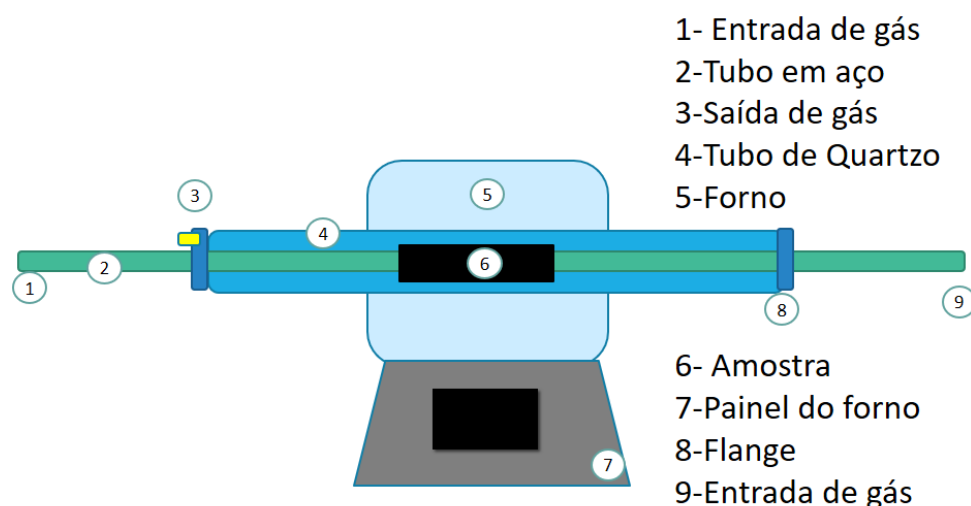
### **Preparo das fibras de carbono**

O processo de produção das fibras de carbono ativadas foi realizado de acordo com Caetano (2015) e se dividiu em três etapas: na primeira etapa a fibra sofreu um processo de estabilização termo oxidativo, no qual inicialmente ocorreu uma pré-oxidação, a fim de se eliminar compostos voláteis presentes na fibra e iniciar o processo de ligações cruzadas da fibra. Em seguida, ocorreu a oxidação em temperaturas em torno de 270 °C (com a finalidade de ciclizar as cadeias da fibra, com ligações cruzadas).

A segunda etapa consistiu na carbonização das fibras previamente oxidadas. Esta carbonização teve como objetivo a transformação das fibras oxidadas em fibras de carbono. As amostras de fibras oxidadas foram enroladas no porta-amostra e presas com fio de níquel-cobre. Em seguida, as mesmas foram inseridas dentro de um tubo de quartzo, acoplado no interior de um forno axial cilíndrico. O controle do forno foi realizado por meio de um painel de controle, no qual foi possível estabelecer os patamares de aquecimentos e rampas.

As fibras foram carbonizadas com uma taxa de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>, até atingir a temperatura de 900°C, de acordo com o preconizado por Marcuzzo (2012), utilizando uma atmosfera inerte de argônio. Na Figura 13 é apresentado um esquema ilustrativo do forno no qual as amostras foram carbonizadas.

Figura 13: Esquema do forno utilizado para a carbonização no INPE.



A amostra foi inserida juntamente com o tubo de aço, na posição 6 como apresentado na Figura 13, dentro do tubo de quartzo 4, de modo a ficar centralizada no forno 5. Após a montagem, o forno foi programado pelo painel de controle 7. O processo iniciou-se com a entrada de gás nas posições 1 e 9. A saída ocorre na posição 3.

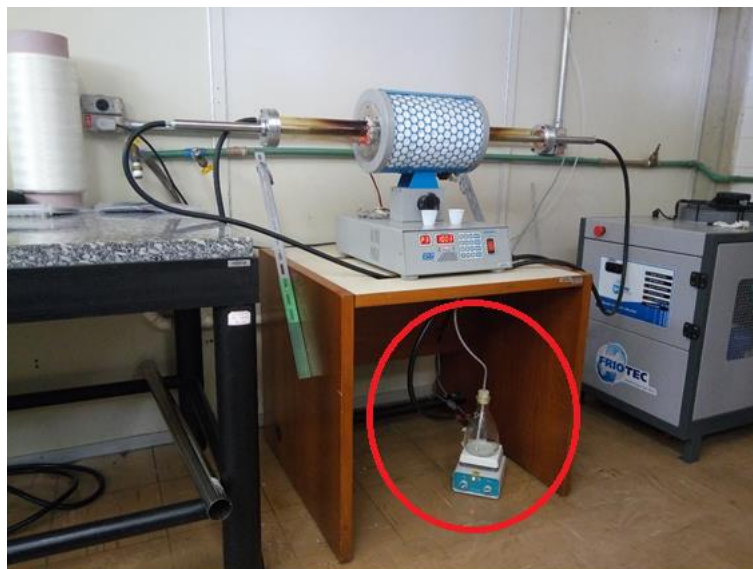
A última etapa ocorreu com a ativação termo oxidativa das amostras, de acordo com o preconizado por Marcuzzo (2012) e Caetano (2015). Dois tipos de ativações foram aplicados, ambas elevando a temperatura até 1000°C no forno, logo após o processo de carbonização, com uma rampa de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup> e mantendo a temperatura por aproximadamente 1 hora. A carbonização teve como objetivo a transformação das fibras oxidadas em fibras de carbono. Este processo degrada a superfície da amostra devido à dissociação térmica do vapor, produzindo os poros. A fibra de carbono ativada proveniente desse processo de ativação foi denominada FCA1.

A segunda forma de ativação consistiu em uma primeira ativação com vapor de água, seguida de um processo de ativação com atmosfera de CO<sub>2</sub>, na

qual a superfície da amostra é consumida por corrosão isotrópica, em que há uniformidade na destruição das fibras, de acordo com Marcuzzo, (2012) e Caetano (2015). A fibra de carbono ativada desta forma foi denominada de FCA2.

Na Figura 14 apresenta-se a imagem real do forno axial utilizado nos processos de carbonização e ativação, na qual é possível observar o esquema utilizado para evaporar a água, com o intuito da injeção de vapor no processo.

Figura 14: Esquema experimental do sistema utilizado para a carbonização e ativação.



Os dois tipos de carvões utilizados como adsorventes são carvões ativados comerciais de origem vegetal; carvão ativado de pinus, cedido pela empresa AlphaCarbo de Guarapuava-PR (CAP), e carvão ativado de coco (CAC), cedido pela empresa Brascarbo.

Todos os adsorventes utilizados foram macerados, manualmente em almofariz de porcelana. Os adsorventes foram peneirados em peneiras de 200 e 230 mesh, que correspondem a 0,075 mm e 0,063 mm, com um diâmetro médio de 0,069 mm. Após o peneiramento os adsorventes foram lavados na proporção

1:4 (v/v) com água destilada sob agitação, O procedimento foi realizado até pH constante (FERREIRA, 2015).

Ao fim do processo de lavagem, os adsorventes foram secos em estufa a 70 °C por 24 horas, esfriados em dessecador e armazenados.

## **4.2 Caracterização dos adsorventes**

Os adsorventes utilizados foram caracterizados após o preparo, a fim de analisar suas características químicas e morfológicas. Os seguintes parâmetros foram determinados: área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio, por meio da adsorção de N<sub>2</sub>, ponto de carga zero (PCZ), características superficiais e distribuição de elementos químicos, por Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS, grupos funcionais pelo Método de Boehm, grupos funcionais presentes na estrutura dos adsorventes por Espectroscopia Vibracional na região infravermelha via Transformada de Fourier (FTIR), e estrutura e grau de desordem da rede cristalina por Espectroscopia Raman.

### **4.2.1 Adsorção de N<sub>2</sub>**

As medidas da adsorção e dessorção de nitrogênio foram realizadas no Laboratório de Catálise no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Estadual de Maringá, utilizando o equipamento Micrometrics modelo NOVA 1200.

As propriedades texturais foram estimadas por meio da isoterma de N<sub>2</sub>. A área superficial específica foi determinada segundo o modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET), volume de poros e diâmetro médio de poros, foram determinados pelos modelos Barrett-Joyner-Halenda (BJH), pelo método *t-plot* foi obtido o volume de microporos.

#### **4.2.2 Ponto de carga zero**

A determinação do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) foi realizada de acordo com o método de 11 pontos, baseado no trabalho de Regalbuto & Robles (2004). O procedimento consiste em colocar em contato 50 mL de soluções com valores de pH variados (2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12), corrigidos com soluções de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCL e NaOH, com 50 mg do adsorvente, em temperatura ambiente de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. Após este tempo, os novos valores de pH são aferidos.

#### **4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS**

A morfologia dos adsorventes e a distribuição de elementos químicos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raio-X (EDS), no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP), da Universidade Estadual de Maringá. As amostras de fibras e carvão de pinho e coco foram previamente secas em estufa a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas, adicionadas em fita de carbono, posteriormente foram metalizadas com ouro. A caracterização foi realizada no equipamento Quanta 250, marca FET.

#### **4.2.4 Determinação dos grupos funcionais (Método de Boehm).**

A determinação de grupos funcionais pelo método de Boehm foi desenvolvida por meio de técnicas titulométrica em 1994. Em que os grupos carboxílicos são neutralizados por bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ). Já o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos. O hidróxido de sódio (NaOH) é capaz de neutralizar os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos (BOEHM, 2002).

Para a determinação dos grupos ácidos, primeiramente foram pesadas amostras (0,5 mg) dos adsorventes FCA1, FCA2, CAC, CAP, que foram

aconditionadas em frascos de erlenmeyer de 250 ml. Em cada amostra foram adicionados 50 ml de solução padronizada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 N). Em uma segunda amostra adicionaram-se 50 ml de solução padronizada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 N), em uma terceira amostra foram adicionados 50 ml de solução padronizada de  $\text{NaHCO}_3$  (0,1 N).

Os erlenmeyers foram fechados e agitados em agitador horizontal por 24 horas. Após esse período, as amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo faixa azul e retiradas alíquotas de 10 ml de sobrenadante. Para a alíquota de 10 ml de NaOH adicionaram-se 15 mL de solução de HCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e indicador fenolftaleína, a alíquota foi titulada com solução NaOH, por retorno. Para as alíquotas de 10 mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e de  $\text{NaHCO}_3$ , foram adicionadas 15 mL e 20 mL de HCl, respectivamente, e indicador fenolftaleína. Após, foram tituladas por retorno com solução padrão de NaOH. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Os resultados de quantidade de cada grupo ácido, foi obtido descontando-se, dos resultados obtidos para o branco, o volume de NaOH utilizado na titulação da amostra e expressos em  $\text{mg L}^{-1}$ . A quantidade de grupos carboxílicos foi determinada por meio da titulação da alíquota de  $\text{NaHCO}_3$ . Já a quantidade de grupos lactônicos foi calculada pela diferença entre a quantidade de grupos encontrados na titulação de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaHCO}_3$ . A quantidade de grupos fenólicos foi calculada por meio da diferença dos grupos encontrados na titulação de NaOH e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . A Equação 10 apresenta a aplicação deste conceito para obtenção dos valores.

$$m = \frac{V_t \cdot N_b \cdot (V_{am} - V_b)}{V_{al}} \quad (10)$$

Em que:

$V_t$ : Volume total da solução HCl, NaOH,  $\text{NaHCO}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (mL);

$N_b$ : Concentração da solução de NaOH ( $\text{ml.L}^{-1}$ ).

$V_{am}$ : volume gasto na titulação da amostra (mL).;

$V_b$ : volume gasto na titulação do branco (mL).;

$V_{al}$ : volume da alíquota de filtrado (mL).

Para determinação dos grupos básicos utilizou-se um procedimento análogo ao procedimento de obtenção dos grupos ácidos. As amostras permaneceram em contato com a solução de HCl. Após a filtração, uma alíquota de 10 mL foi retirada e a fenolftaleína foi adicionada, titulada com solução padrão de NaOH. Para calcular a quantidade de grupos básicos, foi utilizada a Equação 10, mas os termos dentro dos parênteses são invertidos ( $V_b - V_{am}$

#### 4.2.5 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Com o objetivo de determinar os grupos funcionais presentes na estrutura dos adsorventes, realizou-se a análise de espectroscopia Vibracional na região infravermelha via Transformada de Fourier (FTIR). As análises foram realizadas no Departamento de Física, no laboratório de espectroscopia da Universidade Estadual de Maringá, com o equipamento BRUKER modelo Vertex 70v.

O preparo das amostras para a análise FTIR, consistiu em secagem em estufa, mistura das amostras de adsorvente com KBr, na proporção 0,5% de adsorvente e em seguida moldadas na forma de pastilhas. Os espectros de leitura de FTIR variaram na faixa de  $400-4000\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, que fornece informações sobre a estrutura e grau de desordem da rede cristalina, foi realizada no Departamento de Física, no laboratório de espectroscopia da Universidade Estadual de Maringá, utilizando o equipamento RamanScope SENTERRA.

As condições experimentais foram laser: de 663 nm, resolução  $15\text{ cm}^{-1}$ , abertura de  $50\mu\text{m}$ , com varredura de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  por 2 segundos.

### 4.3 Adsorvatos

Os ensaios de adsorção foram realizados com acetaminofeno, ou paracetamol com pureza superior a 99%. Foram preparadas soluções a uma concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  (5% de metanol). A aferição da concentração de paracetamol foi realizada por espectroscopia de UV-vis no espectrofotômetro HACH modelo DR 5000. Realizaram-se, neste equipamento, os ajustes para o comprimento de onda de absorbância máxima de 245 nm, após varredura, segundo a curva de calibração.

O ácido acetilsalicílico com pureza de 99%, foi utilizado para a preparação de solução com concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  (5% metanol), também foi aferido utilizando o espectrofotômetro HACH modelo DR 5000, porém com absorbância máxima do ácido acetilsalicílico correspondente ao comprimento de onda de 273 nm, após varredura, segundo a curva de calibração.

Os valores de pH escolhidos para os ensaios de adsorção foram o pH 7 e  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  de cada adsorvente que varia de 7 a 8,4, isso afim de minimizar custos oriundos do ajuste de pH. Uma vez que a portaria 2,914 de 2011 do Ministério da saúde, recomenda no artigo 39, que a água potável do sistema de distribuição, esteja com o pH, na faixa de 6,0 a 9,5.

### 4.4 Ensaio cinético

A cinética de adsorção foi realizada em batelada e em triplicata. Nos ensaios adicionaram-se 10 mg do adsorvente em um volume de 20 mL da solução de paracetamol de concentração  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Os mesmos foram acondicionados no banho Dubnoff em temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$ , com agitação de 150 rpm, variando o tempo de contato de 5 a 480 minutos.

Após cada tempo estipulado, as amostras foram centrifugadas e a aferição da concentração de paracetamol foi realizada utilizando espectrofotômetro HACH modelo DR 500, no comprimento de onda estipulado anteriormente para cada fármaco. Os ensaios foram realizados em pH igual a 7 e em pH no valor do ponto de carga zero, encontrado anteriormente para cada adsorvente. Os valores de



pH foram ajustados utilizando para tanto, soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico,  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### **4.5 Estudo de equilíbrio de adsorção**

As isotermas de equilíbrio foram obtidas a partir de ensaios realizados variando a concentração dos fármacos PAR e AAS, de 5 à  $55 \text{ mg L}^{-1}$ , em pH igual a 7. A massa de adsorvente foi fixada em 10 mg, com tempo de contato duas vezes ao do equilíbrio obtido pelos ensaios cinéticos, em temperatura constante de  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . O experimento foi conduzido em banho Dubnoff, com agitação de 150 rpm. Após 4 horas, as amostras foram centrifugadas e as concentrações resultantes foram determinadas por espectrofotômetro UV-VIS.

#### **4.6 Termodinâmica de adsorção**

A partir dos melhores resultados de adsorção e pH encontrados nos itens anteriores, foram realizados ensaios de isoterma de adsorção (item 4.5) de AAS e PAR para o adsorvente carvão ativado de coco, nas temperaturas de 25, 35 e  $45^{\circ}\text{C}$ .

Os parâmetros termodinâmicos de Energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^{\circ}$ ), entalpia padrão ( $\Delta H^{\circ}$ ) e entropia padrão ( $\Delta S^{\circ}$ ) foram calculados por intermédio das Equações apresentadas no item 3.6.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS

#### 5.1 Caracterização dos adsorventes

Após a confecção e preparação dos adsorventes, a serem utilizados, a caracterização destes foi realizada com intuito de conhecer e analisar suas características e compreender como tais características podem influenciar no processo de adsorção.

##### 5.1.1. Adsorção de N<sub>2</sub>

As Figuras 15, 16, 17 e 18 apresentam as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K obtidas para as amostras de fibra de carbono ativada com vapor de água (FCA1), fibra de carbono ativada com vapor de água e dióxido de carbono (FCA2), carvão ativado de coco (CAC) e carvão ativado de pinus (CAP).

Figura 15: Adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da amostra de FCA1.

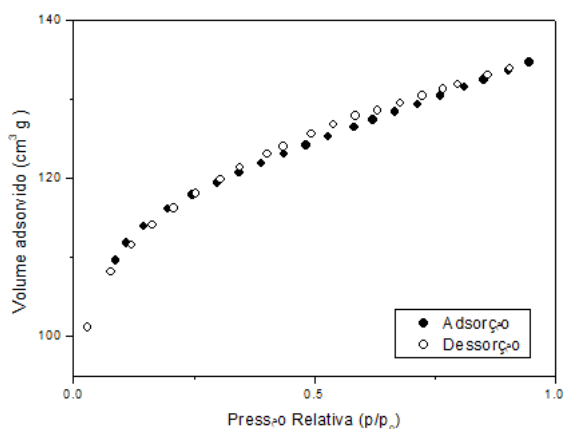
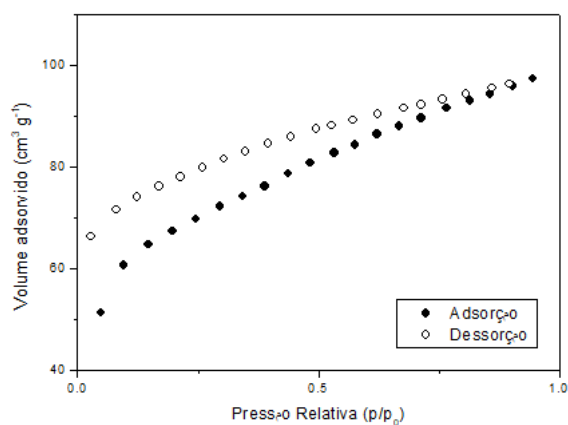
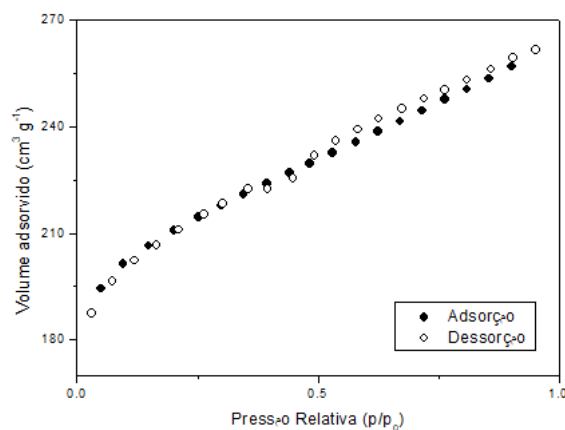
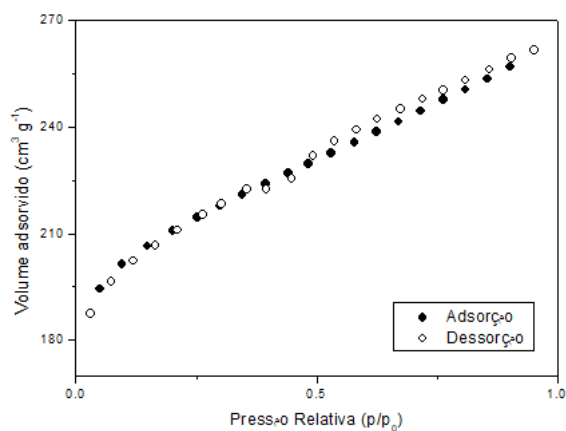


Figura 16: Adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da amostra de FCA2.Figura 17: Adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da amostra de CAC.Figura 18: Adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da amostra de CAP.

As isotermas obtidas para as Figuras 15, 17 e 18, as amostras podem ser classificadas como tipo 1, de acordo a IUPAC (THOMMES et al., 2015). Esse

fato indica que as amostras caracterizam-se como materiais predominantemente microporosos. O formato dos pequenos ciclo de histerese, são do tipo H4, o que pode indicar a presença de microporos do tipo fenda (GREGG; SING, 1982).

A tabela 3 apresenta os principais parâmetros morfológicos dos adsorventes em estudo, como área superficial BET, volume de microporos, volume total de poros e diâmetro médio de poros.

Tabela 3: Propriedades texturais dos adsorventes estudados.

	ÁREA ESPECÍFICA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	VOLUME DE POROS (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	DIÂMETRO MÉDIO DE POROS ((nm)
FCA1	352	0,106	1,75
FCA2	224	0,177	1,62
CAC	656	0,32	1,99
CAP	583	0,287	1,83

Analisando a Tabela 3, verifica-se que todos os adsorventes são essencialmente microporosos, com diâmetro médio de poros classificados como microporos. Com relação à área superficial BET, os adsorventes de origem vegetal CAC e CAP foram aqueles que apresentaram as maiores áreas superficiais com valores de 656 e 583 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Como pode ser visto na Tabela 3, as fibras FCA1 e FCA2 apresentam área superficial de 352 e 224 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Comparando as amostras de fibras de carbono ativadas verifica-se que a amostra FCA1 ativada apenas com vapor de água, teve uma maior área superficial comparada com a FCA2 ativada com vapor de água e dióxido de carbono.

Os valores resultantes da análise foram inferiores aos encontrados nos trabalhos da literatura para fibras de carbono ativadas, que mostram áreas superficiais superiores. Caetano (2015) por exemplo, reportou áreas superficiais de 375 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para fibras de carbono e de 1260 para firas de carbono ativadas, sendo essa ativação realizada com CO<sub>2</sub>. Neste caso, ambas as fibras são oriundas de poliacrilonitrila de origem têxtil (PAN-TEXTIL). Marcuzzo et al. (2016)

observaram área superficial de  $1260 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , para fibras de carbono ativadas, de originadas de Pan têxtil, com ativação com  $\text{CO}_2$ . Lee et al. (2013) utilizaram fibras de carbono ativadas PAN que apresentaram áreas superficiais entre 404 a  $1250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

Tais diferenças expressivas de valores podem estar relacionadas ao método e equipamentos utilizados para a produção, ativações realizadas e principalmente análise da área superfície. As menores áreas encontradas neste trabalho, podem ser um fator que causará desvantagem no processo de adsorção, uma vez que se espera altos valores de área superficial para as fibras de carbono ativadas.

O carvão ativado de coco CAC, apresentou a maior área de BET. Valores relativamente semelhantes foram encontrados em outros trabalhos, Silva (2005) encontrou como resultado da caracterização de carvão ativado de coco, área superficial BET de  $739,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Stähelin (2015), também obteve valor próximo na caracterização textural da área superficial BET, apresentando um valor de  $758,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para o carvão ativado de casca de coco.

Sabendo que a maior distância intratômica do paracetamol é de  $0,92 \text{ nm}$  e do ácido acetilsalicílico é de  $1,0 \text{ nm}$ , e ainda, levando em consideração os diâmetros médios dos adsorventes, pode-se afirmar que as fibras de carbono e os carvões ativados são apropriados, em relação ao tamanho dos poros, para a remoção dos fármacos estudados,

### **5.1.2. Ponto de carga zero**

O ponto de carga zero dos adsorventes foi determinado com a finalidade de se conhecer a densidade de cargas na superfície dos adsorventes. A partir dos dados experimentais um gráfico de pH inicial versus pH final foi construído, possibilitando a interpretação, em que  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é encontrado no intervalo em que os pHs se mantêm constante. Como pode ser observado nas Figuras de 19 a 22.

Figura 19: Ponto de carga zero da FCA1.

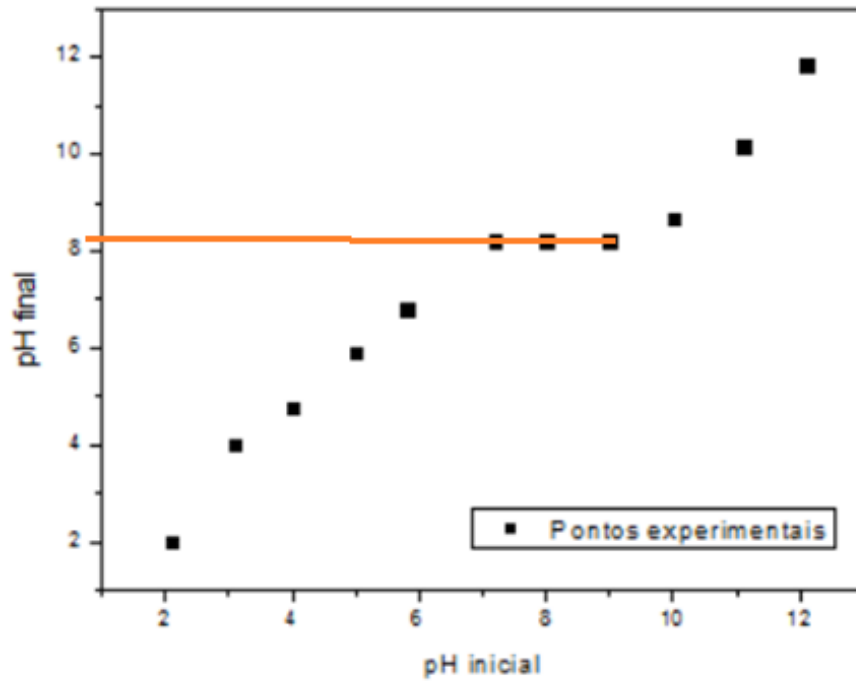


Figura 20: Ponto de carga zero da FCA2.

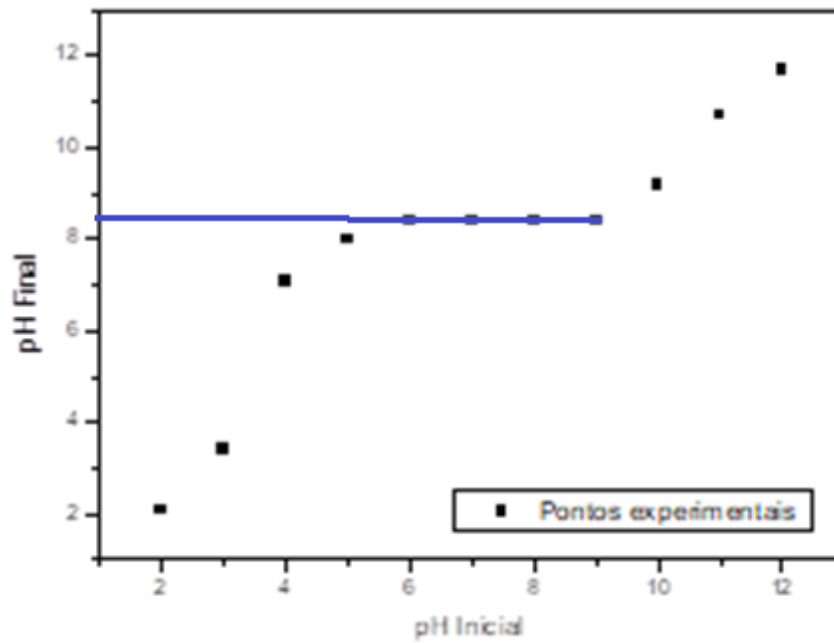


Figura 21: Ponto de carga zero do CAC.

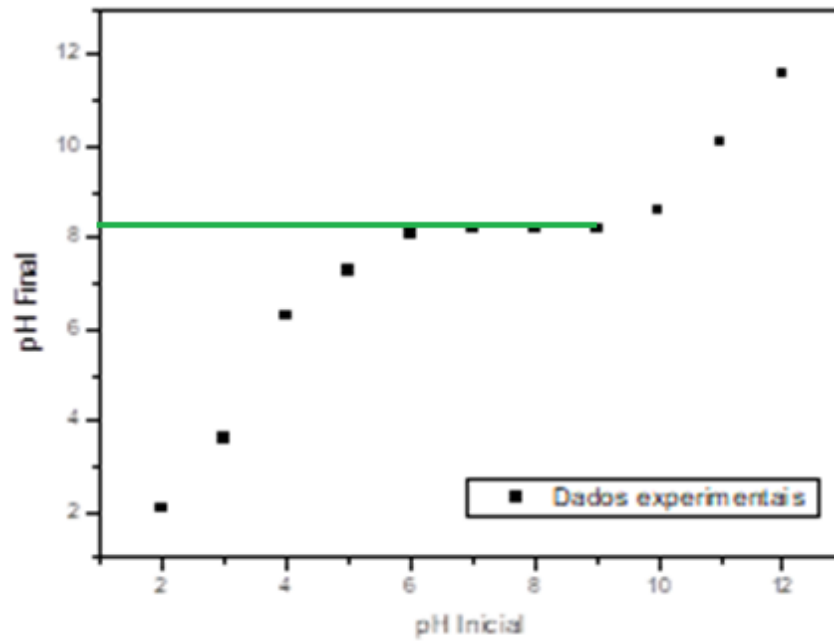
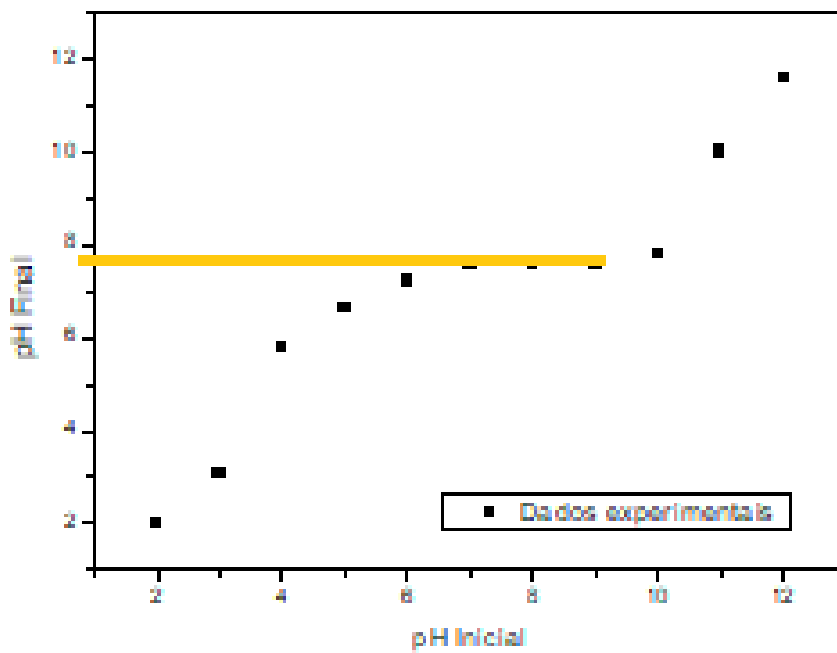


Figura 22: Ponto de carga zero do CAP.



É possível inferir, a partir dos resultados obtidos, que o valor de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  da fibra FCA1 é de 8,2 enquanto que os demais foram: FCA2 8,4, CAC 8,2, CAP

7,6. Portanto, todos os adsorventes utilizados no presente trabalho apresentam caráter básico. Outros autores também relataram a basicidade da superfície de fibras de carbono ativada e carvões ativados (Mestre et al., 2017; Xing et al., 2014; Marques et al., 2017).

Dessa forma, para os valores de pH da solução maiores do que 8,2 para FCA1, 8,4 para FCA2, 8,2 para CAC e 7,6 para CAP, assume-se que a adsorção de espécies químicas positivas seja favorecida em razão da superfície estar carregada negativamente. Já em valores de pH menores do que o  $pH_{PCZ}$ , a adsorção será preferencialmente de espécies negativas. Isso porque o potencial de carga da superfície dos adsorventes, podem se alterar devido à dissociação dos grupos funcionais, na presença de íons  $H^+$  e  $OH^-$ .

Todos os adsorventes utilizados neste estudo, possuem superfície com caráter levemente básico, com valores de  $pH_{PCZ}$  próximos (variando de 7,6-8,4). Dessa forma, pode-se considerar interações eletrostáticas semelhantes entre as cargas da superfície do adsorvente e do fármaco. Essas interações deverão ocorrer pela atração dos grupos aniônicos dos fármacos, em relação a carga superficial positiva dos adsorventes, que favorecerá o processo de adsorção nos pHs inferiores ao valor do  $pH_{PCZ}$ .

### **5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS**

As micrografias obtidas para as fibras FCA1 e FCA2 podem ser vistas nas Figuras 23 a 26. Nota-se que as FCAs apresentam uma superfície na forma de fios, com aparências lisas, não sendo observadas rupturas ou rugosidades nas microscopias de menor ampliação. Com a ampliação maior de 10000X (Figuras 26), pode-se perceber que existe rugosidade na superfície dos fios da fibra, com poros aparentemente bem distribuídos por toda superfície.



Figura 23: Micrografias obtidas por MEV de magnitude de 1000X para a FCA1.

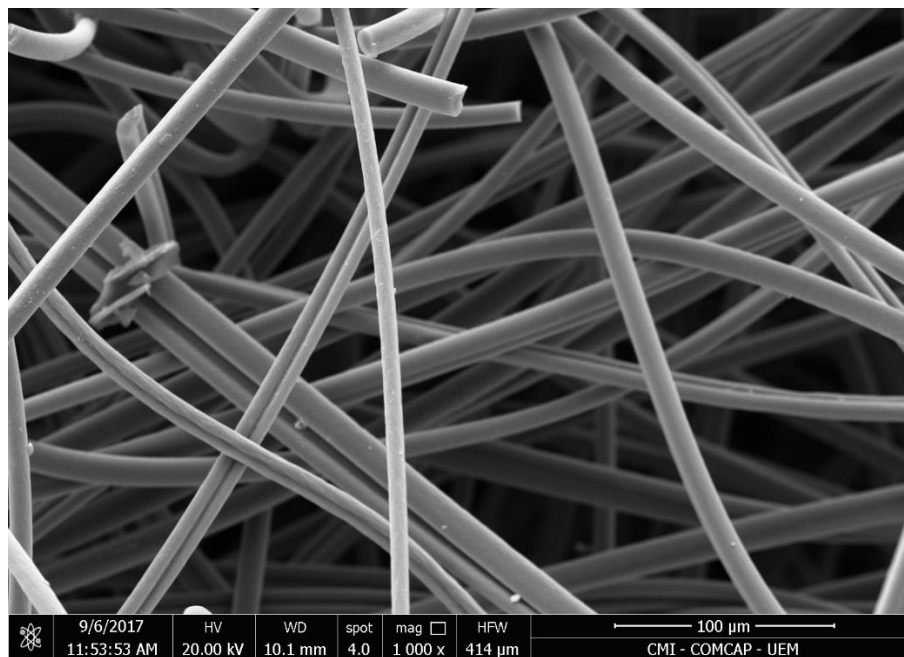


Figura 24: Micrografias obtidas por MEV de magnitude de 1000X para a FCA1.

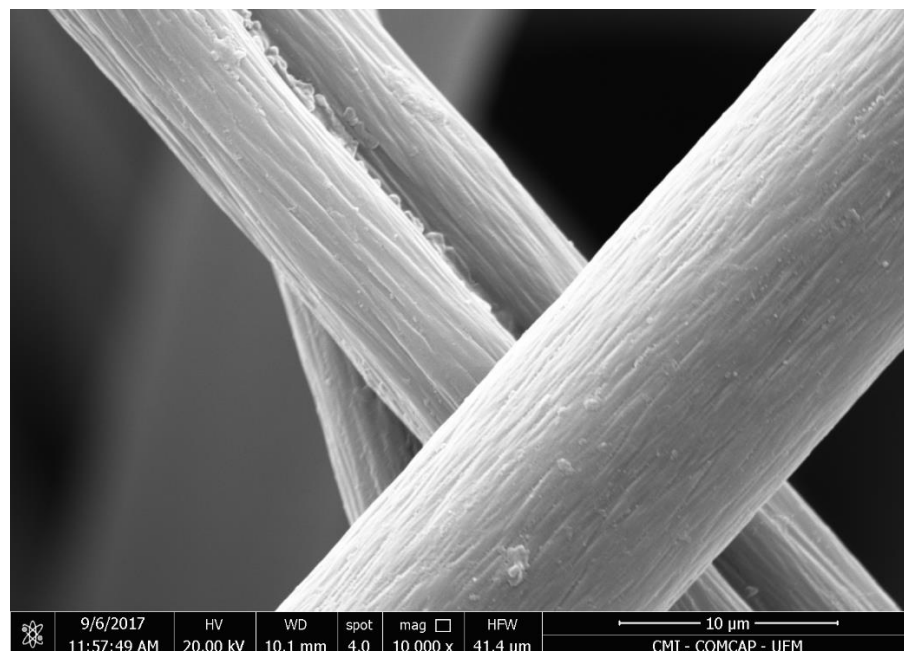


Figura 25: Micrografias obtidas por MEV de magnitude de 1000X para a FCA2.

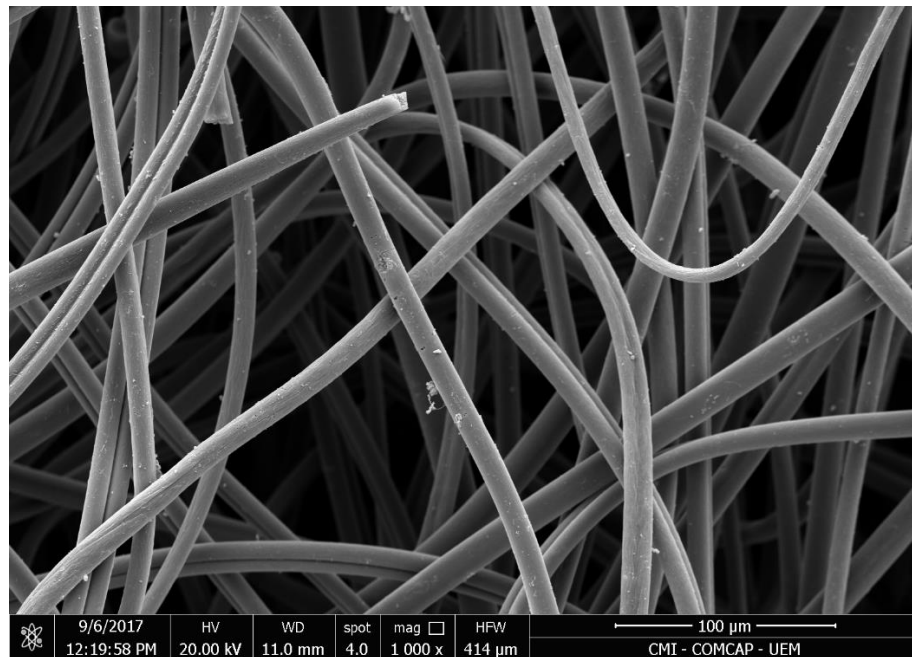
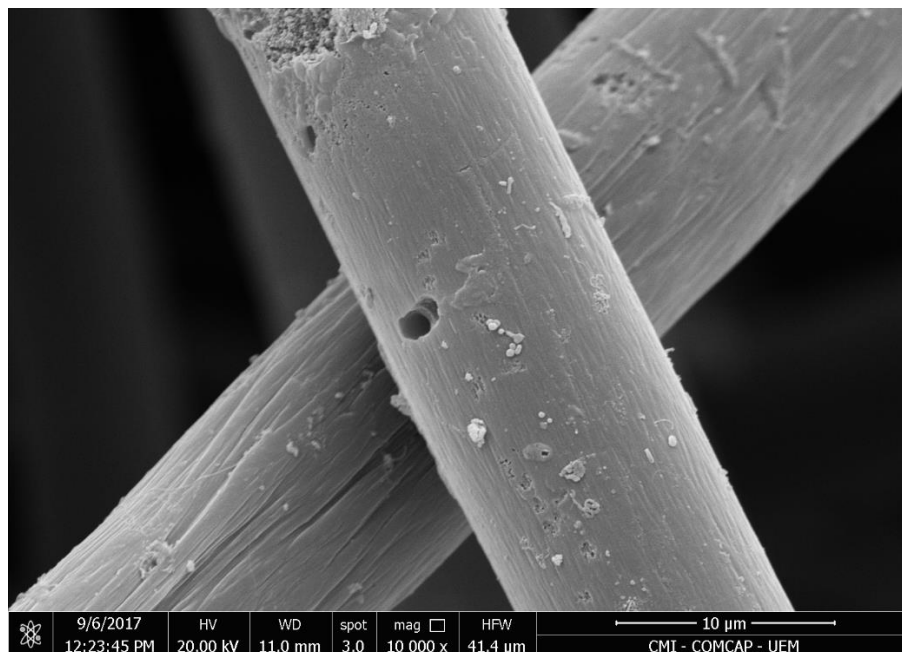


Figura 26: Micrografias obtidas por MEV de magnitude de 10000X para a FCA2.



Analisando comparativamente as imagens de microscopia eletrônica de varredura de FAC1 e FCA2, com ampliação de 10000x apresentadas nas Figuras 25 e 26, nota-se uma morfologia semelhante, entretanto percebe-se que

a fibra FCA2 apresenta superfície com fendas maiores, aparentemente mais rugosa. Vale ressaltar que a fibra FCA2 sofreu ativação com vapor de água seguida de ativação com dióxido de carbono, o que teria causado essa diferença. Na Figura 26, nota-se a presença de alguns macroporos., o que não se nota na Figura 24. Micrografias similares foram apresentadas nos trabalhos de Marques et al. 2017 e Marcuzzo et al. (2016), para fibras de carbono ativadas a partir de PAN têxtil, nas quais observa-se a estrutura típica de fios, e os filamentos de fibras apresentam rugosidade bem distribuída, características bem-vindas, para o uso como adsorvente.

As micrografias obtidas para os carvões ativados CAP e CAC são apresentadas nas Figuras 27 e 28.

Figura 27: Micrografias obtida por MEV de magnitude de 10000X para os carvões CAC.

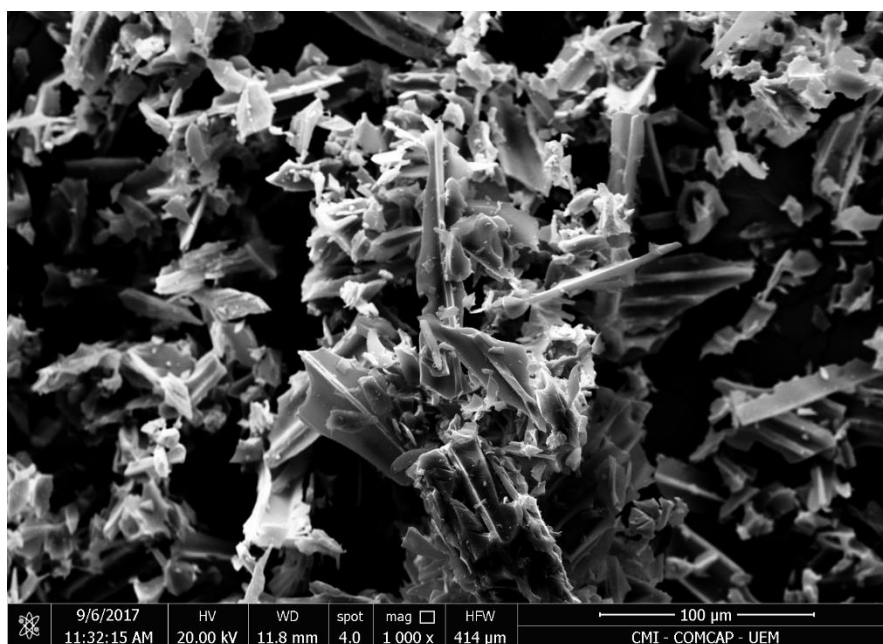
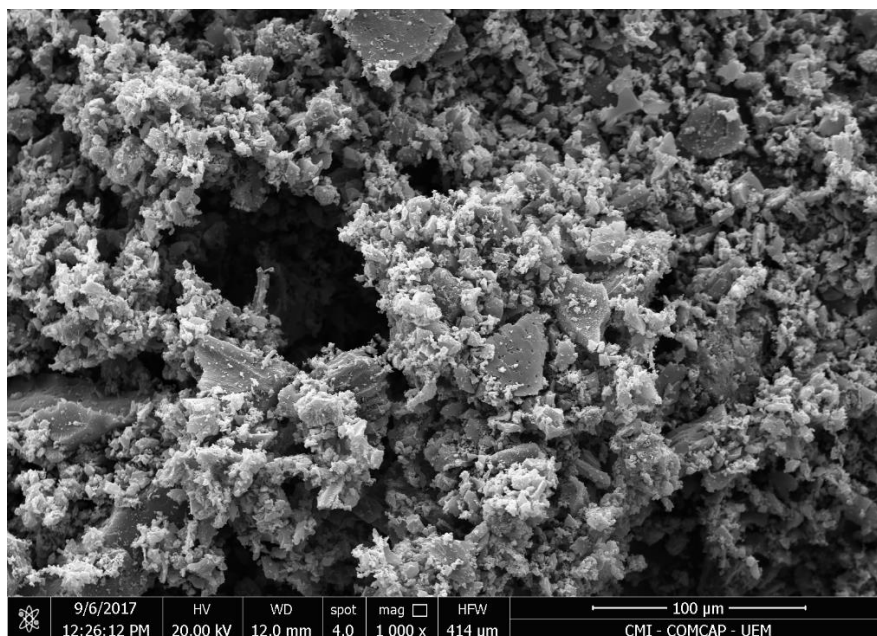


Figura 28: Micrografias obtida por MEV de magnitude de 10000X para os carvões CAP.



É possível notar na Figura 27, que a superfície do carvão ativado de coco apresenta uma distribuição de poros não uniforme, com poros assimétricos, variando em forma e tamanho. Aparece ser altamente porosa e rugosa, o que pode favorecer o processo de adsorção, com uma área superficial específica elevada.

Outros autores como Stahein (2015), e Moraes (2014), observaram características similares quanto à superfície de carvão ativado oriundo de coco, tais como grãos irregulares (escamosos) e repletos de poros.

Pela Figura 28 nota-se que o carvão CAP, apresenta superfície heterogênea, com aglomerados, nos quais as partículas possuem formas e tamanhos diferentes. Aparece possuir alta densidade de poros, característica vantajosa para o uso como adsorvente.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados das análises dos adsorventes FCA1, FCA2, CAC e CAP, por meio do espectro de energia dispersiva (EDS).

Tabela 4: Análise elementar das fibras e carvões ativados FCA1, FCA2, CAC e CAP.

Amostra	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Enxofre (%)	Nitrogênio (%)
FCA1	94,0	5,8	0,2	0
FCA2	95,0	5,0	0	0
CAC	93,2	6,8	0	0
CAP	87,4	12,6	0	0

Nota-se a partir dos espectros de EDS das fibras e carvões, apresentados nas Figuras do anexo, os elementos químicos presentes nas amostras e a distribuição desses elementos. Percebe-se que em todos os adsorventes analisados os elementos químicos presentes em maior distribuição são o C (carbono) e O (oxigênio), o que confirma que os adsorventes são predominantemente materiais carbonosos. Um pico muito pequeno de enxofre foi notado apenas na amostra de FCA1, tal fato pode ser, desconsiderado.

Por meio da quantificação de elementos realizada pelo EDS, é possível observar que a amostra de CAP possui uma porcentagem de oxigênio maior, se comparada com os outros adsorventes (12,6%), tal fato pode estar relacionado principalmente com a maior quantidade de grupos funcionais com oxigênio na superfície desse adsorvente, que pode favorecer o processo de adsorção.

#### 5.1.4 Método de Boehm

A metodologia de Boehm, foi utilizada para investigar os grupos funcionais da superfície dos adsorventes FCA1, FCA2, CAC e CAP. A Tabela 5 apresenta os grupos funcionais encontrados na superfície dos adsorventes. As propriedades ácidas são devidas principalmente aos grupos ácidos carboxílicos, fenólicos e lacônicos encontrados na superfície do adsorvente.

Tabela 5: Grupos funcionais encontrados pelo método de BOEHM.

<b>Concentrações (mmol/g)</b>	<b>Adsorventes</b>			
	<b>FCA1</b>	<b>FCA2</b>	<b>CAC</b>	<b>CAP</b>
<b>Carboxílicos</b>	0,43	0,33	0,46	0,60
<b>Fenólicos</b>	0	0	0	0,05
<b>Lacônicos</b>	0	0	0	0
<b>Básicos</b>	1,89	1,93	1,93	1,91

É possível observar a partir da Tabela 5, que a quantidade de grupos funcionais básicos é superior em todos os adsorventes analisados, se comparado com os grupos funcionais ácidos, o que evidencia a característica básica da superfície dos adsorventes.

A quantidade de grupos básicos é semelhante para os quatro adsorventes, porém os grupos ácidos, em especial os grupos carboxílicos, são encontrados em maior quantidade no carvão CAP, o que explica o menor caráter básico do adsorvente CAP, com  $pH_{PCZ}$  de 7,6.

A maior quantidade de grupos ácidos encontrados no carvão CAP, pode ser relacionado à maior concentração de grupos ácidos carboxílicos e menor decomposição de oxigênio, verificada a partir do EDS, em comparação com os demais materiais adsorventes.

As concentrações de grupos funcionais encontrados na superfície do adsorvente dependem principalmente do material precursor e do tipo de ativação realizada, um aumento dos grupos básicos da superfície ocorre com o aumento da temperatura de ativação, pois as funções que contêm oxigênio são decompostas em 800-1000 °C, como observado por Godino-Salido et al. (2014) e BORGES et al. (2016).

Neste contexto, a maior quantidade de grupos básicos para ambas as fibras FCA1 e FCA2 já era esperado, uma vez que a temperatura de ativação utilizada na fabricação das fibras é conhecida e igual a 1000 °C, temperatura na qual ocorre decomposição de oxigênio.

### 5.1.5 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os espectros detectados pela espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , são apresentados nas Figuras de 29 a 32. Pelos espectros obtidos, nota-se que a natureza das fibras e carvões são pouco complexos, com poucas bandas identificadas, se comparados com outros materiais.

Pode-se observar que os espectros mostram características semelhantes, com um conjunto de bandas na mesma faixa de comprimento de onda. Pelos espectros obtidos nota-se a banda entre 3650 e 3300  $\text{cm}^{-1}$  que indica a presença de estiramento de O-H, como observado por Silverstem *et al.* (2005). Ferreira (2005) afirma que esses grupos podem ser atribuídos ao ácido carboxílico, confirmado na titulação de Boehm.

A banda entre 1600 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  em geral pode estar relacionada com estiramentos característicos de grupos funcionais C=C da estrutura de anéis aromáticos, típico de materiais carbonosos, sendo que esses anéis aromáticos podem estar acoplados a estiramentos de grupos carbonila conjugados, como bem observaram Menaguilar (2016) e De Salles (2015). Devido ao caráter básico confirmado pelo  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  tais bandas podem ser atribuídas à presença de estiramento C=C de grupos pironas, que podem possuir papel importante como grupos básicos, como afirmaram Fuente *et al* (2003).

Figura 29: Espectro na região do no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para a fibra FCA1.

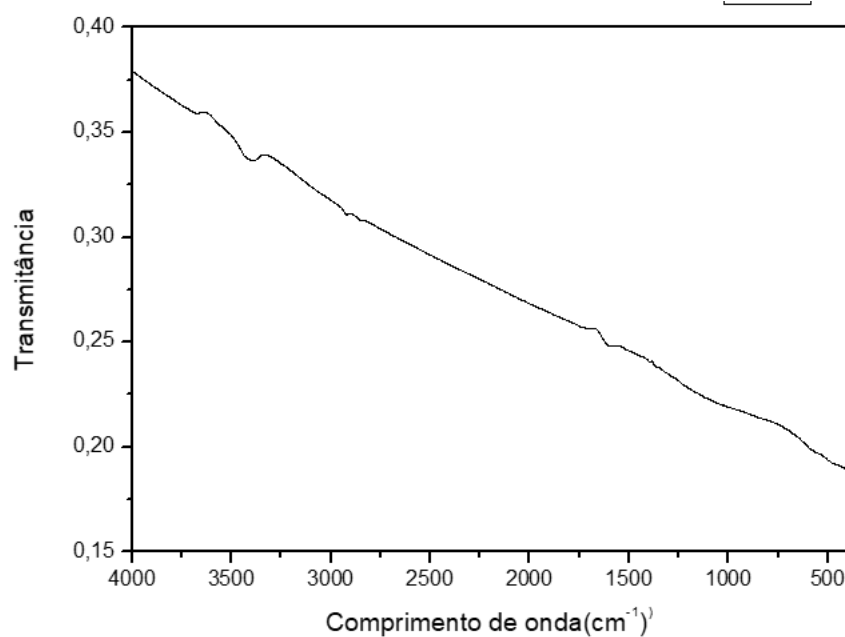
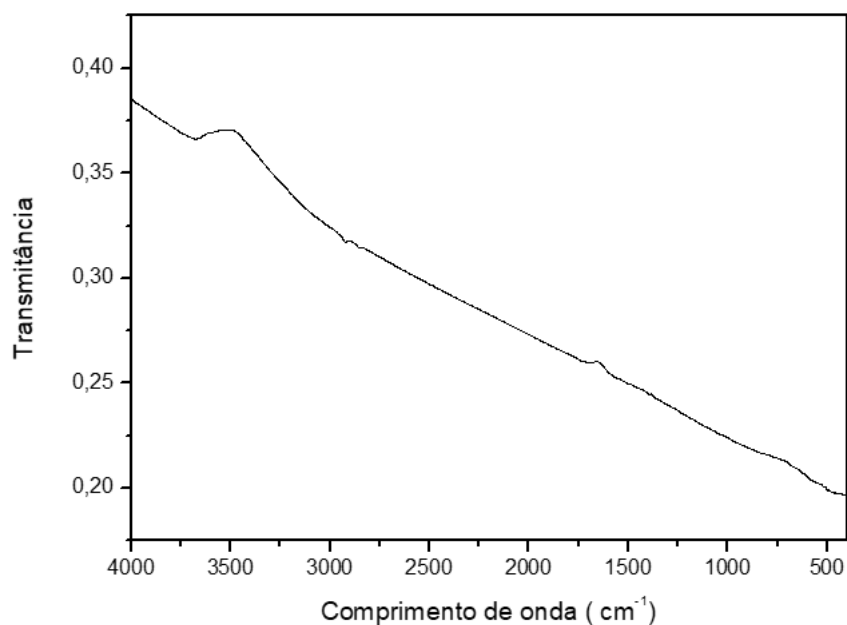


Figura 30: Espectro na região do no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para a fibra FCA2.



No espectro referente ao carvão CAC, observa-se uma banda centrada em 1750 cm<sup>-1</sup> característica da presença de grupos funcionais contendo



oxigênio, correspondendo a estiramentos de carbonila C=O, já observado por Mena Aguilar et al. (2016).

Picos são observados próximos 1200 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  que, de acordo com Li et al. (2013), podem indicar a presença de estiramentos de C-O que são característicos de vibrações de grupos éteres, fenóis e/ou atribuídos a presença de O-H de estruturas fenólicas.

Figura 31: Espectro na região do no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para o carvão CAC.

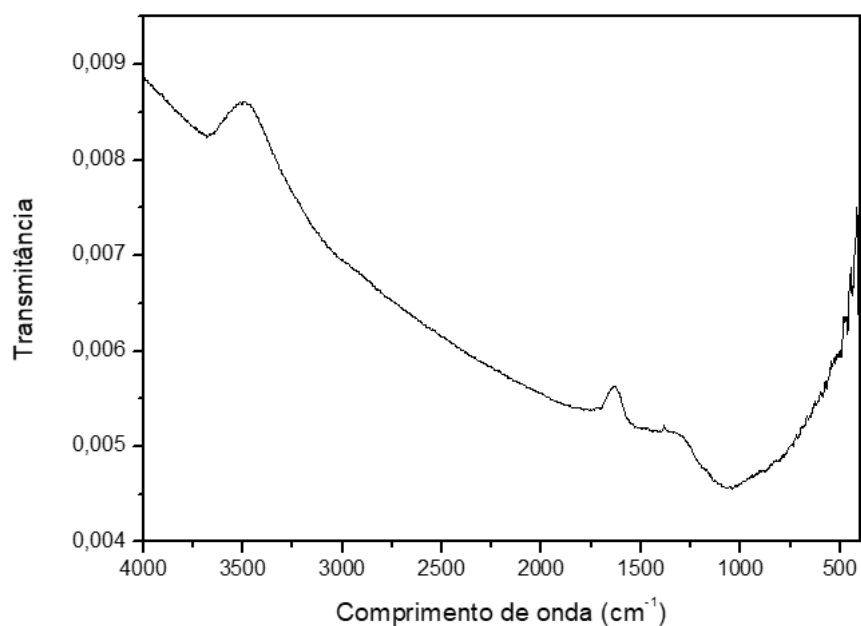
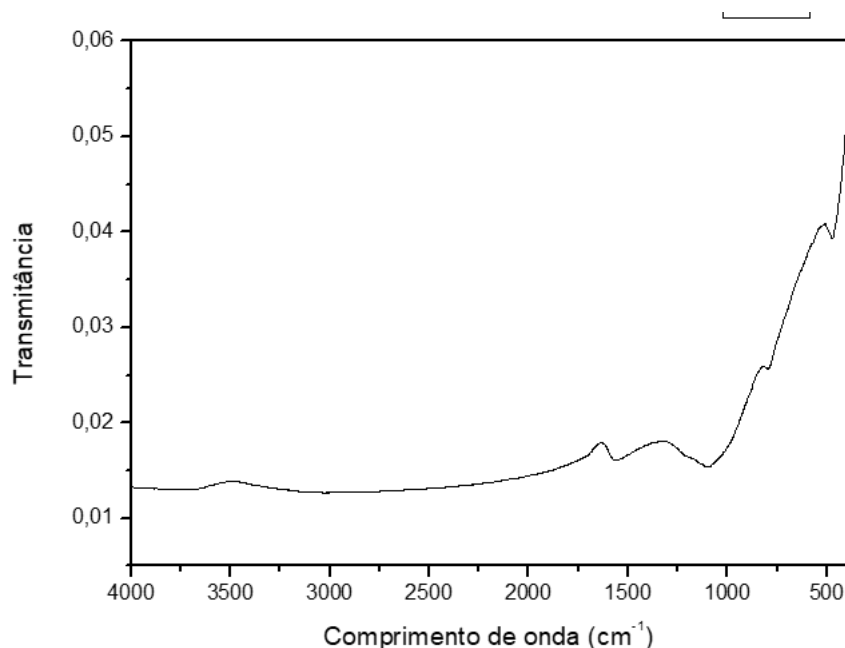


Figura 32: Espectro na região do no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para a fibra FCA1.



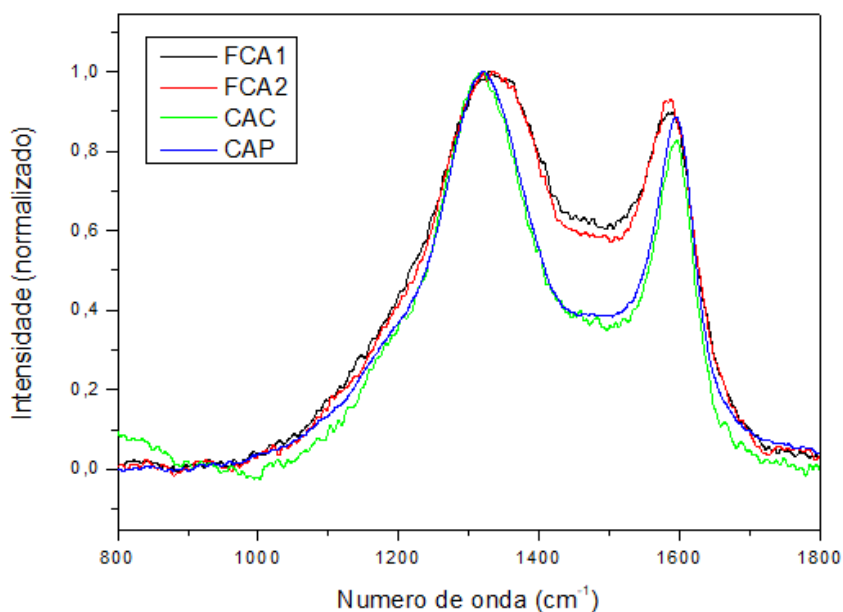
A Figura 31 apresenta o espectro FTIR do carvão CAP. A banda em aproximadamente  $800\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a vibração de estriamentos grupos-C-H, de anel aromático.

Os espectros FTIR obtidos para os adsorventes estudados, possuem bandas referentes a grupos funcionais que interagem bem com os fármacos AAS e PAR, e que podem colaborar com processo de adsorção, de acordo com os trabalhos de Lima (2016) e Ferreira (2015).

### 5.1.6 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das fibras FCA1 e FCA2 apresentaram perfis semelhantes. Ambas apresentam duas bandas largas em aproximadamente  $1320$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$  que estão nas regiões G e D características de materiais carbonosos. Os picos largos de acordo com Hong *et al* (2016) podem indicar estruturas amorfas com carbonos desorganizados.

Figura 33: Espectro Micro-Raman dos adsorventes.



Os espectros Raman dos carvões ativados CAP e CAC, mostram que estão presentes as bandas D (“desordem estrutural”) e a banda G, que são características de material carbono, a intensidade das bandas D, são altas indicando um alto grau de desorganização da estrutura. Assim como as fibras as bandas são largas, indicando materiais amorfos

## 5.2 Adsorção

Os estudos de adsorção foram realizados com a finalidade de identificar qual adsorvente entre FCA1, FCA2, CAC, CAP possui maiores capacidades de adsorção dos fármacos ácido acetilsalicílico e paracetamol. Nessa etapa do trabalho foram obtidos o tempo de equilíbrio e a identificação do melhor modelo cinético que representa os dados experimentais.

### Ácido acetilsalicílico

### Determinação do tempo de equilíbrio e efeito do pH da solução.

As Figuras de 34 a 37, mostram o comportamento da concentração do fármaco ácido acetilsalicílico, no que se refere ao tempo do processo de adsorção, em pH 7 e pH<sub>pcz</sub>. Tal etapa foi realizada a fim de determinar o tempo de contato necessário para que se atinja o equilíbrio da adsorção.

Figura 34: Tempo de equilíbrio do processo de adsorção do ácido acetilsalicílico para o FCA1.

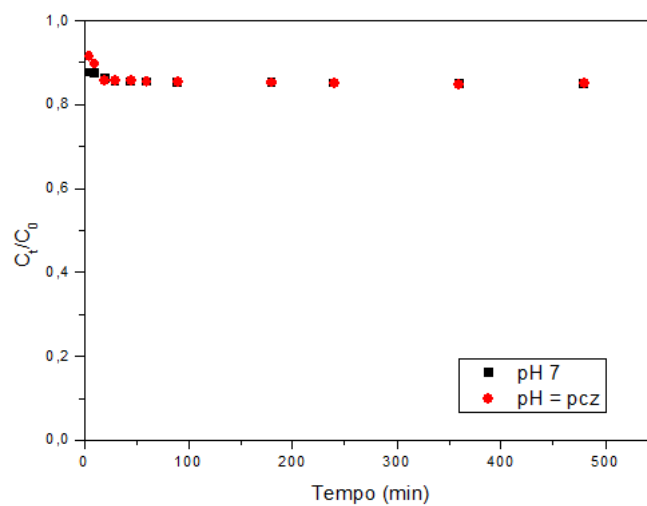


Figura 35: Tempo de equilíbrio do processo de adsorção do ácido acetilsalicílico para o FCA2.

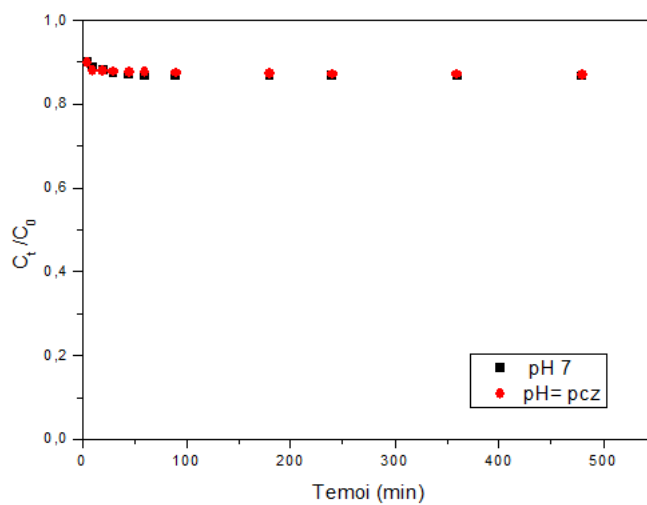


Figura 36: Tempo de equilíbrio do processo de adsorção do ácido acetilsalicílico para o CAC.

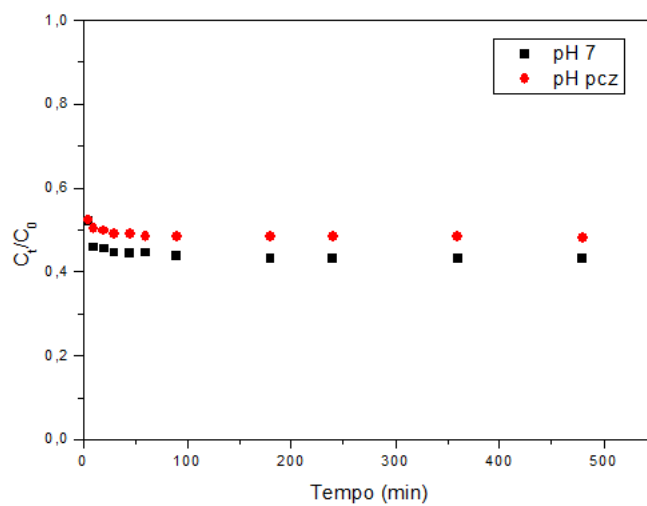
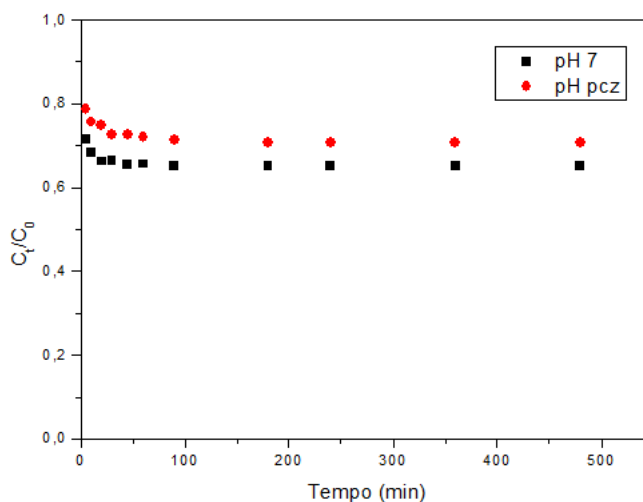
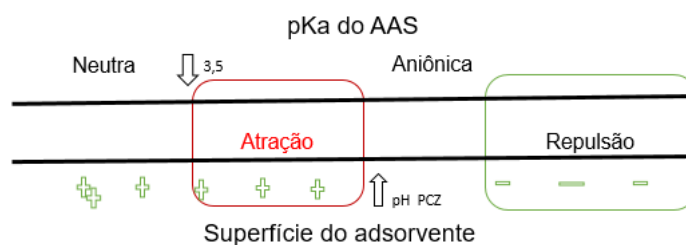


Figura 37: Tempo de equilíbrio do processo de adsorção do ácido acetilsalicílico para o CAP.



Em geral para fármacos ácidos, o aumento do pH da solução prejudica a remoção por adsorção. Este é o caso do AAS. O ácido possui características ácidas com um pKa de 3,5. Desta forma, em soluções com pH acima de 3,5, a molécula de AAS se encontra dissociada, apresentando cargas negativas. Para soluções com  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$  a superfície do adsorvente apresenta-se carregada positivamente, e no caso de  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ , a superfície do adsorvente apresenta-se carregada negativamente. Como representado na Figura 38.

Figura 38: Modelo esquemático da relação da molécula de AAS e a superfície do adsorvente.



Neste contexto, para o pH 7 há uma atração eletrostática entre a molécula de AAS e superfície do adsorvente, uma vez que o pH da solução  $\text{pH} > \text{pKa}$  do

ASS, fazendo com que a molécula se apresente na forma aniônica e superfície do adsorvente estará carregado positivamente, pois  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ . Porém no caso de  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pcz}}$  a superfície do adsorvente estará neutra assim não haverá atração nem repulsão entre a molécula de ASS e superfície do adsorvente, o que sugere a singela diminuição da quantidade adsorvida em valores de pH mais básicos.

Assim o decréscimo na capacidade adsortiva do adsorvente, ocorre devido a ionização dos grupos funcionais do fármaco e dissociação de grupos funcionais presentes da superfície do adsorvente. De fato, a molécula de AAS possui um anel aromático, que está envolvido na formação de complexos, sendo eles doadores ou receptores de elétrons, com a superfície do adsorvente (RAKIC et al., 2015).

Resultados semelhantes foram encontrados por Wong et al. (2017), que estudaram a adsorção de aspirina em carvões ativados preparados de folhas de chá usadas (STL-AC). Ao avaliarem o efeito do pH na capacidade de adsorção do AAS, perceberam que o aumento o pH diminuía a capacidade adsortiva do fármaco. Além disso, a diminuição da adsorção em soluções básicas é consequência da competição entre o hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) e os anions da aspirina.

Outros estudos também notaram a tendência de diminuição da adsorção de AAS com o aumento do pH. Mphallele, Onyango e Mhlanga (2015), estudaram a adsorção de aspirina em nano compósitos de Fe/N-CNT/ $\beta$ -ciclodextrina. Os autores notaram que aumentando do pH da solução de aspirina, houve uma diminuição na adsorção e sugerem que houve competição entre o  $\text{OH}^-$  (em pH elevado) e o AAS para os sítios de adsorção carregados positivamente, o que concorda com Wong et al. (2017)

Nota-se pelas Figuras 34 a 37 que a adsorção de ácido acetilsalicílico é mais rápida nos 60 minutos iniciais do processo, sugerindo boa afinidade adsorvente-adsorvato. A partir desse tempo a adsorção fica mais lenta, entrando em equilíbrio no tempo de aproximadamente 120 minutos., para os quatro adsorventes estudados. O fato da etapa inicial de adsorção ocorrer de forma mais rápida, pode ser explicado com relação os sítios ativos. Na etapa inicial da adsorção há uma grande quantidade de sítios ativos disponíveis nesse período,

que diminui com o decorrer do processo de adsorção. (MESTRE et a., 2007; COUTO Jr, 2014).

Nas Figuras de 39 a 46 são os ajustes dos modelos cinéticos para a adsorção de AAS nas fibras FCA1 e FCA2 e para os carvões ativados CAC e CAP.

Figura 39: Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em FCA1, em pH 7.

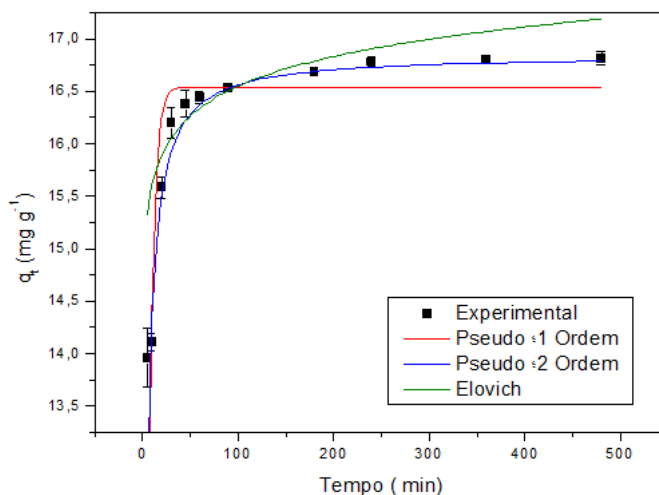


Figura 40: Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em FCA2, em pH 7.

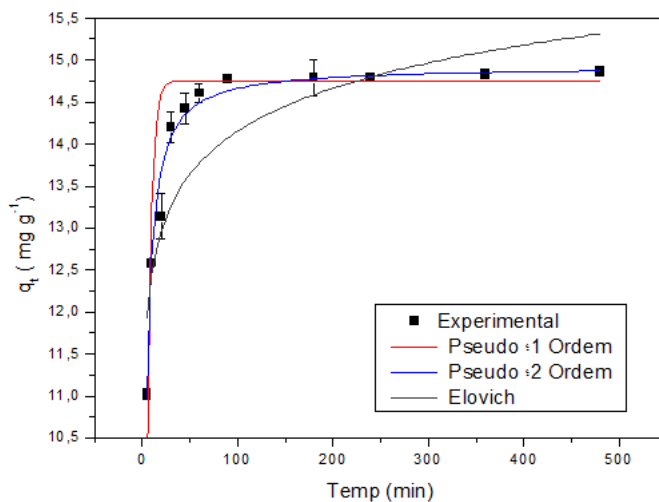




Figura 41: Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em CAC, em pH 7.

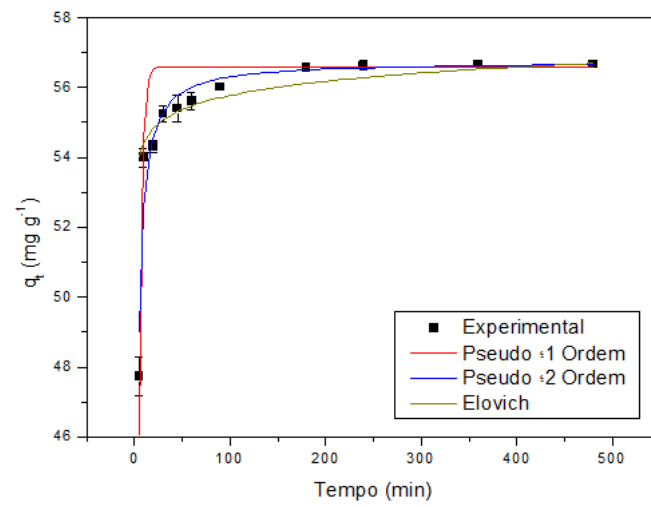


Figura 42: Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em CAP, em pH 7.

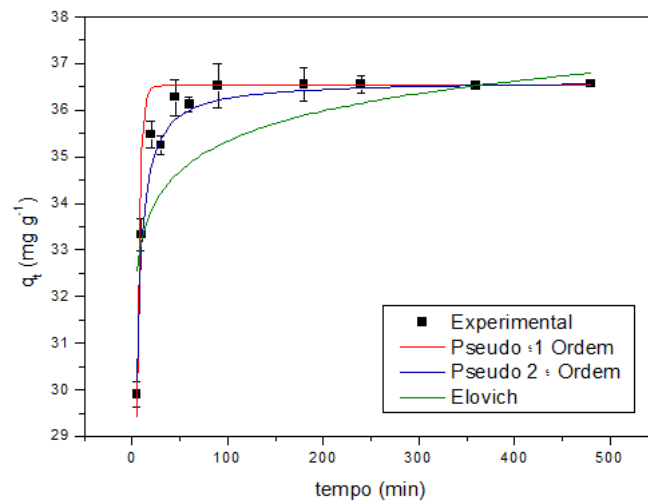


Figura 43: Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em FCA1, em pHpcz.

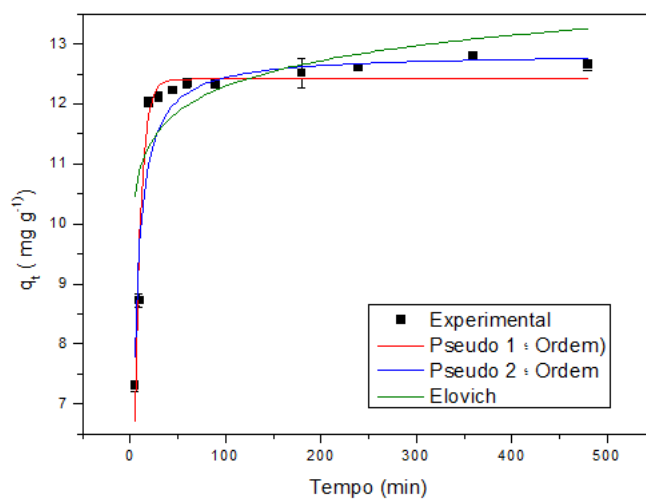


Figura 44: Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em FCA2 em pHpcz.

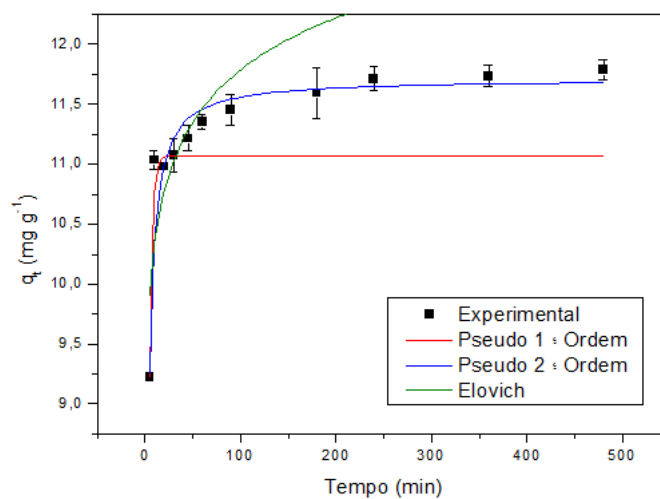


Figura 45: Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em CAC , em pHpcz.

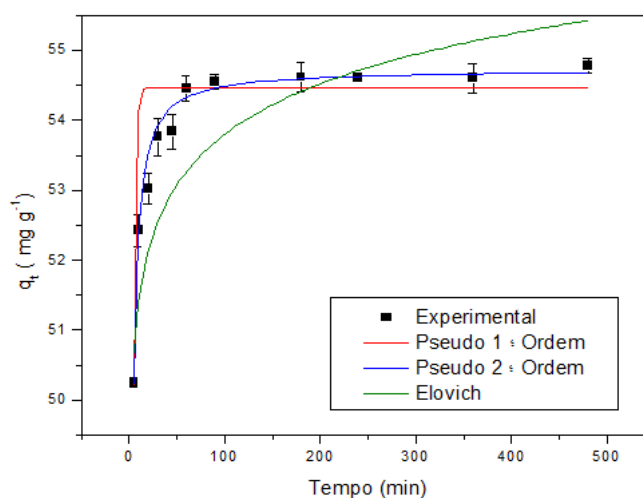
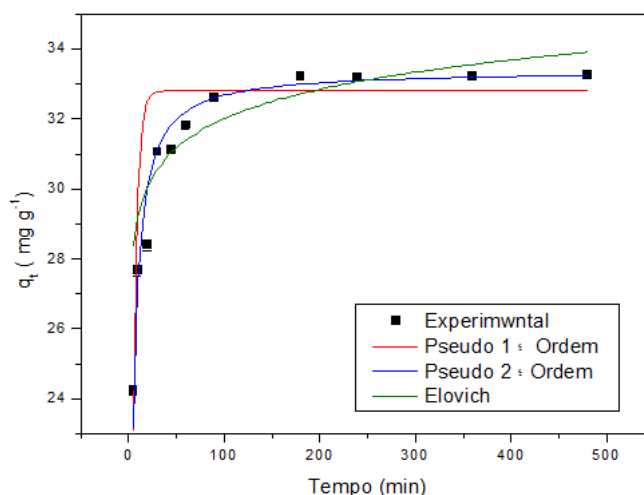


Figura 46: Cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico em CAP, em pHpcz.



Em todos os ensaios cinéticos observou-se que não houve remoção total do fármaco AAS. Nota-se quantidades removidas diferentes para cada adsorvente, com as maiores remoções alcançadas pelos carvões ativados de coco CAC e pinos CAP, respectivamente.

Por meio dos dados listados na Tabela 6, e das Figuras é possível notar de forma clara que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, se ajusta melhor aos dados experimentais, uma vez que detém os maiores valores de coeficiente de correlação e menores desvios, tornando a melhor correlação para todos os ensaios, em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem e Elovich.

Tabela 6: Parâmetros da cinética de adsorção de ácido acetilsalicílico para os adsorventes FCA1, FCA2, CAC e CAP em pH7 e pH<sub>pcz</sub>.

Adsor	Pseudo 1 <sup>o</sup> Ordem			Pseudo 2 <sup>o</sup> Ordem			Elovich		
	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	A (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	B (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>pH 7</b>									
FCA1	15,53089± 0,0334	0,2039± 0,002101	0,692	16,85013± 0,02786	2739,98± 201,40023	0,956	1,679.10 <sup>6</sup>	2,4151	0,53
FCA2	14,7652± 0,011589	0,22842± 0,01593	0,89	14,9282± 0,02265	1836,29235± 41,00726	0,996	1,4687.10 <sup>6</sup>	1,3499	0,872
CAC	56,0336± 0,0915	0,33562± 0,05124	0,454	56,74874± 0,038	231735,2± 23331,18	0,919	1,34510 <sup>39</sup>	1,70762	0,677
CAP	36,5250 ± 0,01774	0,3278 ± 0,02273	0,871	36,6354± 0,0084	46202,79± 2231,158	0,983	3,01.10 <sup>14</sup>	10760	0,576
<b>pH<sub>pcz</sub></b>									
FCA1	12,417 ± 0,08452	0,159 ± 0,02241	0,88	12,8482 ± 0,08746	652,94571 ± 252,433	0,901	1,95E7	1,632137	0,47
FCA2	11,07151 ±0,0908	0,3532 ± 0,0129	0,918	11,711 ± 0,1334	1215,649 ± 220,28106	0,972	904380,7	1,58416	0,64
CAC	54,47633± 0,15436	0,51055± 0,01434	0,949	54,7314 ± 0,04599	367270 ± 7387,33	0,996	3,22.10 <sup>20</sup>	0,9621	0,898
CAP	32,80 ± 0,27479	0,243 ± 0,0451	0,58	33,4 ± 0,011846	16867 ± 1555,57	0,945	3,667	0,8258	0,71

O que permite propor que as interações entre os adsorventes e o fármaco no processo global de adsorção é químico, uma vez que o modelo de pseudo-segunda ordem, é baseado na suposição na qual a etapa limitante do processo de adsorção é a quimissorção, envolvendo o compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e a superfície do adsorvato (HO e MCCABBE 1999).

Outros trabalhos também concordam com o ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem como representativo do processo de adsorção de AAS. Lima (2015), para a adsorção em carvões de casca de coco e de dendê, Mestre et al. (2014) que estudaram carvões de cortiça, Yong et al. (2017) que utilizaram carvões oriundos de folhas de chá são apenas alguns exemplos. Além destes, outros adsorventes levam também a resultados semelhantes. Assim, tal modelo também representa melhor os dados de adsorção de AAS em nanocompósitos de Fe/N-CNT (Mphallele, Onyango e Mhlanga, (2015).

Observa-se, nos dados apresentados na Tabela 6, as que a quantidade máxima de AAS removida ocorre em pH 7, exatamente devido à atração eletrostáticas entre a molécula de AAS, aniônica neste pH, e a superfície carregada positivamente das superfícies dos adsorventes.

Através do ensaio de adsorção, verificou-se que a amostra de adsorventes vegetais sintetizados a partir de coco e pinos apresentaram maiores capacidades absorptivas das moléculas de ácido acetilsalicílico, em comparação as fibras de carbono ativadas de PAN têxtil.

Com relação a área superficial, nota-se que assim como observado por outros autores, a quantidade adsorvida é diretamente proporcional ao volume de poros (FERREIRA, 2015; CABRTA et al., 2010; COUTO jr., 2014). De fato, o adsorvente CAC possui a maior área superficial e volume de poros e maior capacidade adsorptiva de AAS, assim como, o FCA2 possui a menor área superficial e volume de poros e menor capacidade de adsorver o AAS.

Assim, o processo de adsorção de ácido acetilsalicílico, pode estar relacionado ao processo de adsorção física, pelo volume de microporos. Entretanto, há o efeito significativo no processo de adsorção química, em que se nota presença de interações entre o fármaco AAS e os grupos funcionais do adsorvente. Como já mencionado anteriormente, em pH acima de 3,5 a molécula de AAS se encontra na forma aniônica, Lima (2015) associa tal fato a dissociação do grupo carboxílico resultando em carboxilato ( $\text{COO}^-$ ).

As principais interações entre a superfície do fármaco e os adsorventes ocorrem entre a carga parcialmente positiva do adsorvente com o carboxilato resultante do grupo carboxílico e as interações  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis aromáticos presentes na molécula de AAS e no adsorvente. A maior adsorção de AAS nos carvões ativados, pode estar relacionado com interações eletrostáticas adicionais que ocorrem devido a presença de grupos funcionais com C-Os visualizados nas FTIR apenas dos carvões. (Secção 5.1.5).

## Paracetamol

### Determinação do tempo de equilíbrio e efeito do pH da solução.

As Figuras de 47 a 50 representam o comportamento da concentração do fármaco paracetamol com relação ao tempo do processo de adsorção, para os adsorventes utilizados, em pH 7 e pH=pH<sub>pcz</sub>. Essa etapa foi realizada com o intuito de determinar o tempo de contato necessário para que se atinja o equilíbrio da adsorção.

Figura 47: Tempo de equilíbrio do processo de adsorção do paracetamol para o FCA1.

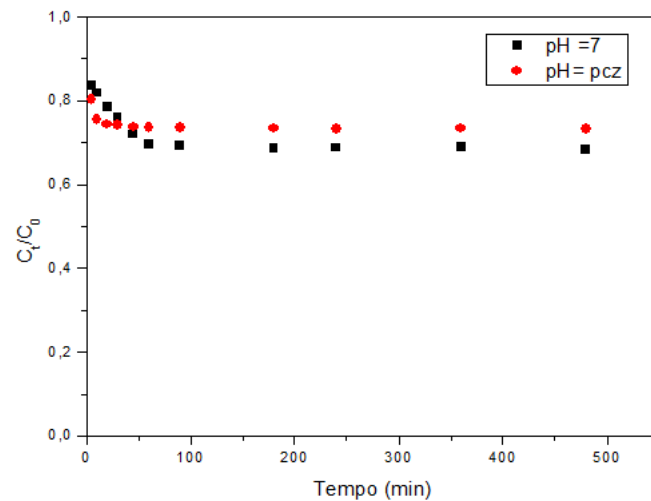


Figura 48: Tempo de equilíbrio do processo de adsorção do paracetamol para o FCA2.

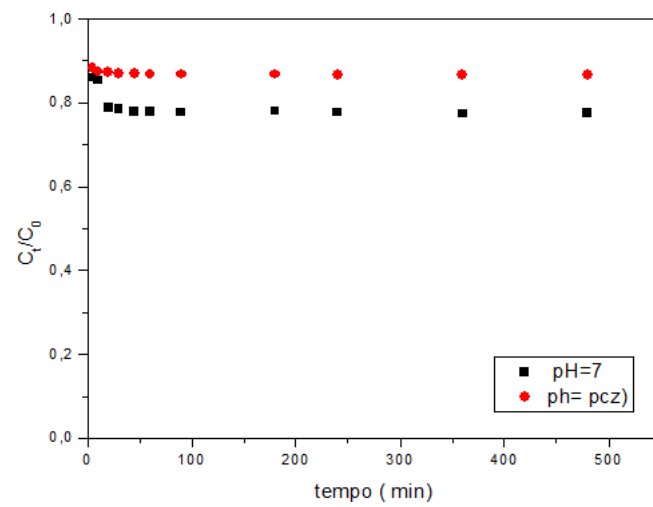


Figura 49: Tempo de equilíbrio do processo de adsorção do paracetamol para CAC.

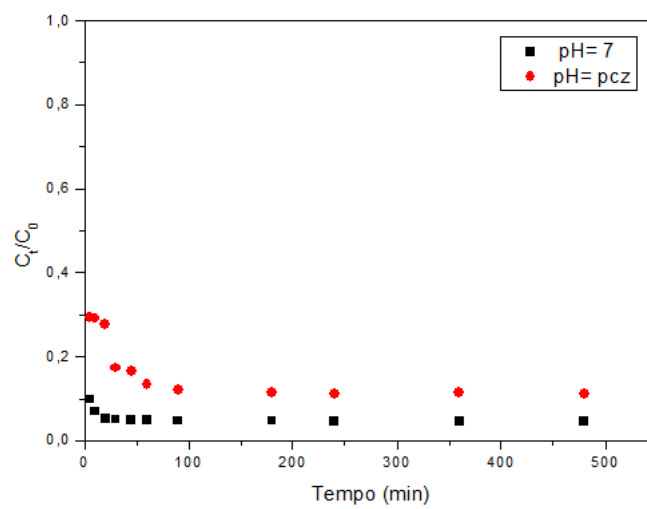
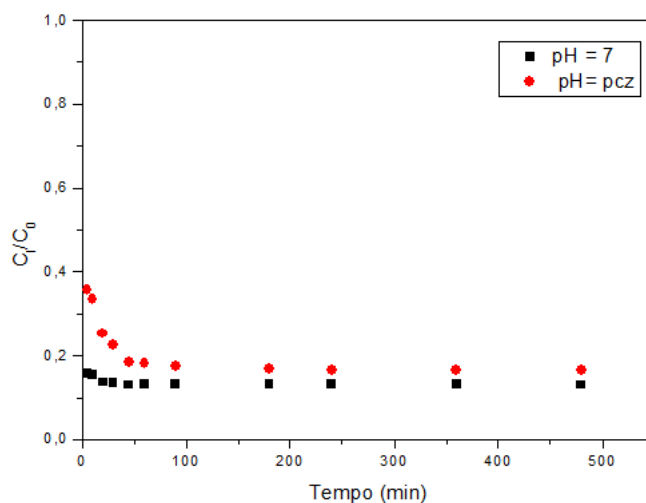


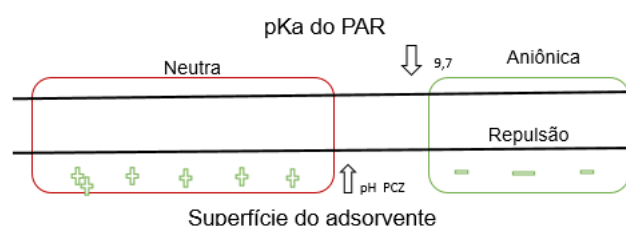
Figura 50: Tempo de equilíbrio do processo de adsorção do paracetamol para o CAP.



O pH é um dos parâmetros mais importantes para o processo de adsorção, uma vez que a variação do pH gera a variação do grau de ionização, e propriedades da superfície do adsorvente (YAGUB et al., 2014).

Observa-se na representação do processo de adsorção, que o aumento do pH de 7 para  $pH_{PCZ}$  diminui a eficiência de remoção de paracetamol para os quatro adsorventes analisados. A influência do pH inicial da solução reflete na forma que a molécula de paracetamol se apresenta e as interações de atração ou repulsão que podem ocorrer entre o paracetamol e a superfície do adsorvente. Como pode ser visto no esquema da Figura 51.

Figura 51: Modelo esquemático da relação da molécula de PAR e a superfície do adsorvente.





Como já relatado anteriormente, o paracetamol é um fármaco cujo pKa é 9,7. Ou seja, é uma molécula que na faixa de pH de 2,0 a 10,0 apresenta-se na forma neutra (FERREIRA, 2015), nesse sentido para soluções com pH acima do pKa, a molécula de paracetamol tende a assumir caráter negativo. Para soluções com  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$  a superfície do adsorvente apresenta-se carregada positivamente, e no caso de  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ , a superfície do adsorvente apresenta-se carregada negativamente. Dessa forma, com um pH alto haveria uma repulsão das cargas eletrostáticas, desfavorecendo a adsorção.

Então em pH 7, as superfícies dos adsorventes estão carregadas positivamente e as moléculas de paracetamol na forma neutra, não havendo assim repulsões. No caso  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pcz}}$  tanto a molécula de paracetamol quanto a superfície vão estar neutras, assim não ocorre repulsão.

Dutra et al. (2015), variaram o pH da solução em 2, 5 e 8, e obtiveram uma diminuição da remoção do paracetamol com aumento do pH. Os autores sugerem que tal fato ocorre pois em pH mais altos (básicos) há uma competição na adsorção entre o  $\text{OH}^-$  e as moléculas de PAR, assim como ocorre com a adsorção de AAS.

Através das figuras (47 a 50) nota-se que a adsorção de PAR assim como a de AAS, é mais rápida nos primeiros 60 minutos, a partir desse período a adsorção fica mais lenta, entrando em equilíbrio no tempo de aproximadamente 120 minutos. Isso acontece, como já mencionado, pela maior quantidade de sítios disponíveis no início da adsorção, que diminui com o decorrer do processo de adsorção (MESTRE et al., 2007; COUTO Jr, 2014).

### **Cinética de adsorção**

Nas Figuras de 52 a 59, são apresentados os gráficos de ajuste de modelo cinético, para as fibras FCA1 e FCA2 e para os carvões ativados CAC e CAP, para o fármaco paracetamol.

Figura 52: Cinética de adsorção de paracetamol em FCA1, em pH7.

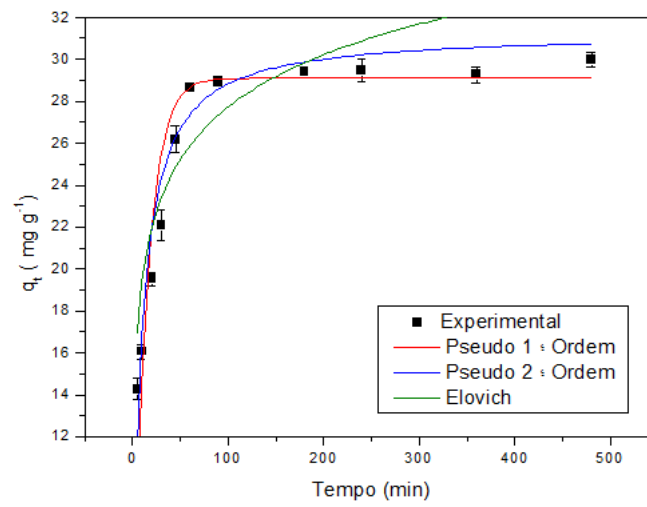


Figura 53: Cinética de adsorção de paracetamol em FCA2, em pH7.

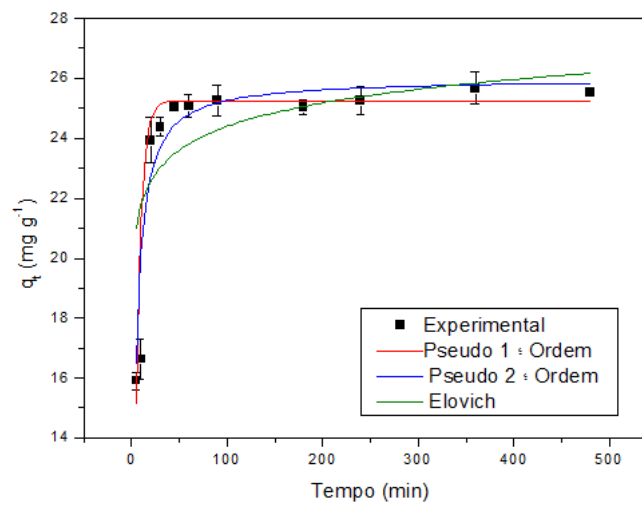


Figura 54: Cinética de adsorção de paracetamol em, em pH7.

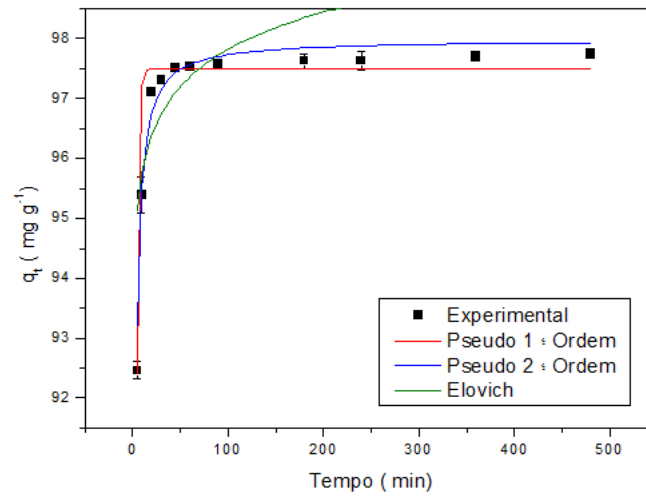


Figura 55: Cinética de adsorção de paracetamol em, em pH7.

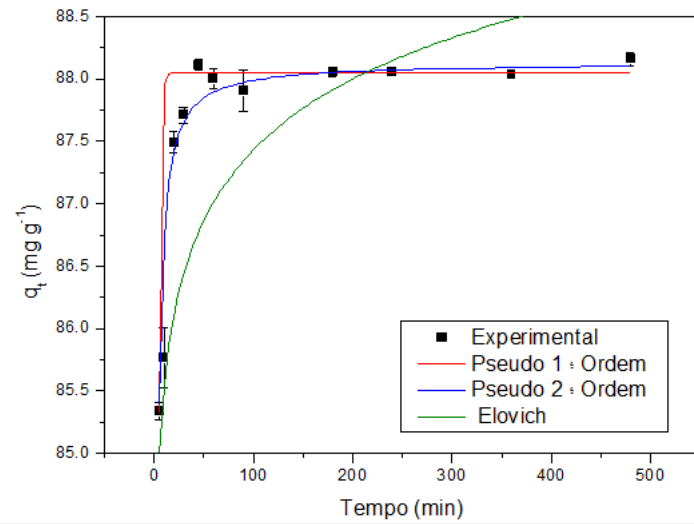


Figura 56: Cinética de adsorção do paracetamol em FCA1, em pHpcz.

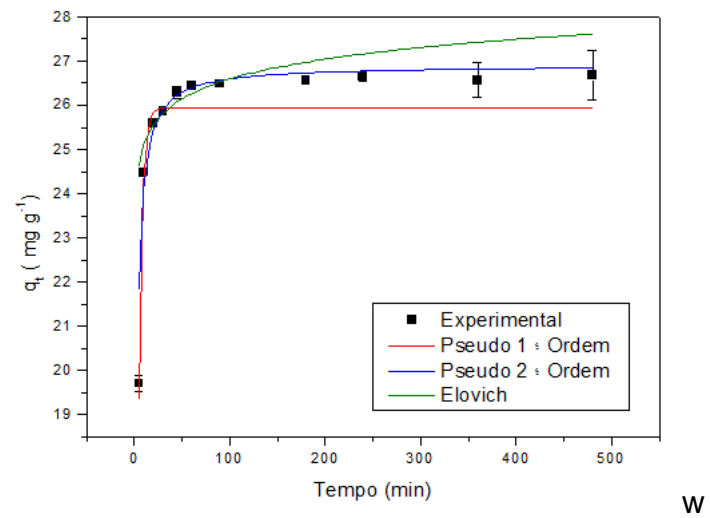


Figura 57: Cinética de adsorção do paracetamol em FCA2, em pHpcz.

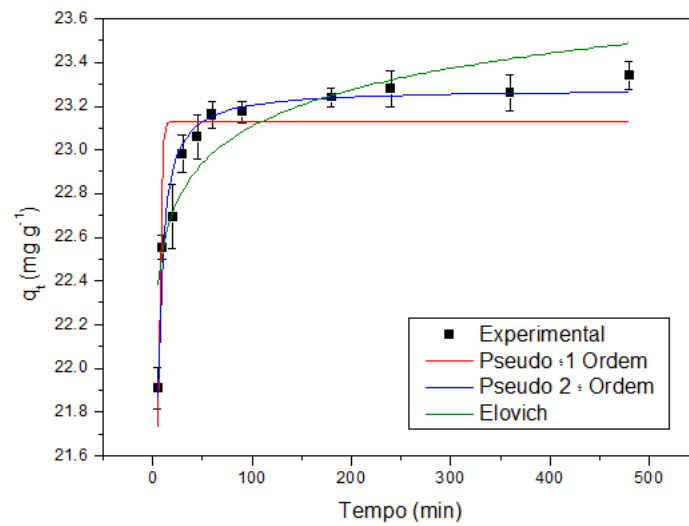


Figura 58: Cinética de adsorção do paracetamol em CAC., em pHpcz.

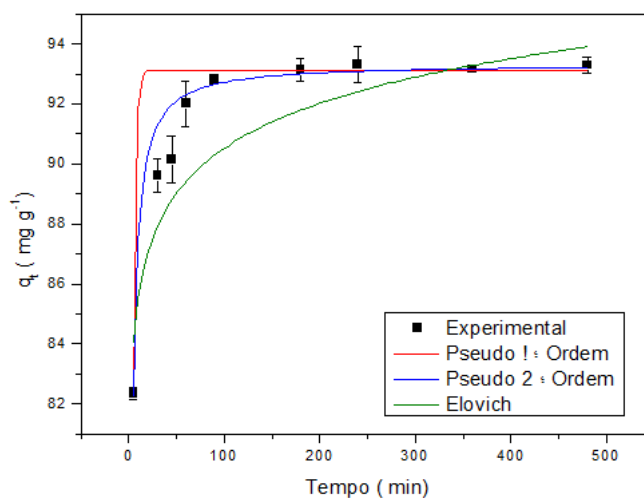
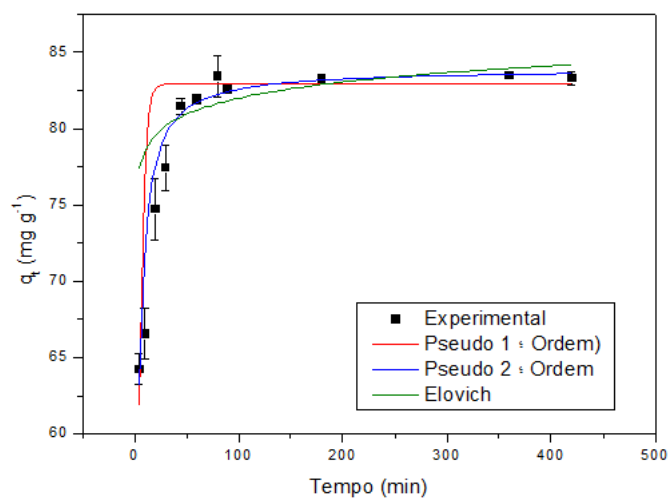


Figura 59: Cinética de adsorção do paracetamol em CAP, em pHpcz.



Em todos os ensaios cinéticos as maiores remoções de paracetamol, foram alcançadas pelos carvões ativados de coco CAC e pinos CAP, respectivamente.

Pelos dados apresentados na Tabela 7, é possível observar que a adsorção de paracetamol nos adsorventes FCA1, FCA2, CAC E CAP, foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Que apresenta valores superiores de coeficiente de determinação  $R^2$ , superior ao de pseudo-primeira

ordem e modelo de Elovich. Além de desvios menores. Sugerindo dessa forma que a quimissorção é predominante no processo de adsorção do PAR.

Tabela 7: Parâmetros da adsorção de paracetamol nos adsorventes FCA1, FCA2, CAC, CAP em pH7 e PHpcz.

Adsor	Pseudo 1º Ordem			Pseudo 2º Ordem			Elovich		
	Qe (mg g <sup>-1</sup> )	K1 (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Qe (mg g <sup>-1</sup> )	k2 (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	A (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	B (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
	<b>pH 7</b>								
FCA1	29,1094± 0,57154	0,0695± 0,00838	0,898	31,30325± 0,69189	3562,312± 406,919	0,925	79,366	0,27767	0,717
FCA2	25,2224± 0,19386	0,18891± 0,01548	0,932	25,97969± 0,24937	742,462 ±742,462	0,939	2,583.10 <sup>7</sup>	0,88347	0,410
CAC	97,4948± 0,06425	0,5906± 0,02146	0,895	97,98047± 0,0803	3,67. 10 <sup>6</sup> ± 364726,5	0,914	2,031.10 <sup>45</sup>	0,00277	
CAP	88,04691± 0,03536	0,6956± 0,02182	0,894	88,13	4,273. 10 <sup>6</sup> ± 305505,7	0,954	3,054.10 <sup>44</sup>	1,2265	
	<b>pH<sub>pcz</sub></b>								
FCA1	25,94103± 0,08429	0,27563± 0,02702	0,758	26,90367± 0,15	16804,3± 2007,480	0,874	3,994.10 <sup>15</sup>	1,5402	0,456
FCA2	23,12813± 0,07522	0,56151± 0,05066	0,555	23,27913± 0,017	39092,51422 ±1674,69488	0,983	1,097.10 <sup>40</sup>	4,13533	0,807
CAC	93,12938± 0,11526	0,43106± 0,01186	0,972	93,3484± 0,06078	1,210.10 <sup>6</sup> ± 40966,122	0,993	3,539.10 <sup>16</sup>	0,46333	0,845
CAP	82,94933± 0,29055	0,27437± 0,03539	0,719	83,93293± 0,142	362179,597± 2863,17125	0,958	3,55.10 <sup>21</sup>	0,24478	0,385

O melhor ajuste encontrado para o modelo de pseudo-segunda ordem para a adsorção de paracetamol, permite propor que a interação entre o paracetamol e os adsorventes no processo de adsorção global é químico, sugerindo que há troca ou partilha de elétrons entre o fármaco e os adsorventes (HO, 2006).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, também foi representativo para outros autores, que estudaram a adsorção de paracetamol. Galhetes et al. (2014), para o estudo da adsorção de paracetamol em adsorvente produzido a partir de resíduo de cinza. Ferreira et al. (2015), estudaram a adsorção de paracetamol em carvões ativados de dendê in natura e funcionalizados. Dutra et al. (2015), ao analisar a adsorção de paracetamol em carvão ativado. Chang et al. (2015), para a adsorção de fármacos em solução aquosa com carvão ativado, o padrão cinético do modelo de pseudo-segunda ordem obteve os melhores ajustes para o paracetamol, diclofenato e sulfametoxazol.

As maiores quantidades adsorvidas de paracetamol foram verificadas em pH 7, onde as cargas positivas da superfície do adsorvente atraem as moléculas PAR que estão na forma neutra.

Ferreira (2015), observou em seus estudos que a interação entre o paracetamol e os adsorventes ocorria principalmente no grupo C-O ( $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ ), nos estiramentos em  $1650\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo pirona, e a interações entre os anéis aromáticos presentes no fármaco e no adsorvente. A presença de anéis aromáticos na estrutura da molécula de paracetamol e a superfície do adsorvente podem possibilitar interações do tipo  $\pi-\pi$  (LIMA, 2015).

Assim, podemos associar a maior adsorção de paracetamol nos adsorventes CAC e CAP em relação as fibras, ao fato de possuírem a banda em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , referente ao grupo C-O (seção 5.1.5). De acordo com os resultados, assim como no trabalho de Ferreira (2015), as principais interações ocorrem entre o carbono do grupo C-O com a carbonila do paracetamol, o grupo básico pironas com o grupo carbonila no paracetamol e as interações entre os anéis aromáticos.

Como já mencionado, principalmente para fármacos, a quantidade adsorvida é diretamente proporcional ao volume de poros (FERREIRA, 2015; CABRITA et al., 2010; COUTO jr., 2014). O que contribui para as maiores quantidades adsorvida de paracetamol nos carvões ativados CAC e CAP.

## **5.5 Estudo de equilíbrio de adoção**

### **AAS**

As isotermas de adsorção de ácido acetilsalicílico podem ser vistas nas Figuras 60 a 63.

Figura 60: Isoterma de adsorção de ácido acetilsalicílico em FCA1.

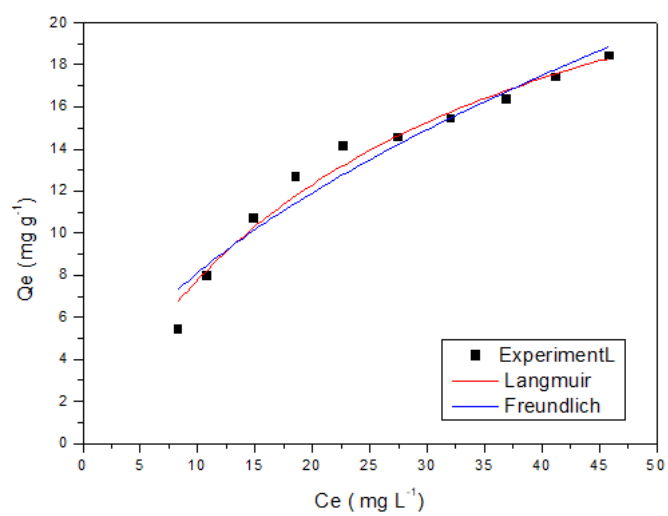


Figura 61: Isoterma de adsorção de ácido acetilsalicílico em FCA2.

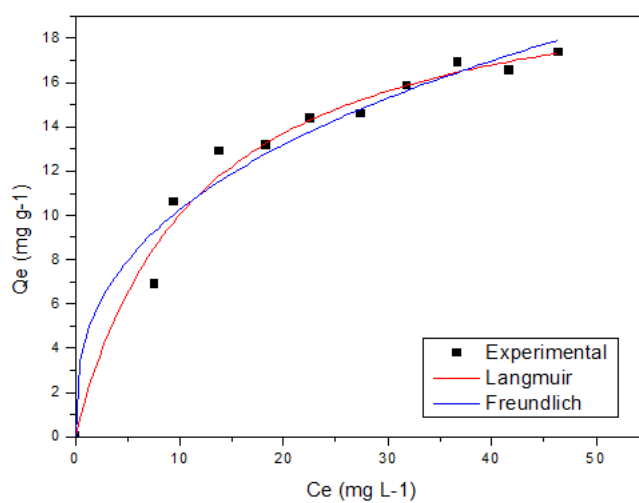




Figura 62: Isoterma de adsorção de ácido acetilsalicílico em CAC.

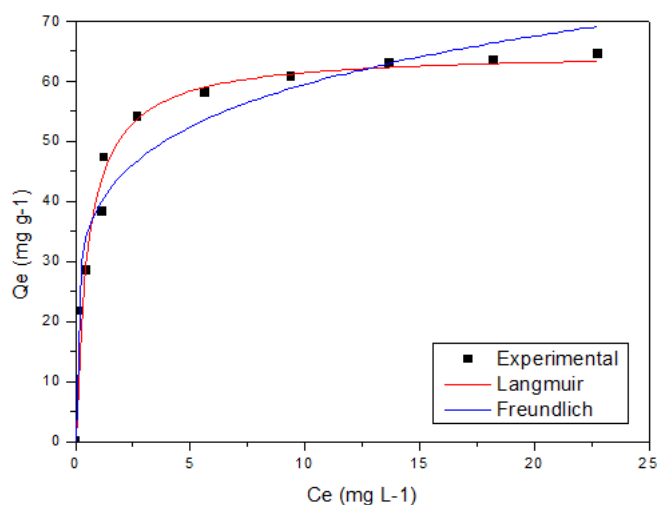
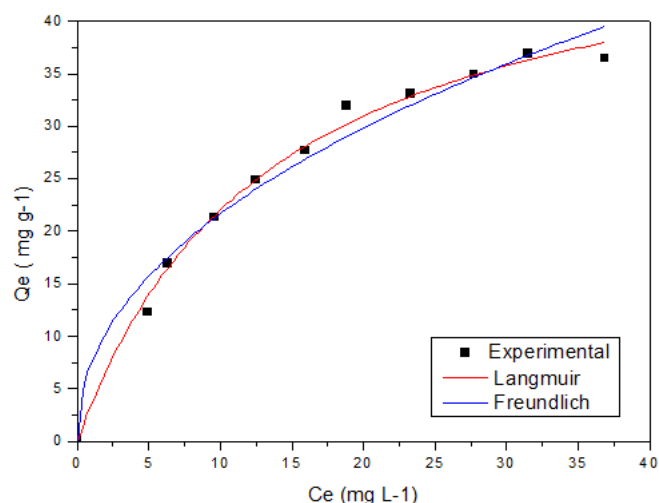


Figura 63: Isoterma de adsorção de ácido acetilsalicílico em CAP.



Nota-se que o comportamento das isotermas para os quatro adsorventes são todos favoráveis, uma vez que possuem concavidade. Como já mencionando, as Isotermas côncavas são ditas favoráveis, por adsorver quantidades relativamente altas com baixa concentração do soluto. Se comparadas a Figura 8, nota-se que a isoterma de AAS para o CAC, possui um perfil côncavo similar ao designado para isotermas extremamente favoráveis.

Os parâmetros e coeficientes de correlação obtidos pelos modelos de Langmuir e Freundlich (Equações 5 e 6) na condição experimental de 25 °C, é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros e coeficientes de coeficientes de determinação para os modelos de Langmuir e Freundlich na temperatura de 25 °C.

Amostra	Langmuir		
	$Q_{MÁX}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>FCA1</b>	29,4171±2,32211	0,03695±0,00577	0,97064
<b>FCA2</b>	21,074±141,133828	0,08566±0,01363	0,97658
<b>CAC</b>	64,89296±1,59105	1,78008±0,23598	0,97923
<b>CAP</b>	51,9087±1,89916	0,0736±0,0061	0,99315
	Freundlich		
	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/nF</sup> )	n	$R^2$
<b>FCA1</b>	2,2733±0,41444	1,80819±0,17588	0,94087
<b>FCA2</b>	4,4169±0,066469	2,73857±0,33972	0,9613
<b>CAC</b>	39,01135±2,16539	5,46048	0,9421
<b>CAP</b>	7,48919±0,9274	2,17073	0,97364

Como pode ser visto na Tabela 8, os dados experimentais da isotermas de adsorção de AAS a 25 °C foi ajustado para os modelos de Langmuir e Freundlich. Ambos modelos obtiveram bom ajustes, porém através dos valores de coeficiente de correlação ( $R^2$ ), o modelo que se ajustou aos dados de melhor forma foi o modelo de Langmuir.

Outros autores, que estudaram a adsorção do fármaco ácido acetilsalicílico também obtiveram melhores resultados para o ajuste do modelo de Langmuir. Como nos trabalhos de Teo, Siah e Yuliati (2016) que estudaram a adsorção de AAS em compósitos de sílica óxido de ferro-mesoporosa. Lima (2015) para adsorção de AAS em carvões ativados de coco de dendê e cravos funcionalizados com ácido.

O modelo de Langmuir está associado ao pressuposto que a adsorção ocorre em monocamadas, característicos de sistemas onde há grandes contribuições da quimissorção. Resultado que está de acordo com o encontrado nos processos cinéticos, uma vez que o modelo de pseudo-segunda ordem, também previa a influência da quimissorção.

O maior valor  $K_L$  encontrado foi para a isoterma de adsorção de AAS no carvão CAC. Indicam realmente que o adsorvente CAC possui mais afinidade com o AAS. Tal fato pode estar relacionado a estrutura do AAS e a superfície carregada positivamente, além da maior disponibilidade de sítios acessíveis.

As quantidades máximas adsorvidas ( $Q_{max}$ ) apresentadas na tabela mostram que a maior quantidade de ácido acetilsalicílico removidas pelo carvão de coco, em comparação com os outros adsorventes testados pode ser atribuída ao maior volume de microporos, uma vez que o adsorvente possui a maior quantidade de volume de poros.

### **Paracetamol**

As isotermas de adsorção de paracetamol podem ser vistas nas Figuras 64 a 67.

Figura 64: Isotherma de adsorção de paracetamol em FCA1.

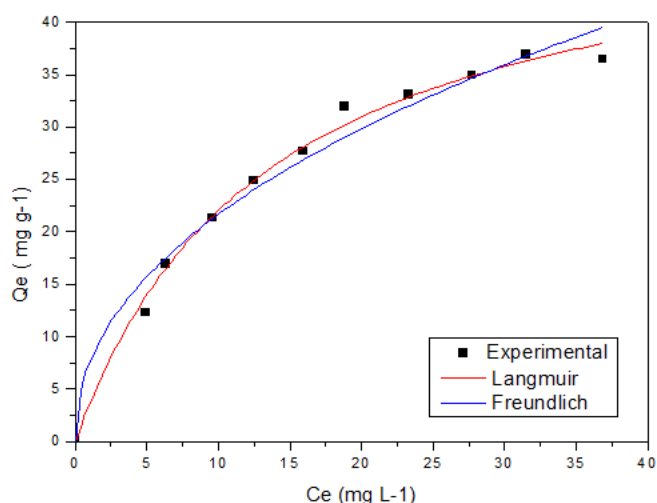


Figura 65: Isoterma de adsorção de paracetamol em FCA2.

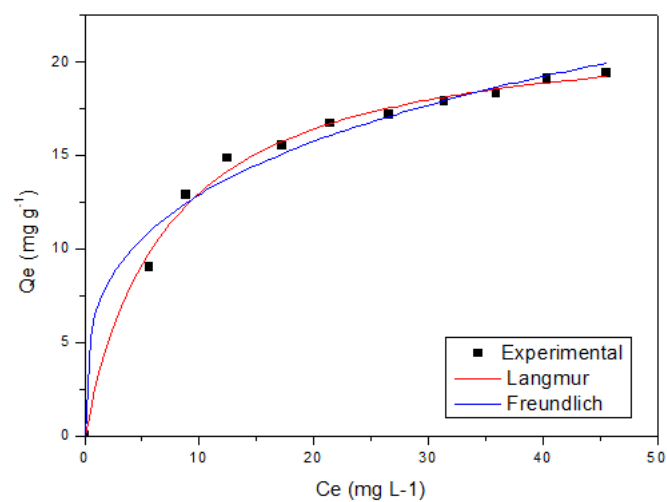


Figura 66: Isoterma de adsorção de paracetamol em CAC.

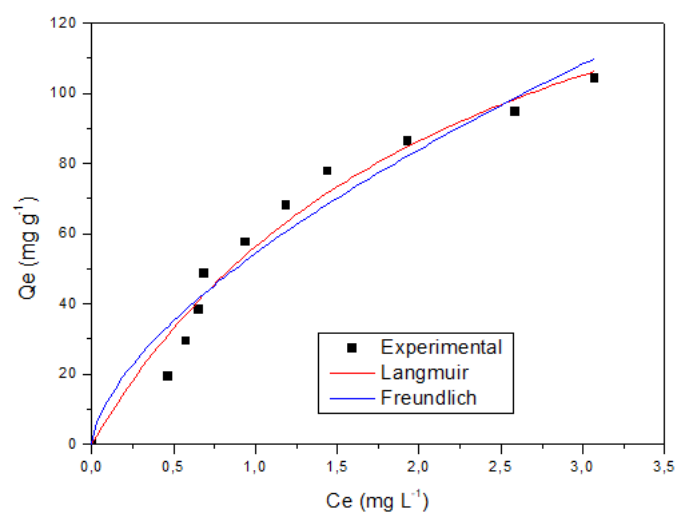
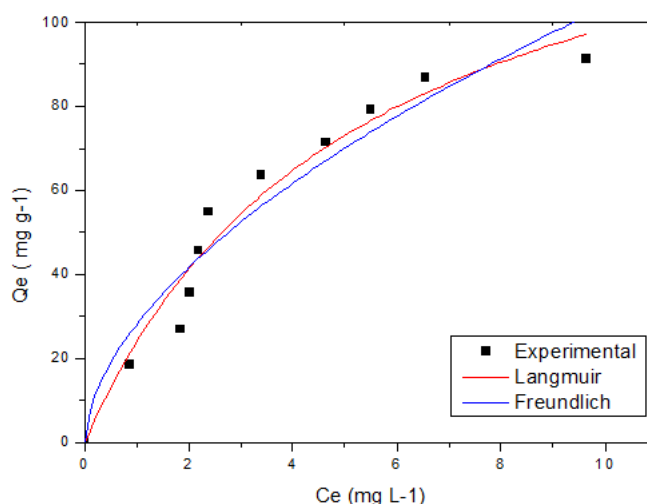


Figura 67: Isoterma de adsorção de paracetamol em CAP.



Assim como as isotermas de AAS, nota-se através das Figuras 63 a 67, que as isotermas de adsorção de paracetamol apresentam-se com concavidade, um comportamento que é característico do tipo favorável.

Tabela 9: Parâmetros e coeficientes de coeficientes de determinação para os modelos de Langmuir e Freundlich na temperatura de 25 °C.

Amostra	Langmuir		
	$Q_{MAX}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>FCA1</b>	41,54941±1,99472	0,0582±0,0061	0,99016
<b>FCA2</b>	22,19821±0,45768	0,14086±0,0146	0,99399
<b>CAC</b>	185,5931±24,57205	0,43587±0,10962	0,965
<b>CAP</b>	150,39116±0808774	0,18868±0,04487	0,95775
	Freundlich		
	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/nF</sup> )	n	$R^2$
<b>FCA1</b>	5,0307±0,5018	2,06211±0,13131	0,98623
<b>FCA2</b>	60,63743±0,61756	3,47282±0,34438	0,97914
<b>CAC</b>	54,42109±2,89988	1,59762±0,1705	0,942
<b>CAP</b>	28,11013±3,38605	1,76474±0,22068	0,92668

Pela análise dos valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para todos os adsorventes, verifica-se que o modelo de Langmuir representa melhor os dados experimentais, bem como pelos desvios de cada parâmetro. O modelo de

Langmuir pode ser aplicado a adsorção em monocamada, (NASCIMENTO et al., 2014).

Comportamento semelhantes ao encontrado neste estudo foram relatados por outros autores na literatura como Ferreira et al. (2015), que utilizou carvão de dendê in natura e funcionalizado com ácido para a adsorção de paracetamol. Dutra et al (2015) para a adsorção de paracetamol em carbonização de resíduos de folhas de chá. Marques et al (2017) para a adsorção de PAR em carvões ativados e em feltros de carbono ativados.

Assim como no caso anterior, as quantidades máximas estimadas pelo modelo de Langmuir foram maiores que os resultados encontrados experimentalmente., como pode ser comparado entre os dados da tabela 9 e as Figuras. Não identificando assim, experimentalmente, o platô relacionado a monocamada.

Comparando os desempenhos dos adsorventes, nesse caso, também é possível notar o maior valor  $K_L$  e  $q_{max}$  encontrado para o carvão CAC. O maior valor de  $K_L$ , indica que realmente que o carvão CAC possui maior afinidade com o PAR, em relação aos outros adsorventes.

Em relação a capacidade máxima de adsorção de paracetamol nos adsorventes, encontra-se na seguinte sequencia: CAC>CAP>FCA1>FCA2, tal tendência pode estar relacionada não só pelas interações entre adsorvente-adsorvato, como pela a quantidade de microporos dos adsorventes.

Para ambos os fármacos estudados, os carvões CAC e CAP, obtiveram maiores capacidades de adsorção, comparados com as fibras. Essa maior capacidade de adsorção pode ser relacionada a presença dos grupos funcionais com C-O nos carvões, que são responsáveis pelas principais interações e pelo maior volume de poros desses adsorventes.

Apesar dos processos de adsorção semelhantes dos fármacos AAS e PAR, percebe-se as maiores remoções de PAR, em relação ao AAS. Que pode ser explicado considerando a menor afinidade do AAS com os adsorventes.

## 5.6 Estudo termodinâmico

Os experimentos termodinâmicos foram realizados em 3 temperaturas distintas (25, 35 e 45°C), afim de determinar a interferência da temperatura nos processos de adsorção de ácido acetilsalicílico e paracetamol em carvão ativado de coco CAC. A partir da variação da constante de equilíbrio ( $k_0$ ) foi possível determinar os parâmetros termodinâmicos, variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variação da entropia padrão ( $\Delta S^\circ$ ) e variação da entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ ), (Os gráficos obtidos estão no Anexo). A influência da temperatura nos processos de adsorção de AAS e PAR no carvão CAP podem ser observadas nas Figuras 68 e 69, respectivamente.

Figura 68: Isoterma de adsorção de AAS em CAC.

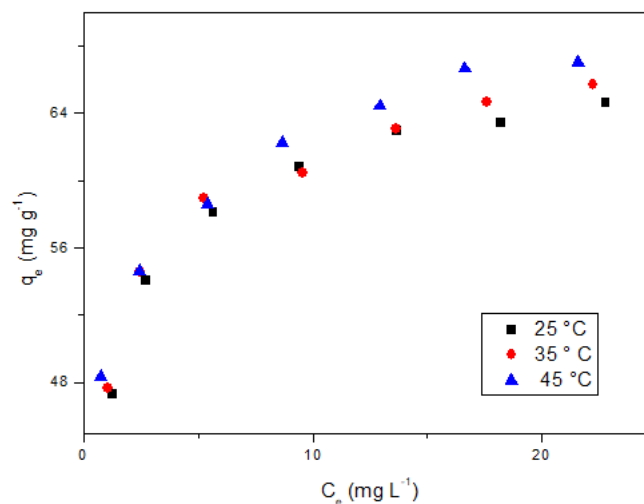
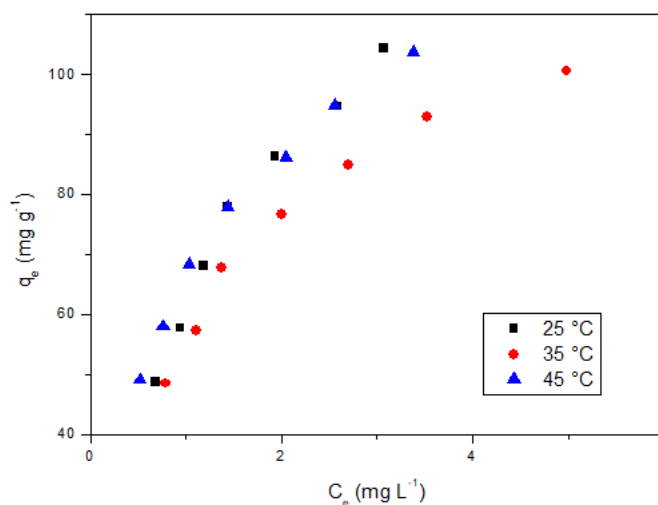


Figura 69: Isotherma de adsorção de Paracetamol em CAC.



Nota-se a partir das Figuras 68 que no processo de adsorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado de coco, que o aumento da temperatura provoca um aumento na capacidade de adsorção. Já na Figura 69 é possível perceber que o aumento da temperatura de 25 para 35 °C, ocasionou uma diminuição na adsorção do paracetamol, essa diminuição pode estar possivelmente relacionada a diminuição da fisissorção. De 35 a 45 °C, houve um aumento na capacidade de adsorção, devido ao aumento da quimissorção.

Na Tabela são apresentados os parâmetros termodinâmicos encontrados nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, para o AAS e PAR em CAP. Determinados de acordo com a metodologia proposta por o item 4.8.

Tabela 10: Valores de parâmetros termodinâmicos encontrados para ao processo de adsorção do AAS e PAR em carvão ativado de coco.

	Temp. (°C)	$K_o$	$\Delta G^\circ$	$\Delta S^\circ$	$\Delta H^\circ$
AAS	25	10,94348	-5931,18	0,39422	34,0034
	35	11,38803	-6232,13		
	45	11,5639	-6474,91		
PAR	25	4,93727	-3958,21	0,41854	67,6525



35	5,19172	-4219,71
45	5,56026	-4538,05

Nota-se através da Tabela 10 que todos os valores encontrados para o parâmetro  $\Delta G^\circ$  foram negativos, e essa magnitude aumenta com o aumento da temperatura, indicando que quanto mais negativo o valor do parâmetro  $\Delta G^\circ$ , mais energeticamente favorável é o processo de adsorção (POSTANI et al., 2016).

Dessa forma, os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  e os valores positivos de  $\Delta H^\circ$ , sugere que processo de adsorção dos fármacos AAS e PAR no adsorvente CAP ocorreu de forma espontânea, cuja natureza do processo de adsorção é endotérmica (FAN et al., 2016).

Comportamentos endotérmicos também foram relatados por outros autores na adsorção de compostos farmacêuticos. Chao et al. (2014), reportou processo de adsorção endotérmico ( $\Delta H^\circ = 13,21 \text{ KJ mol}^{-1}$ ), ao utilizar o g-MoS<sub>2</sub> como adsorvente para a adsorção do antibiótico de doxiciclina (DC). Silva (2015) reportou a natureza endotérmica do processo de adsorção ao avaliar a adsorção dos antibióticos cefalexina, ciprofloxacina, ampicilina e amoxicilina em carvão ativado. Galbertas et al. (2014) observou o comportamento endotérmico na adsorção de paracetamol em carvão de pinus. Ferreira (2015) obteve valores positivos de entalpia padrão e natureza endotérmica da adsorção de paracetamol em carvão de coco de babaçu, carvão de coco de dendê e adsorventes funcionalizados. Viotti (2017) obteve resultados que demonstraram a natureza endotérmica na adsorção de diclofenato de sódio em carvão ativado de babaçu.

De acordo com Ahmed e Theydan (2014), a magnitude encontrada para o parâmetro  $\Delta H^\circ$  pode fornecer informações sobre o tipo de adsorção (física ou química). De acordo com Onal, Akmil-Basar e SariciOzdemir (2007), mudança de entalpia menor que  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , indica que a adsorção é física.

Assim, a partir dos valores de  $\Delta H^\circ$  obtidos neste estudo, foram superiores a  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , para a adsorção de paracetamo, indicando que a adsorção ocorreu via quimissorção. Devido aavariação inferior a  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , sugere-se que a

adsorção de ácido acetilsalicílico seja de natureza física. No entanto acredita-se que há uma contribuição da quimissorção e a adsorção não é meramente física.

De acordo com Tran, you e Chao (2016), o valor positivo do parâmetro  $\Delta S^\circ$  indicam uma maior aleatoriedade na interface sólido-solução durante o processo de adsorção. Assim o AAS e o PAR podem adotar orientar-se de forma arbitrária, sem um padrão ordenado na superfície do adsorvente (CHAO et al., 2014).

## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSÕES**

Pode-se concluir com o desenvolvimento desse trabalho que:

A caracterização da adsorvente demonstrou que todos os adsorventes são sólidos essencialmente microporosos, apresentaram uma química superficial levemente básica, com valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  básicos.

A caracterização por microscopia, mostrou que as fibras possuem poros distribuídos uniformemente pela superfície do fio, que difere dos carvões que possuem formas e distribuição dos poros de formas assimétricas e irregulares.

Quanto a análise de espectroscopia no infra vermelho, os carvões e as fibras possuem de forma semelhante a presença de grupos O-H e C=O, e os carvões apresentam também estiramentos referentes a grupos O-C e C-H. A espectroscopia Raman caracterizou os adsorventes como amorfos.

Os resultados cinéticos demonstraram um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo-segunda ordem. Indicando que o processo de adsorção química é predominante.

Os resultados indicaram em respeito a influência do pH, uma maior adsorção dos fármacos em pH 7, do que no pH referente ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  de cada adsorvente. Tal diminuição na capacidade adsortiva com o aumento do pH, está relacionada diretamente com o pH da solução,  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do adsorvente,  $\text{pK}_a$  da molécula, e as interações eletrostáticas que ocorrem.

Os ensaios de equilíbrio revelaram que o modelo de Langmuir, melhor se ajustou aos dados experimentais, para todos os adsorventes e para os dois fármacos estudados. Que pode estar relacionada ao pressuposto de adsorção em monocamadas.

Em relação ao estudo termodinâmico para o CAC, os resultados demonstraram um aumento da quantidade adsorvidada de AAS com o aumento da temperatura, no caso do PAR a variação com a temperatura foi muito pequena. Valores de  $\Delta G^\circ$  negativos indicam o processo favorável, os valores

positivos de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  sugerem natureza endotérmica e desordem na interface sólido/líquido.

Ao investigar a eficiência de adsorção dos fármacos paracetamol e ácido acetilsalicílico, em fibras de carbono ativadas e carvões ativado. Os carvões foram considerados melhores adsorventes pois alcançaram taxas superiores de remoção.

O melhor adsorvente utilizado no estudo foi o CAC, tal resultado, foi atribuído aos grupos funcionais presentes no carvão que interagiram bem com as moléculas dos adsorventes e a maior quantidade de poros.

Afim de aprimorar o processo de adsorção e sua futura utilização não apenas em influente sintéticos, mas também em efluentes reais, segue algumas sugestões, para trabalhos futuros:

- Modelagem estrutural do AAS e PAR.
- Estudos de dessorção.
- Estudos de isoterma multicomponentes.
- Funcionalizações nas fibras, afim de aumentar sua eficiência.
- Avaliação do sistema em leito fixo.
- Avaliação da capacidade adsortiva para efluentes reais.

## REFERÊNCIAS

AHMED, M. J.; THEYDAN, S. K. Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 45, n. 1, p. 219–226, 2014.

AHMED M. J., HAMEED B. H. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed bed column: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. N. 149 P. 257–266, 2018.

AI-KHATEEB L. A., ALMOTINY S., SALAM M. A. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. **Chemical Engineering Journal**. V. 248, p. 191–199, 2014.

AQUIRO s.f; BRANDT, E. m.f.; CHERNICHARO C. A. L.; Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto. **Revista d Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 18, p. 5-9, 2013.

AKSU Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **ELSEVIER. Process Biochemistry**. V. 40, p. 997–1026, 2005.

BAJAJ P., DAWAN A. PAN- based activated carbon fibres: production, characterization and applications. **Jornal of Fibres & Textile Research**, vol 22, p 222-235, 1997.

BRASCHI, I. et al. Removal of sulfonamide antibiotics from water : Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 218–225, 2010

BEHERA, S. K. et al. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4351-4360, 2011.

BENINATI, S. SEMERANO, D. MASTRASOTINO, M. Adsorption of paracetamol and acetylsalicylic acid onto commercial activated carbons. **Adsorption Science & Technology**, v. 26, p. 721-734. 2008.

BUENO, M. J. M. et al. Simultaneous measurement in mass and mass / mass mode for accurate qualitative and quantitative screening analysis of pharmaceuticals in river water. **Journal of Chromatography**, v. 1256, p. 80–88, 2012.

BILA, D. M; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Quim. Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BILA, D. M; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e consequências. **Química Nova**. V 30. No. 3, 651-666, 2007.

Biggar, J.W. and M.W. Cheung, Adsorption of Picloram (4-Amino-3,5,6-Trichloropicolinic Acid) on Panoche, Ephrata, and Palouse Soils: A Thermodynamic Approach to the Adsorption Mechanism<sup>1</sup>. **Soil Science Society of America Journal**, v. 37, 1973.

BRITO JR. C. A. R. et al. Poliacrilonitrila: processos de fiação empregados na indústria. **Polímeros**. v.23 no.6 ,São Carlos, 2013.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, p. 145-149. 2002.

BUEKENS A. e ZYAYKNA N. N. Adsorbents e adsorption processes for Pollutions Control. **Pollutions control Technologies**. Vol 2, 2009.

CABRITA, I. et al. Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 249-255, 2010.

CAETANO G. M. D., BALDAN M. R. Preparação de compósitos baseados em fibra de carbono, polipirrol e oxido de grafeno para a aplicação como dispositivos de armazenamento de energia. **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**. 2015

CASTELLAN G. **Fundamentos de físico-química**. Editora LTC. 1ª ed, 1986.

CHAO, Y. et al. Application of graphene-like layered molybdenum disulfide and its excellent adsorption behavior for doxycycline antibiotic. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, n. 1, p. 60–67, 2014.

CHANG, E.-E et al. Adsorption of Selected Pharmaceutical Compounds onto Activated Carbon in Dilute Aqueous Solutions Exemplified by Acetaminophen, Diclofenac, and Sulfamethoxazole. **Scientific World Journal**, v. 2015, n. 186501, p.1-11, 2015.

COUTO Jr. O. M. Adsorção de cafeína e paracetamol em carvões ativados funcionalizados. Tese de doutorado. UEM. Maringá. 2014.

DE SALES P. F. et al. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado obtido a partir do sabugo de milho. **Revista virtual química**. V 7, p 1174-1188, 2015.

DIAS R. V. A. Avaliação da ocorrência de microcontaminantes emergentes em sistemas de abastecimento de água e da atividade estrogênica do estinilestradio. Dissertação de mestrado UFMG. Belo Horizonte 2014.

FAN, H.-T. et al. Adsorption of antimony(III) from aqueous solution by mercaptofunctionalized silica-supported organic–inorganic hybrid sorbent: Mechanism insights. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 128-138, 2016.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006.

FENG et al. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. **Chemical Engineering Journal** . n 228 . p. 944–964, 2013.

FERREIRA, B. C. S. TEODORO, F. S. MAGESTE, A. B. GIL, L. F. FREITAS, R. P. GURGEL, L. V. A. Application of a new carboxylate functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of Crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products**. V. 65, p. 521-354. 2015.

FERREIRA R. C. Mecanismo de Adsorção de Paracetamol em carvões nacionais. Dissertação de Mestrado. UEM, Maringá, 2015.

FERREIRA, R. C. et al. Effect of solution ph on the removal of paracetamol by activated carbon of dende coconut mesocarp. **Chemical and biochemical engineering quarterly journal**, v. 29, n. 1, p. 47–53, 2015.

FERREIRA R. C. et al. Utilização de carvão ativado de dendê in natura e funcionalizado em meio ácido na adsorção de paracetamol. **Revista Matéria**, v.23, n.1, 2018.

FERRARI A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, p. 47–57, 2007.

FUENTE E. et al. Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds. **J. Phys. Chem. B**, v. 107, p. 6350-6359, 2003.

GALHETAS et al. Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 344–351, 2014.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; PLOEG, M. V. d. “Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management”. **International soil and water conservation research**, Vol. 3, p. 57-65, 2015.

GREGG S. J., SING K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity. Second edition. Academic press.** London. 1982.

GRIPPE t c. AAS a “ droga milagrosa”. **História da Medicina**. Ed. 74, p 26, 2016.

GODINO-SALIDO M. L. et al. Effect of the surface chemical groups of activated carbons on their surface adsorptivity to aromatic adsorbates based on p-p interactions. **Materials Chemistry and Physics**, v.143, p .1489e1499, 2014.

GUEDID H. et al. Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths. **Arabian Journal of Chemistr**, V.10, 22017.



GUERRA, P. et al. Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. **Science of The Total Environment**, v. 473–474, p. 235-243, 2014.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. São Paulo: Edição do autor, 1980.

HAIMOUR N. M., EMEISH S. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. **Waste Management**, v 26, p 651–660, 2006.

Hill Jr, G. and T. W Root, Elements of heterogeneous catalysis. Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design, second edition. **John Wiley & Sons**. 1977: p. 152188.

HILL JR, C. G.; ROOT, T. W. Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design. 2nd. ed. New Jersey: **John Wiley & Sons**, 2014.

Hughes S.R., P. Kay , LE Brown **Síntese global e avaliação crítica de conjuntos de dados farmacêuticos coletados de sistemas fluviais**, Environ. Sci. Technol. ,v. 47 , pp. 661 - 677 , 2013.

HO, Y. S.; "Selection of optimum sorption isotherm ", **Carbon** v. 42(10), p. 2115-2116, 2004.

HO.Y.S. Review Of Second-order Models For Adsorption Systems . **Journal Of Hazardous Materials: Elsevier**, 2006.

HUANG, Y. H. et al. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) onto waste iron oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1-2, p. 406-411, 2007.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

IBANEZ M. et al. Removal of emerging contaminants in sewage water subjected to advanced oxidation with ozone. **Journal of Hazardous Materials n.**, p.260-389–398, 2013.

IUPAC. União internacional de Química Pura e Aplicada. Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**, v57, p603-619, 1985.

JUNIOR, J. B. S.; DUTRA, R.; FRITZEN, M. Estudo do uso do paracetamol realizado em uma farmácia comercial. Santa Catarina. **Revista Eletrônica Estácio Saúde**. V. 2, N. 2, P. 14 – 21, 2013

KERMIA, A. E. B.; FOUIAL-DJEBBAR, D.; TRARI, M. Occurrence, fate and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) discharging in the coastal environment of Algiers. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, n. 8, p. 963–970, 2016.

KAUSAR A. et al. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*. v. 256, p.395-407, 2018.

KUMAR RN H. Temperature: Stabilization in Oxidation stage during Carbon Fibre production. *International Journal of Engineering Science Invention*. Volume 3 Issue 8, p. .23-27, 2014.

LEE K. J. et al. Toward an effective adsorbent for polar pollutants: Formaldehyde adsorption by activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260 , p.82–88, 2013ç

ILIMA H. H. C. Funcionalização áida de carvão ativado para a remoção de fármacos. Dissertação de Mestrado UEM, Maringá, 2016.

LI X., HAYASHI J., LI C. Z. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal. **Elsevier LtdA. Fuel** v. 85, p 1700–1707, 2006.

Liu, Y., Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? **Journal of Chemical & Engineering Data**, 2009. 54(7): p. 1981-1985.

LOBO A. O. t al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

LUO, Y. L. et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473, p. 619-641, 2014

MAGRO, R. D. Remoção de Bisfenol A de Águas Contaminadas através de Processos de Separação por Membranas e de Sorção. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

MARCUZZO, J. S.; Cuña, A. S.; Tancredi, N.; MENDEZ, E.; Bernardi, H.H.; BALDAN, M. R. , “Microporus activated carbon fiber felt from Brazilian textile PAN fiber: preparation, characterization and application as super capacitor electrode”. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, Vol. 35, 2016.

MARQUES S. C. R. et al. Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration. **Chemical Engineering Journal** , v. 321,p. 233–244, 2017.

MARSHI H., REBOSO F. R. Ativated Carbon . ELSEVIER.1° edition. 2006

MCCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. Unit **Operations of Chemical Enginnering**, nº 7. 1993.

MENA AGUILAR K. M. et al. Influence of Oxidation Conditions of Activated Carbon on Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution. **Journal of Environmental Chemistry** Vol.26, No.3, pp.109-114, 2016.

MESTRE, A. S. et al. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 8253-8260, 2011.

MESTRE, A. S. PIRES, R. A. AROSO, I. FERNANDES, E. M. PINTO, M. L., REIS, R. L. ANDRADE, M. A. PIRES, J. SILVA, S. P. CARVALHO, A. P. Activated carbons prepared from industrial pretreated cork: Sustainable dsorbents for pharmaceutical compounds removal. **Chemical Engineering Journal**, v.253, p.408–417, 2014.

MESTRE, A. S. et al. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. **Carbon**, v. 45, n. 10, p. 1979–1988, 2007.

MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F., “Characterization of Copper Adsorption on Oxidized Activated Carbon” **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 1133, 2006.

MORO T. R. et al. Adsorption of pharmaceuticals in water through lignocellulosic fibers synergism. **Chemosphere**. Volume 171,, Pages 57-65, 2017.

MPHAHLELE, K.; ONYANGO, M. S.; MHLANGA, S. D. Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe / N-CNT /  $\beta$ -cyclodextrin nanocomposites synthesized via a benign microwave assisted method. **Biochemical Pharmacology**, v. 3, n. 4, p. 2619–2630, 2015.

NASCIMENTO R.F., LI, A. A.C.A., VIDAL C.B., MELO D.Q., RAULINO G..S.C. “Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais”. Fortaleza: Imprensa Universitária. Vol. 1, p. 18-20.2014.

ONAL, Y.; AKMIL-BASAR, C.; SARICI-OZDEMIR, C. Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 727734, 2007.

POSTAI, D. L. et al. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 2, p. 1713-1723, 2016.

PUTRA, E. K. PRANOWO, R. SUNARSO, J, INDRASWATI, N. ISMADJI, S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. **Water Research**, v. 43, p. 2419-2430, 2009.

RAKIC, V. RAC, V. KRMAR, M. OTMAN, O. AUROUX, A. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solution onto activated carbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 141-149. 2015.

ROCHA et al. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> Vol. 32, No. 2 /**Fenton em reator eletroquímico**. V 32, n 2, 2008.

RIBEIRO G. A.C. ET AL. Remoção do corante têxtil violeta brilhante Remazol por adsorção utilizando cascas de arroz. **Polímeros** vol.27 no.1 São Carlos Jan./Mar. 2017.

RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. a review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–128.2013.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S. et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river. **Water Research**, v. 69, p. 234-242, 2015.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: **John Wiley & Sons, Inc.**, 1984.

Raimundo A. C. M. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia. Dissertação de mestrado. UNICAMP. Campinas 2007.

ROQUEIROL et al. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 66, No. 8, pp. 1739-1758, 1994.

ROSANOV N. L. Distribution functions of adsorption sites on the surface of stainless steel during water vapor adsorption. **Vacuum** 147, p. 194e198, 2018.

SIGMA ALDRICH. Acetylsalicylic acid. Acesso em: 2018. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/a5376?lang=pt&region=BR>>.

SIGMA ALDRICH. Acetaminophen solution.. Acesso em 2018. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/cerillian/a064?lang=pt&region=BR>>.

SILVA R. F. et al. Identificação e Quantificação de Contaminantes Emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto. **Rev. Virtual Quim.** n. 8 (3), p. 702-715. 2016.

SILVA, N. C. Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes. 2015. 169f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Estadual Paulista. 2015.

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.

SUN, J. et al. Occurrences of pharmaceuticals in drinking water sources of major river watersheds, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 117, p. 132-140, 7// 2015.

F.A.A. Matias, M.M.D.C. Vila, M. Tubino  
J. Braz. Chem. Soc., 15 (2004), p. 327  
[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-50532004000200027&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532004000200027&lng=en&nrm=iso&tlng=en)

SANSON, A.L. Estudo da extração e desenvolvimento de metodologia para determinação simultânea de microcontaminantes orgânicos em água superficial por GC-MS e métodos quimiométricos.137p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.2012.

SILVERSTEM R. M. et al. Spectrometric Identification of organic compounds. Seventh edition. **JOHN WILEY & SONS INC. USA**. 2005.

STAHELIN P. M. Remoção de benzeno e tolueno .da gasolina automotica por meio de processo adsorativo mono e bicomponente. Dissertação de mestrado. UFSC. Florianopolis. 2015.

SILVA A. S. Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzido no Brasil. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília. Brasília. 2005.

SALLEN M.A.M, D.K. Mahmoud, W.A.W.A. Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, **Desalination**. 280 (2011) 1-13.

SUI Q. et al. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. **Contaminantes emergentes** Volume 1, edição 1 , , páginas 14-24, 2015.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Japan: Elsevier Applied Science, 1990.

TAKDASTAN A. et al. Preparation, characterization, and application of activated carbon from low-cost material for the adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solutions **Water Science & Technology** | 74.10 | 2016.

THAN H. N., YOU S.-J., CHAO H.-P., Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering** Volume 4, Issue 3, Pages 2671-2682, 2016.

TEO H. T. et al. Enhanced adsorption of acetylsalicylic acid over hydrothermally synthesized iron oxide-mesoporous silica MCM-41 composites. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. 2016.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. (2015), "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)". **Pure Appl. Chem.**, Vol. 87, p. 1051-1069.

VIENO, N.; SILLANPAA, M. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review. **Environment International**, v. 69, p. 28-39, 2014. Conferir

XING, L.; XIE, Y.; CAO, H.; MINAKATA, D.; ZHANG, Y. CRITTENDEN, J. C. Activated carbon-enhanced ozonation of oxalate attributed to HO<sup>•</sup> oxidation in bulk solution and surface oxidation: Effects of the type and number of basic sites. **Chemical Engineering Journal**. v. 245, p. 71-79, 2014.

WONG et al. Synthesis of activated carbon from spent tea leaves for aspirin removal. **Separation Science and Engineering**, 2017.

WU F.C, TSENG R.L, JUANG R-S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v 150, p 366–373, 2009.

,YU, F. et al. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. **Chemosphere**, v. 153, p. 365–385, 2016

ZHANG S., LI X., CHEM J. P. Preparation and evaluation of a magnetite-doped activated carbon fiber for enhanced arsenic removal. **CARBON** , v.48, p. 60 – 67, 2010.

Zuo x. q. pH effect on acetate adsorption at Pt(111) electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 89 , p.6–9, 2018.



## ANEXO

### Anexo A: Espectros EDS.

Figura 70: Espectro EDS FCA1.

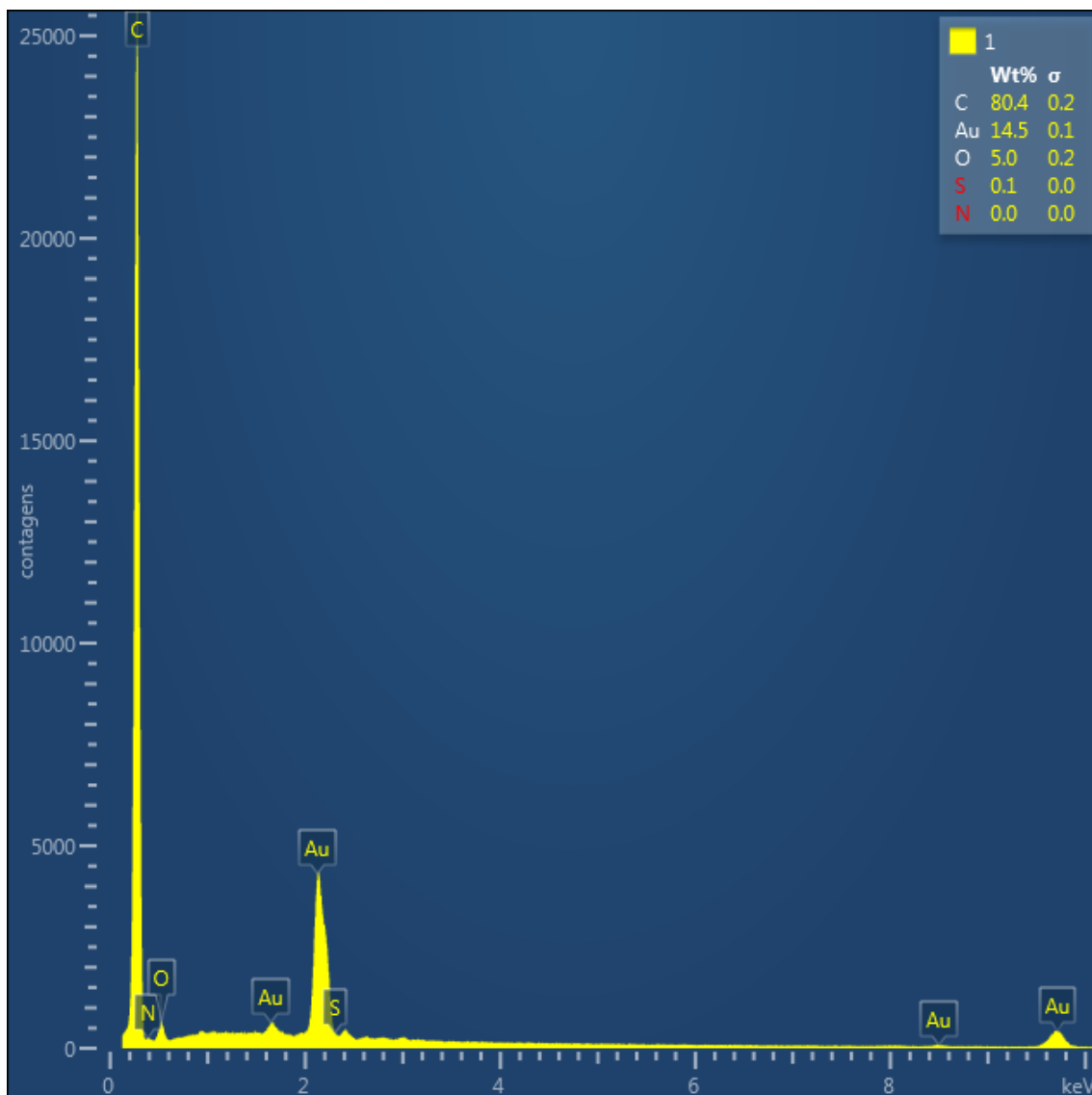


Figura 71: Espectro EDS FCA2.

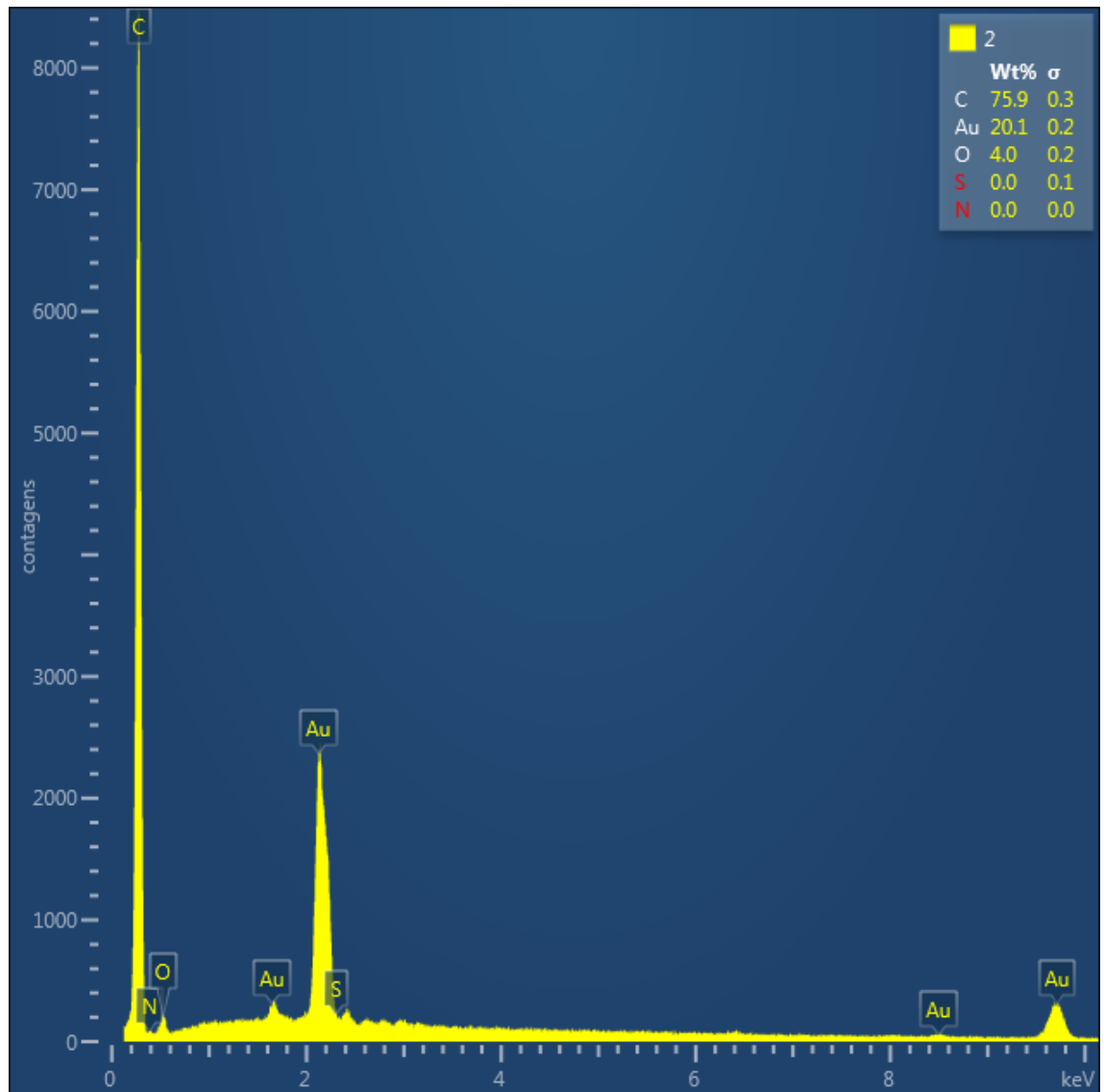


Figura 72: Espectro de EDS da CAP.

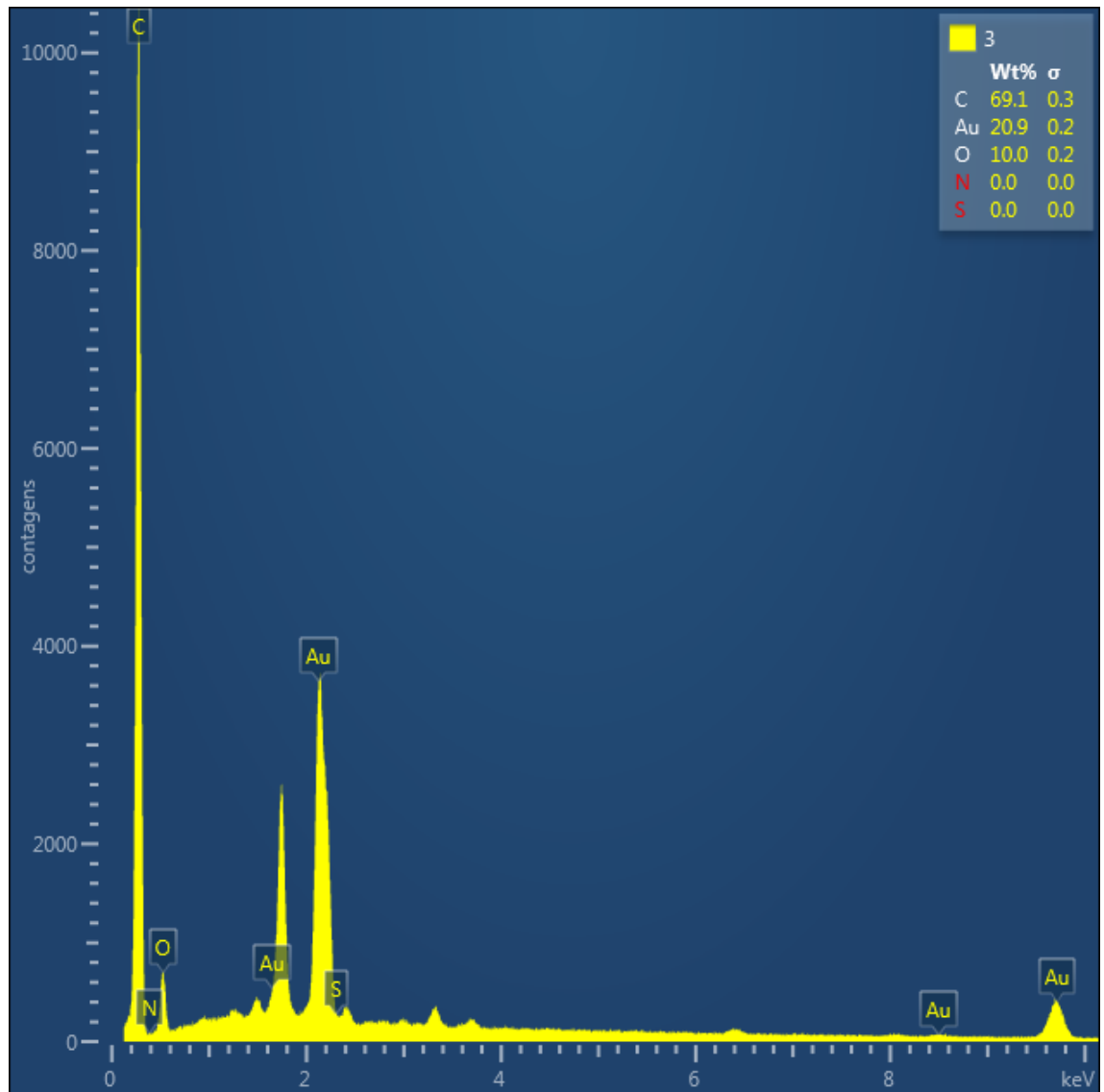
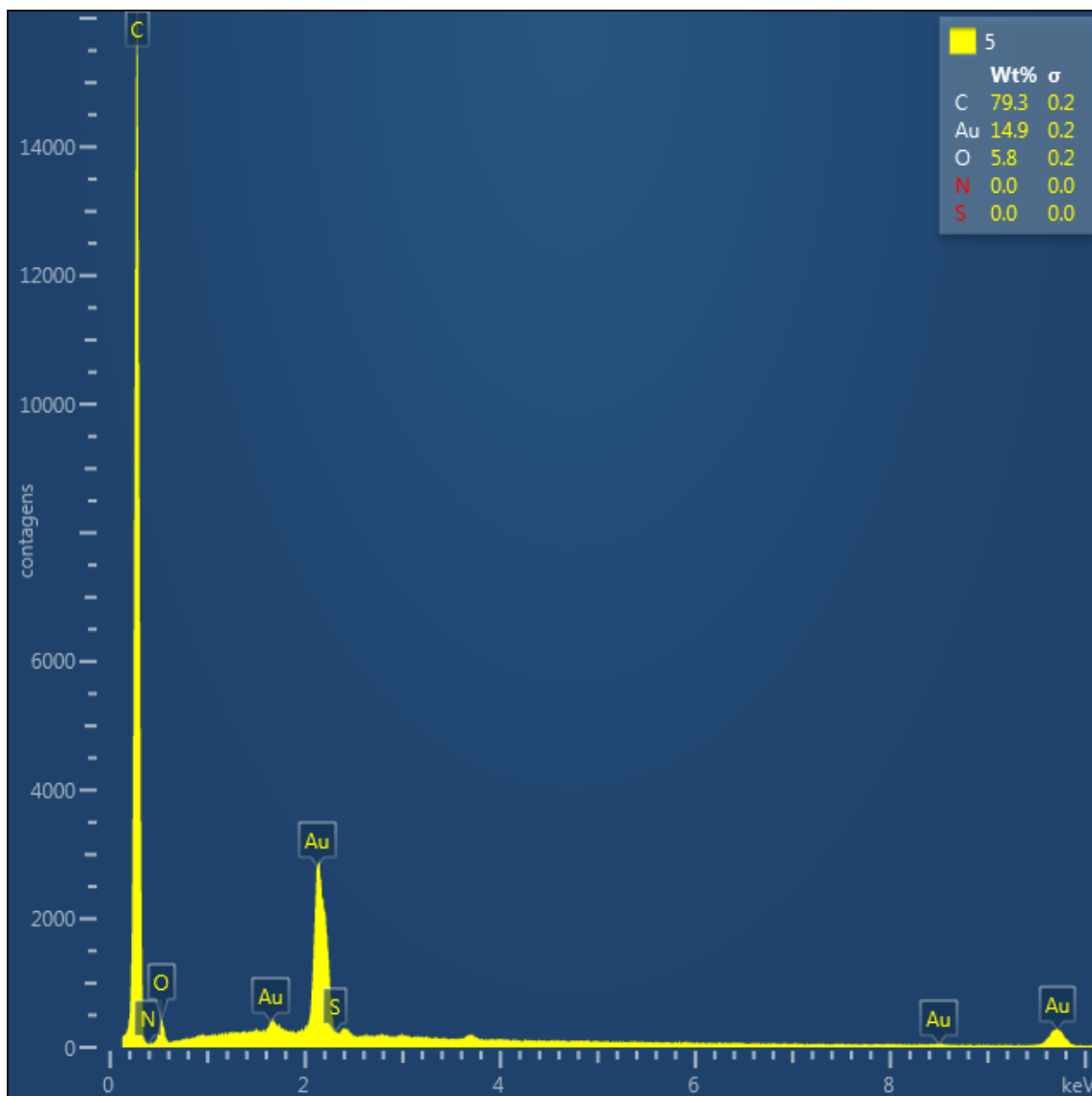


Figura 73: Espectro de EDS do CAC.



**Anexo B : Gráficos utilizados para estimar os parâmetros termodinâmicos da adsorção ácido acetilsalicílico e paracetamol em carvão ativado de coco (CAP).**

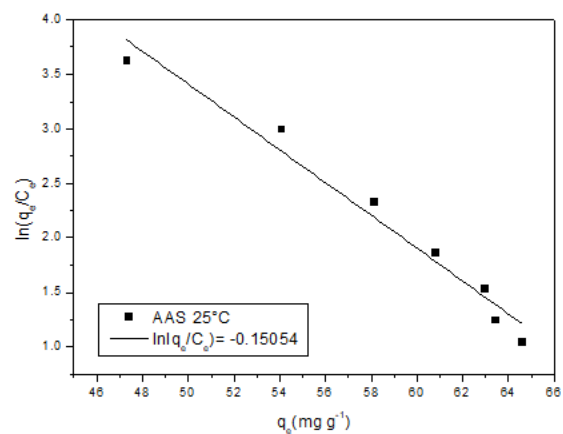
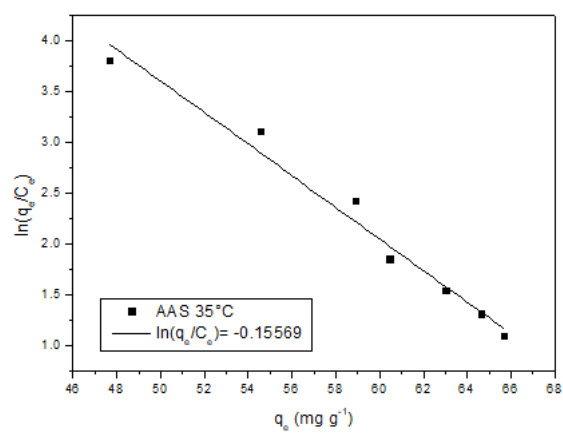
Figura 74: Gráfico de  $\ln(q_e/C_e)$  versus  $q_e$  para a adsorção de AAS a 25°C.Figura 75: Gráfico de  $\ln(q_e/C_e)$  versus  $q_e$  para a adsorção de AAS a 35°C.

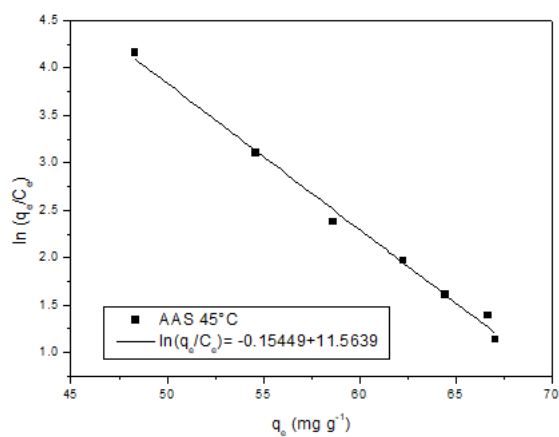
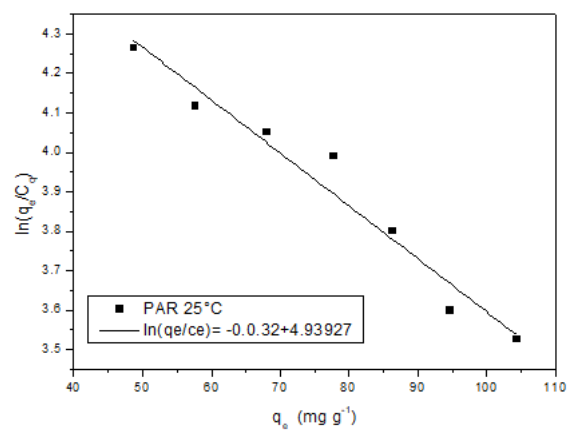
Figura 76: Gráfico de  $\ln(q_e/C_e)$  versus  $q_e$  para a adsorção de AAS a 45°C.Figura 77: Gráfico de  $\ln(q_e/C_e)$  versus  $q_e$  para a adsorção de PAR a 25°C.

Figura 78: Gráfico de  $\ln(q_e/C_e)$  versus  $q_e$  para a adsorção de PAR a 35°C.

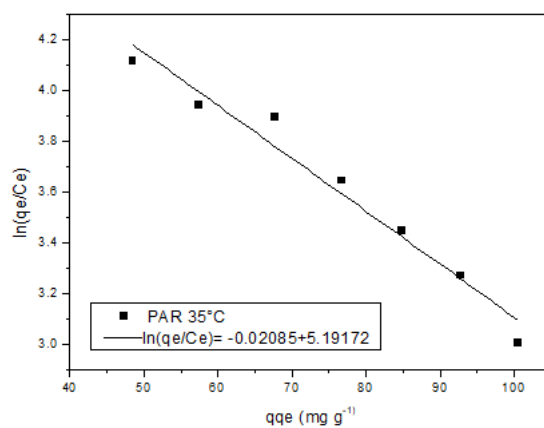


Figura 79: Gráfico de  $\ln(q_e/C_e)$  versus  $q_e$  para a adsorção de PAR a 45°C.

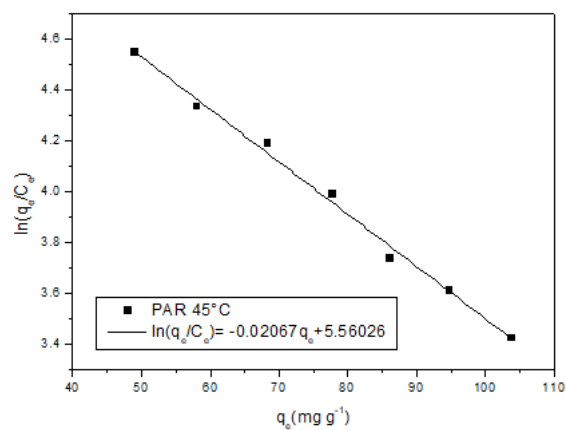


Figura 80: Gráfico  $\ln K_0$  vs  $1/T$  para a adsorção de AAS.

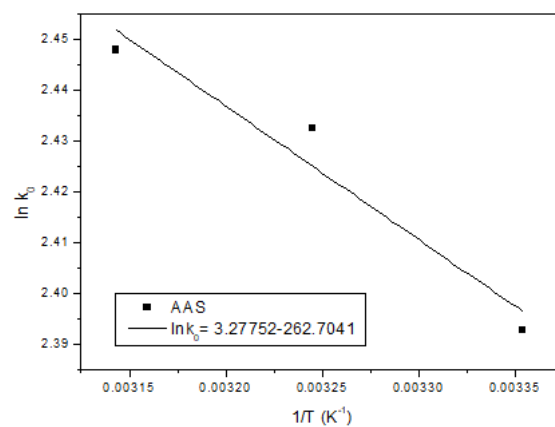


Figura 81: Gráfico  $\ln K_0$  vs  $1/T$  para a adsorção de PAR.