

UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO E DA CINZA DA CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE PARACETAMOL

Mariana Piazza¹

Aline Resmini Melo²

Resumo: O aumento do consumo de fármacos aliado ao descarte inadequado de efluentes e a falta de qualidade no tratamento de esgoto vem ocasionando preocupações com a contaminação de corpos hídricos, que por consequência prejudicam ecossistemas ambientais e a saúde humana. Nesse sentido, o paracetamol vem atuando como um contaminante emergente, justamente por ter uma usabilidade elevada e ser um medicamento analgésico-antipirético, podendo ser consumido sem prescrição médica. Por conta dos atuais estudos apontando a adsorção como um possível método de remoção do paracetamol de águas residuais de indústrias e esgotos, o objetivo deste trabalho foi analisar e comparar a utilização da CCA (cinza da casca do arroz) e o CA (carvão ativado) como adsorventes. Realizou-se a análise da área superficial pelo processo BET, utilizando o pH natural da solução de paracetamol em ambos os adsorventes, além da análise da cinética de adsorção. Simulou-se o processo de adsorção em batelada utilizando o CCA e CA em banho termostático. Foi comprovado que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se aquedou para os adsorventes, sendo que o tempo de equilíbrio de adsorção para CCA e CA foi de 100 minutos. A partir dos resultados encontrados, conclui-se que o processo de adsorção com CCA e CA é eficiente na remoção de paracetamol de soluções aquosas, do qual o CA demonstrou maior eficácia, pois teve uma maior quantidade adsorvida nas condições apresentadas.

Palavras-Chave: Indústria farmacêutica. Efluentes. Contaminação hídrica. Adsorção.

1 INTRODUÇÃO

Os fármacos fazem parte do cotidiano das pessoas, com uma intensificação ocasionada pela pandemia do COVID-19. De acordo a Federação Brasileira das Redes Associativas e Independentes de Farmácias – FEBRAFAR, dados do mercado mostram que nos últimos doze meses findados em setembro o varejo farmacêutico cresceu 12% como um todo (FEBRAFAR, 2021). E assim também cresceu a preocupação com a contaminação de rios e mares pelo descarte indevido dos fármacos. A principal via dessa contaminação no meio ambiente é por meio do

¹ Graduanda em Engenharia Química, ano 2022. E-mail: marianapiazza104@outlook.com

² Professora do Centro Universitário UniSATC E-mail: aline.melo@satc.edu.br

lançamento de esgotos *in natura* nos diversos corpos hídricos (PASCHOA; PINHEIRO, 2017).

O principal problema consiste no fato de que esses contaminantes não são completamente removidos nas Estações de Tratamento de Água e Esgoto (ETA e ETE), mesmo após o tratamento dos efluentes, quantidades residuais permanecem acumulando-se na água potável (CAVALCANTE, 2018). Uma vez que possuem alto potencial para bioacumulação e baixa biodegradabilidade, sendo encontradas na faixa de $ng. L^{-1}$ a $\mu g. L^{-1}$ (STARLING; AMORIN; LEÃO, 2018).

Dentre os contaminantes encontrados em recursos hídricos o paracetamol merece atenção, ou tecnicamente acetaminofeno. Apresenta eficiência terapêutica, é utilizado no combate à dor e à febre, não reage com a maioria dos medicamentos e não é controlado, ou seja, não necessita de prescrição médica na maioria dos países (BEHREND; FÉRIS; NUNES, 2019).

O descarte contínuo dessa substância pode comprometer a biota de forma negativa. Devido à natureza conservadora da fisiologia dos vertebrados, muitas drogas projetadas para humanos são susceptíveis de ter efeitos semelhantes em vertebrados e invertebrados aquáticos (PASCHOA; PINHEIRO, 2017), justificando de tal forma a necessidade de tratamento desse efluente visando a retirada de paracetamol. Garantindo assim, a consolidação dos objetivos de desenvolvimento sustentável 2030 (ODS), em destaque ao 6º objetivo que prevê a disponibilidade e manejo sustentável da água e saneamento para todos, e ao 14º objetivo que condiz com a conservação e uso sustentável dos oceanos, dos mares e dos recursos marinhos para o desenvolvimento sustentável (ONU BR, 2022).

Nesse cenário, a adsorção apresenta-se como uma técnica alternativa aos processos convencionais. À vista disso, através de experimentos de adsorção em batelada, foi verificada a validação ou não da utilização do carvão ativado (CA) e da cinza da casca de arroz (CCA), como forma de fazer um comparativo com ambos os adsorventes estudados, visando a remoção do fármaco em efluentes. Sendo assim, o objetivo do trabalho foi analisar e comparar a utilização da CCA e o CA, como adsorventes, para a remoção de paracetamol. Por meio de experimentos em batelada investigando efeitos da concentração de adsorvente, com modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para descrever a cinética de adsorção. Verificando

características estruturais dos adsorventes através da área superficial (BET), além de definir parâmetros de interferência como a concentração dos adsorventes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluido, originando a transferência de massa da fase fluida (adsorvato) para a superfície do sólido (adsorvente) (FERREIRA, 2015), caracterizando um equilíbrio dinâmico no sistema adsorvente/solução.

Vários fatores interferem direta ou indiretamente na adsorção, tais como: a estrutura molecular, o tamanho da partícula do material adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio, a força iônica, o tempo de contato e a temperatura à qual ocorre a adsorção (RODRIGUES, 2015).

Segundo Behrends, Féris e Nunes (2019), a eficiência da adsorção está ligada a área disponível para reações entre os sítios superficiais e o poluente. No entanto, o excesso de material pode causar a sobreposição de sítios ativos, diminuindo assim a quantidade adsorvida.

2.1.1 Carvão ativado

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado em processo de remoção e purificação (FERREIRA, 2015). Encontrado em pó ou granulado, pode ser obtido a partir da madeira, carvão mineral, cascas de nozes e muitas outras fontes. Sua produção envolve três etapas básicas: pré-tratamento, carbonização a baixa temperatura e ativação, podendo ser química ou física (YU et al., 2016).

É um adsorvente poroso, sendo um sólido constituído essencialmente de uma rede tridimensional de átomos de carbono, distribuída em camadas complexas e um tanto imperfeita (MARSH; RODRIGUEZ - REINOSO, 2006 *apud* LEITE, 2018). Formando um empilhamento de microcristalinos elementares com orientação randômica, sendo que os espaços entre os cristais formam os microporos (FRANCO,

2018), efetivando a aplicação como adsorvente para uma vasta gama de contaminantes.

2.1.2 Casca de arroz

O Brasil é o maior produtor de arroz da região do Mercosul, na qual se incluem Argentina, Paraguai e Uruguai, produzindo em média 15 milhões de toneladas de arroz em casca, no qual grande parte da safra produzida vem da região sul do país (PERFIL DA PRODUÇÃO, 2020).

O cereal é beneficiado, e após esse processo gera como rejeito a casca de arroz, que é o subproduto com o maior volume entre os subprodutos obtidos durante o beneficiamento do grão, chegando em média a 22% do peso do grão (BERTACCO; CERON; LINKS, 2019).

Das cascas de arroz efetua-se um processo de queima, e sobram, ainda, as cinzas, cuja destinação e possíveis aplicações continuam sendo bastante estudadas na área científica (BERTACCO; CERON; LINKS, 2019). Essa cinza possui um percentual de SiO_2 de 96,65% tendo como principais impurezas K_2O , CaO , Al_2O_3 , MgO e P_2O_5 (DELLA; KUHN; HOTZA, 2001).

2.2 FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), o Brasil está em 19º colocado no ranking de consumo de antibiótico entre os 65 países no mundo. Esses poluentes são liberados na urina após o uso de medicamentos e não são removidos totalmente nos processos convencionais de tratamento de águas residuais (ARAÚJO; WOLFF; ELVIS, 2019). É sabido também que o serviço de tratamento de esgotos (ETEs) apresenta um déficit muito grande em todo território brasileiro.

As possíveis contaminações dos farmacêuticos provêm de várias fontes, como as águas residuais domésticas e hospitalares (de excreção), sedimentos da aquicultura e animais, e através da atividade industrial, sendo lançados no meio ambiente sem as devidas precauções (RIBEIRO et al., 2016).

Em tal perspectiva, esses micropoluentes orgânicos denominados pela comunidade científica como Contaminantes Emergentes (EC), são facilmente

dissolvidos e transportados através do ciclo da água apresentando risco potencial aos ecossistemas ambientais e à saúde humana (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017). Sendo capazes de causar desregulação ou interferência no sistema endócrino de pessoas e animais, é comprovado que tanto os fármacos quanto os desreguladores endócrinos podem acarretar diversos efeitos prejudiciais à fauna aquática, podendo propiciar diversos danos morfológicos, metabólicos e até alterações sexuais (BERGMAN et al., 2012).

De maneira geral, os efluentes industriais não podem alterar as características de qualidade previamente estabelecidas do corpo hídrico receptor. Todavia, os efluentes gerados em processos farmacêuticos devem ser tratados para atender os diversos parâmetros físicos e químicos estabelecidos para estarem aptos ao descarte no corpo hídrico em questão (BRASIL, 2011).

No entanto, vale destacar que atualmente a legislação brasileira tal como a Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), não contempla a obrigatoriedade de um tratamento em nível mais elevado no caso do tratamento de esgoto sanitário/doméstico, não dispondo valores limites para as concentrações de nutrientes no esgoto. Entretanto, segundo Liu e Wong (2013 apud FRANCO, 2018), regulamentações para a presença de fármacos em efluentes já são estabelecidas em alguns países, como nos Estados Unidos, Suíça, Austrália, China e entre os membros da União Europeia.

Estudos já vem apontando para o impacto negativo dos efluentes, principalmente das ETEs nos corpos hídricos. No Rio Monjolinho, no interior de São Paulo, encontrou-se paracetamol em concentrações de 30,4 ng/L (GOMES, 2019). A nível mundial, em Portugal foram detectados paracetamol em afluentes, com uma concentração máxima de 48,878 µg/L, e em efluentes com teores máximos de 0,530 µg/L (FORTUNATO, 2014).

2.2.1 Paracetamol

O paracetamol (PAR), acetaminofeno, N-acetil-p-aminofenol (APAP) ou N-(4-hidroxifenil) etanamida (nome IUPAC), tem a fórmula química $C_8H_9NO_2$ e o peso molecular de 151,16 (g/mol) (PubChem, 2020). Quando em solução aquosa saturada confere-lhe um pH ligeiramente ácido (pH = 6) (REMIÃO, 2020).

Esse fármaco pode ser vendido sem prescrição médica, possui forte ação analgésica, média ação antipirética, baixa ação anti-inflamatória e não causa dependência. Pode ser usado em neonatos, crianças e adultos (FREITAS et al., 2020), é bem absorvido pelo corpo humano, na forma de comprimidos (p.o.), variando entre 63 e 89%, podendo mudar entre pacientes de diferentes idades (CASTRO, 2014).

2.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção é útil para determinar a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo necessário para que o equilíbrio do processo seja atingido. Os aspectos que podem influenciar na capacidade de adsorção, segundo Behrends, Féris e Nunes (2019), são as características do adsorvente como área superficial, estrutura do poro, grupo funcional e a natureza do adsorvato (massa molar, solubilidade, polaridade e grupos funcionais).

A cinética de adsorção envolve a transferência de massa de componentes da fase fluida para a superfície externa da partícula adsorvente através do filme líquido, difusão de moléculas do fluido para o interior dos poros e a difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro. Na primeira etapa, a adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. A segunda etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (NASCIMENTO et al., 2020).

Para NASCIMENTO et al. (2020), quando o equilíbrio de adsorção é atingido tem-se a concentração final do soluto na solução em equilíbrio (C_e) com a capacidade de adsorção do adsorvente (q). Já para obter valores de q (Eq. 1), é preciso fazer um balanço de massa em que a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Onde:

q : capacidade de adsorção (mg. g^{-1});

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg. L^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg. L^{-1});

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g).

Diversos modelos podem ser empregados na cinética, contudo, os utilizados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, por terem maior facilidade de se ajustar aos dados experimentais (CAVALCANTE et al., 2018).

O modelo de pseudo-primeira ordem (Eq. 2), pode ser representado pela equação de Lagergren, geralmente aplicável em tempos acima de 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção e não se aplica a períodos amplos de adsorção (CAVALCANTE, et al. 2018).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2)$$

Onde:

q_t = quantidade de íons adsorvidos (mg. g^{-1}) em tempos diferentes;

q_e = quantidade de íons adsorvidos em equilíbrio (mg. g^{-1});

k_1 = constante do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

t = tempo de equilíbrio (min).

Através da plotagem do gráfico, dos dados obtidos com a cinética de pseudo-primeira ordem, de $\ln(q_e - q_t)$ versus t , obtêm-se o valor de q_e e k_1 (NASCIMENTO et al., 2020). O modelo de pseudo-segunda ordem descreve o comportamento da cinética em toda faixa de tempo de contato posterior ao início, conforme equação linearizada (Eq. 3) (CAVALCANTE, et al. 2018).

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

Onde:

q_e = quantidade de íons adsorvidos em equilíbrio (mg g^{-1});

q_t = quantidade de íons adsorvidos em tempos diferentes (mg. g^{-1});

k_2 = constante do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

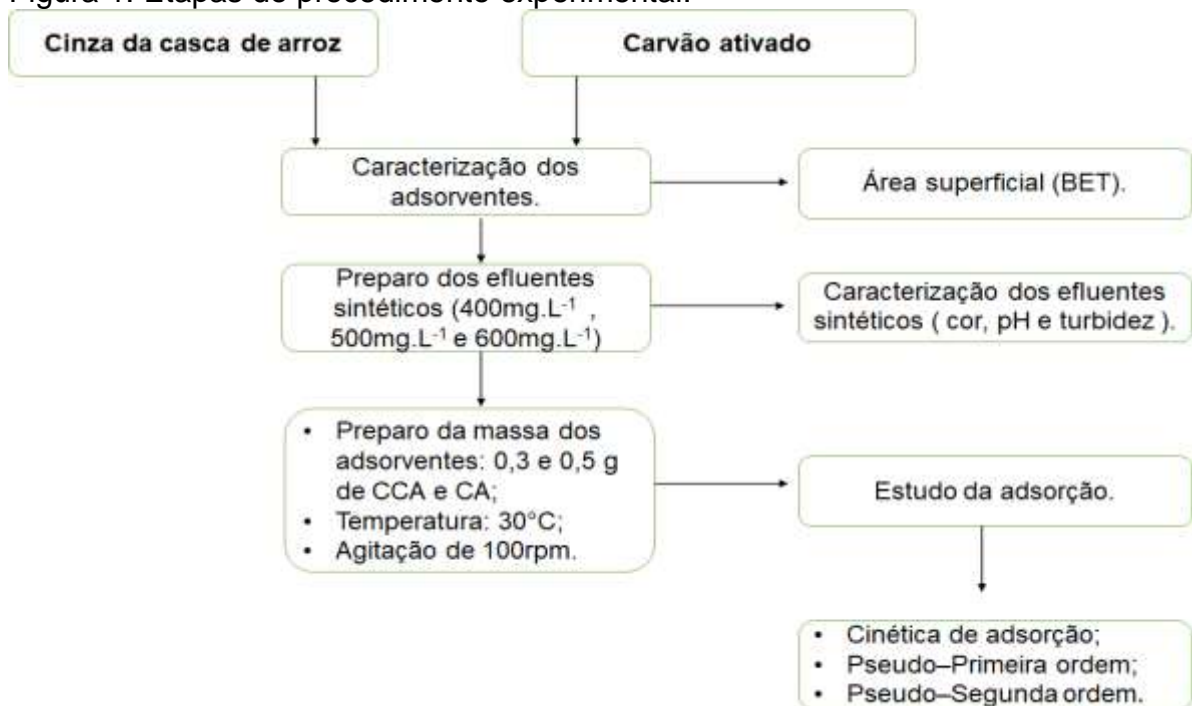
t = tempo de equilíbrio (min).

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos pelo intercepto e a inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (NASCIMENTO et al., 2020).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma do procedimento experimental, executado no presente trabalho, é demonstrado na Fig. 1.

Figura 1: Etapas do procedimento experimental.



Fonte: Do autor (2022)

3.1 PREPARO DOS ADSORVENTES CA E CCA

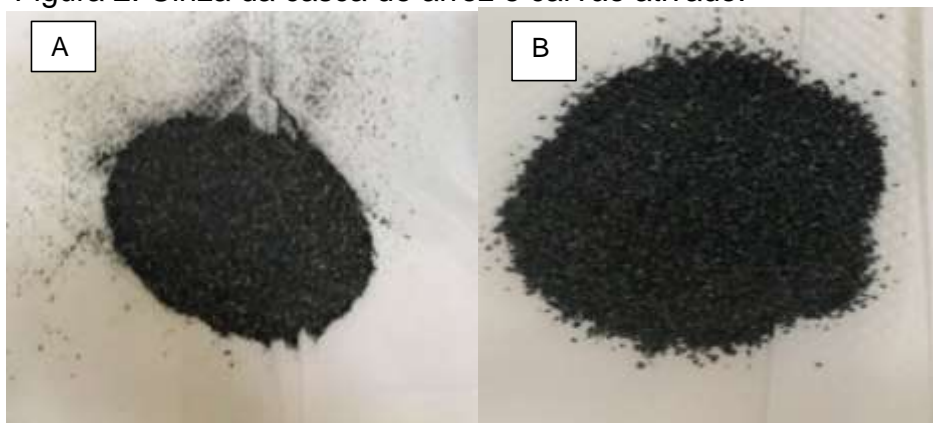
O carvão ativado utilizado no estudo foi fornecido pelo curso de Engenharia Química da UNISATC (Centro Universitário SATC), o qual foi manipulado *in natura* para a realização dos demais testes. A cinza da casca de arroz, que foi carbonizada a 200 °C, foi cedida por uma Empresa do Sul do Estado de Santa Catarina, responsável por armazenagem e beneficiamento de arroz. A CCA foi utilizada *in natura*, e seu preparo se deu em um peneiramento, para a retirada de algumas impurezas (CASTRO, 2019).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Para a verificação das características dos adsorventes e propriedades de adsorção, foram analisadas as estruturas da CCA e CA através do BET, para conhecer a estrutura dos poros, a fim de compreender as interações hidrofóbicas ocasionadas pela polaridade entre água e o adsorvato (FÉRIS, 2001).

Foi determinado a área superficial específica (S_{BET}), o diâmetro médio de poro (APD) e o volume total de poro (VTP), através da adsorção de nitrogênio (gás nitrogênio 5.0) em baixas temperaturas, sem ativação da amostra. Foi utilizado o equipamento da marca Quantachrome, modelo Quadrasorb Evo, com o software de processamento QuadraWin, cuja análise foi realizada pelo LACAMI (Laboratório de Caracterização Microestrutural) no CTSATC (Centro Tecnológico SATC). Na Fig. 2 pode-se observar os adsorventes CCA (a) e CA (b).

Figura 2: Cinza da casca de arroz e carvão ativado.



Fonte: Do autor (2022)

3.3 EFLUENTE SINTÉTICO

Os efluentes foram simulados utilizando paracetamol, adquirido em uma farmácia de Nova Veneza, Santa Catarina. Para Ferreira (2015), Cavalcante (2018), e Behrends, Féris e Nunes (2019), o preparo da solução consiste em água destilada e paracetamol, com concentrações de 400 mg.L⁻¹, 500 mg.L⁻¹ e 600 mg.L⁻¹.

Após o preparo das soluções, foi verificado a turbidez, cor, absorvância e pH, por meio do espectrofotômetro UV/VIS modelo Spectroquant® Pharo 100 e pelo pHmetro modelo Quimis®, no Laboratório de Química II do curso de Engenharia Química da UNISATC.

3.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO

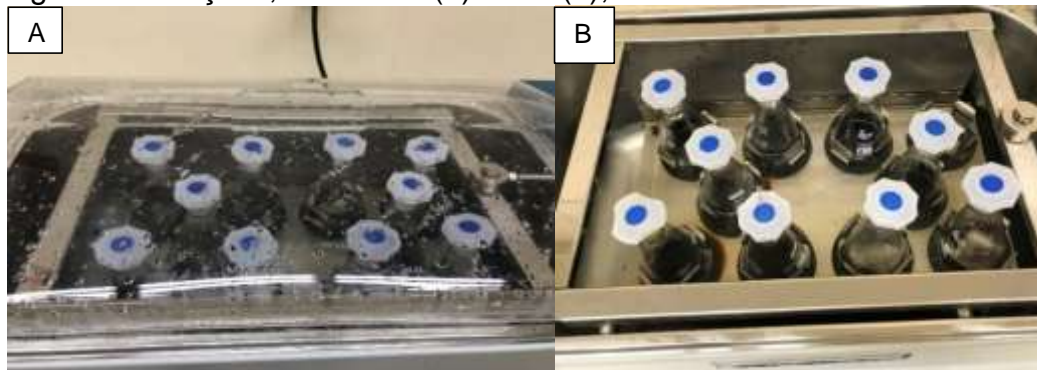
Segundo estudos de Behrends, Féris e Nunes (2019) com a cinza da casca de arroz, a faixa de pH ideal a se considerar é o pH natural da solução de PAR, visto que não se necessita de nenhum reagente químico para ajuste. Rheinheimer (2016), também não observa uma grande diferença na remoção em meio ácido ou básico.

Para a construção da curva de calibração do paracetamol, foi preparado uma solução de 750 mg/L e dela as diluições necessárias para a construção da curva, com análise através do espectrofotômetro.

Para o estudo da cinética de adsorção, foram realizados seis testes para cada adsorvente, modificando a massa dos adsorventes (0,3 e 0,5 g de CCA e CA) (RHEINHEIMER, 2016; BEHREND; FÉRIS; NUNES, 2019) a concentração dos efluentes (400mg.L⁻¹, 500mg.L⁻¹ e 600mg.L⁻¹) em um erlenmeyer com volume de 150 mL utilizando-se 20 mL dos efluentes.

Cada amostra foi submetida a agitação mecânica constante de 100 rpm e temperatura de 30 °C, com um tempo de contato de 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120 e 180 min (RHEINHEIMER, 2016; BEHREND; FÉRIS; NUNES, 2019), conforme a Fig. 3, com CCA e CA, respectivamente.

Figura 3: Soluções, com CCA (a) e CA (b), no banho termostático.



Fonte: Do autor (2022)

Posteriormente, as amostras foram retiradas e filtradas para a remoção dos adsorventes e submetidas a centrifugação, visando decantar os sólidos suspensos, pois eles geram um erro quando são feitas a análise de cor e absorvância no espectrofotômetro.

Logo após, se realizou a medição da absorvância de cada amostra por meio do espectrofotômetro, e o cálculo da cor utilizando a curva de calibração, sendo possível a construção da curva cinética para determinar o tempo de equilíbrio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os ensaios realizados em duplicata, teve o objetivo de determinar a veracidade da remoção de paracetamol em CCA e CA, sobre as condições experimentais.

4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS ADSORVENTES

Os principais parâmetros físicos dos adsorventes estão representados na Tab. 1, obtidos pelo modelo BET.

Tabela 1: Caracterização física da CCA e do CA.

Análise	CCA	CA	Unidade
Área superficial – BET	23,792	505,999	m ² g ⁻¹
Volume total de poros	0,04734	0,2641	cm ³ g ⁻¹
Diâmetro médio de poros	79,5944	20,9788	Å

Fonte: Do autor (2022)

A área superficial está diretamente relacionada à quantidade de sítios disponíveis para a adsorção. Dito isso, a área superficial obtida para CCA foi de $23,792 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e do CA foi de $505,999 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Tais valores foram menores que os encontrados segundo outros autores como Behrends, Féris e Nunes (2019), que verificaram que CCA foi de $52,924 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, bem como Foeger (2017), que estima a superfície específica do carvão ativado granulado entre 700 e $1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Pode-se considerar nessa perspectiva que a CCA apresentou valores menores devido ao cultivo desse cereal, a forma de plantar, o clima e por sua queima acontecer em temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$. O CA, por sua vez, é influenciado pelas condições de processamento e pela natureza do material precursor (FERREIRA, 2015).

Segundo os parâmetros da União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, tanto o CA quanto CCA possuem um tamanho intermediário com relação ao diâmetro médio do poro, sendo considerados mesoporos (THOMMES et al., 2015). É o tamanho do poro que determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato ao interior do adsorvente (BARROS, 2014). A molécula de PAR possui $8,29 \text{ \AA}$ de diâmetro (BEHRENDENS; FÉRIS; NUNES, 2019), sendo capaz de acessar os poros da cinza e do carvão ativado.

Como a adsorção é um fenômeno de superfície, relaciona-se que a extensão da adsorção é proporcional à área superficial específica. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor, ou seja, a adsorção ocorre mais facilmente. No que se refere ao diâmetro da partícula, quanto menor o diâmetro maior é a adsorção (NASCIMENTO, 2020). É possível concluir pela caracterização do BET, que o CCA e CA são sólidos com potencialidades para a adsorção, destacando o CA com as funcionalidades melhores.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO

Na Fig. 4 são apresentadas as soluções utilizadas nas análises da cinética de adsorção, com 400 mg.L^{-1} , 500 mg.L^{-1} e 600 mg.L^{-1} , respectivamente. Do qual, verifica-se a olho nu a diferença entre a coloração dos efluentes sintéticos apresentados.

Figura 4: Efluentes sintéticos.



Fonte: Do autor (2022)

A Tab. 2 apresenta os parâmetros que foram analisados dos efluentes preparados para este estudo. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Química II do curso de Engenharia Química da UNISATC.

Tabela 2: Resultados da caracterização dos efluentes.

Amostra (mg.L ⁻¹)	Análise			
	Cor (Hazen)	Absorbância	pH	Turbidez (FAU)
400	14	0,133	7,62	13
500	16	0,175	7,62	28
600	20	0,218	7,62	37

Fonte: Do autor (2022)

É notório um aumento gradual da cor, absorvância e turbidez com o aumento da concentração, porém o pH se manteve constante. A cor é medida pela reflexão da luz na amostra, com a unidade de medida em Hazen (uH). A intensidade da cor de uma solução é proporcional à concentração das moléculas absorventes.

Segundo Barros (2014), absorvência é a energia luminosa absorvida pela espessura de determinado material, ou seja, quanto mais concentrada for a solução, maior será a absorção de luz. A turbidez é caracterizada pela interferência à passagem da luz através do líquido expresso em FAU (Unidade de atenuação de Formazina).

Já o pH é a intensidade ácida ou básica conforme o potencial hidrogeniônico. Enfatiza-se, desse modo, que com o aumento da concentração, os parâmetros de cor, absorvência e turbidez aumentam, impactando diretamente nos dados da adsorção.

4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A curva de calibração foi desenvolvida a partir da solução de 750 mg.L⁻¹ distribuída em variações de 50 mg.L⁻¹, onde não foram realizados ajustes de pH. Desse modo, a equação da reta obtida ($y = 2619,7x + 33,921$) apresentou um R² de 0,9859.

Na concentração de 600 mg.L⁻¹, verificou-se uma estabilidade da concentração original comparada com a final, de tal modo, a quantidade de sólidos adsorventes não foi suficiente para esta concentração, o que impossibilitou a realização de análises posteriores e, conseqüentemente, a discussão dos resultados provenientes destas. Nas concentrações de 400 mg.L⁻¹ e 500 mg.L⁻¹, verificou-se a diminuição da concentração inicial.

As alíquotas foram retiradas em intervalos de tempos determinados, efetivando a plotagem do gráfico q_t versus tempo, o que possibilita a análise da cinética, conforme a Fig. 5 que faz menção a concentração de 500 mg.L⁻¹ e a Fig. 6 demonstrando na concentração de 400 mg.L⁻¹.

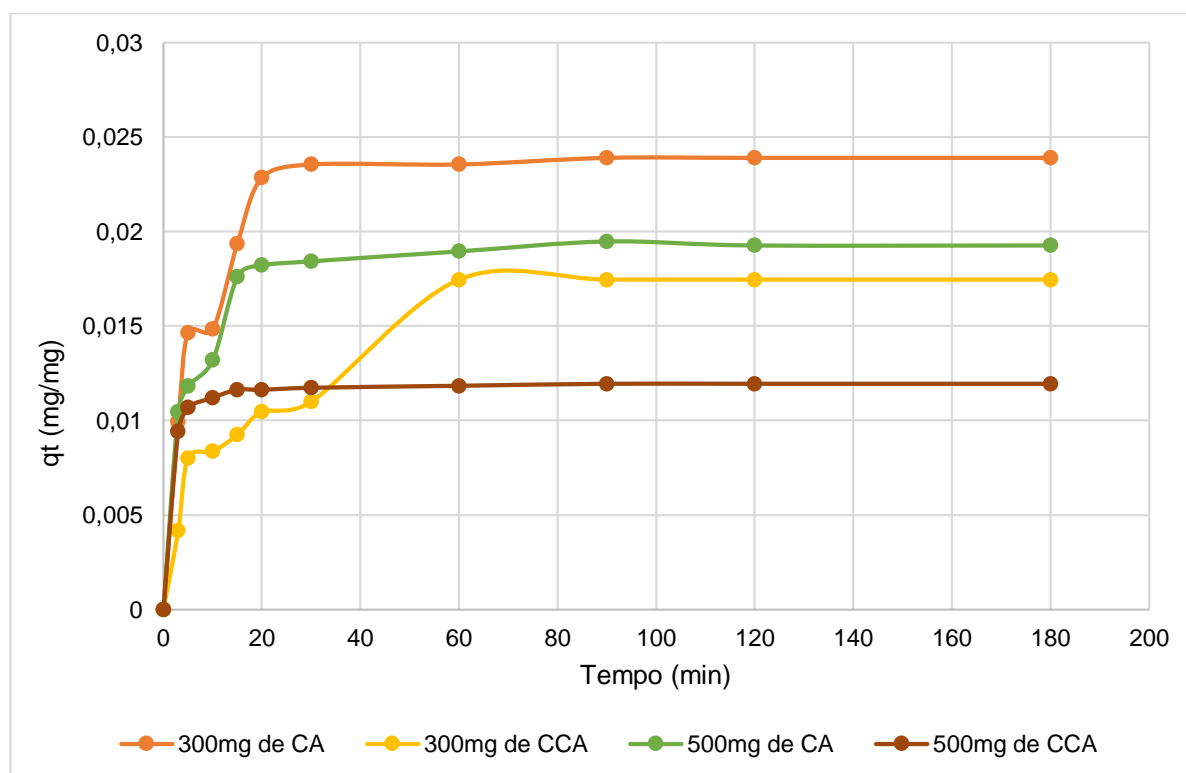
No estudo da cinética de adsorção para a concentração de 500 mg.L⁻¹, é evidenciado que se teve uma maior quantidade adsorvida para o CA nas concentrações de 300 mg e 500 mg, quando comparado na mesma relação com CCA, observado na Fig. 5. Já com relação a concentração de 400 mg.L⁻¹, mencionado na Fig. 6, teve-se uma maior quantidade adsorvida para o CCA na concentração de 300 mg, e posteriormente o CA na gramatura de 500 mg performou melhor.

Pela observação gráfica para ambas as situações e adsorventes, o equilíbrio foi atingido posterior ao tempo de 100 minutos, o que é consideravelmente aceitável. Quando se trata do CA, Ferreira (2015) relata que a quantidade adsorvida aumenta levemente até o tempo de equilíbrio de aproximadamente 120 minutos. Quando é considerada a CCA, Behrendens, Férís e Nunes (2019), avaliaram em 30 minutos o tempo de equilíbrio para a capacidade de 100 mL de solução.

Quando comparado os dois gráficos nas mesmas concentrações desenvolvidas, a análise da cinética de adsorção para o CA apresentou uma melhor eficácia em relação ao CCA, em especial na concentração de 500 mg do adsorvente. Ainda vale destacar que o CCA é um adsorvente alternativo para a substituição do CA, pois se apresenta como um bom sólido adsorvente.

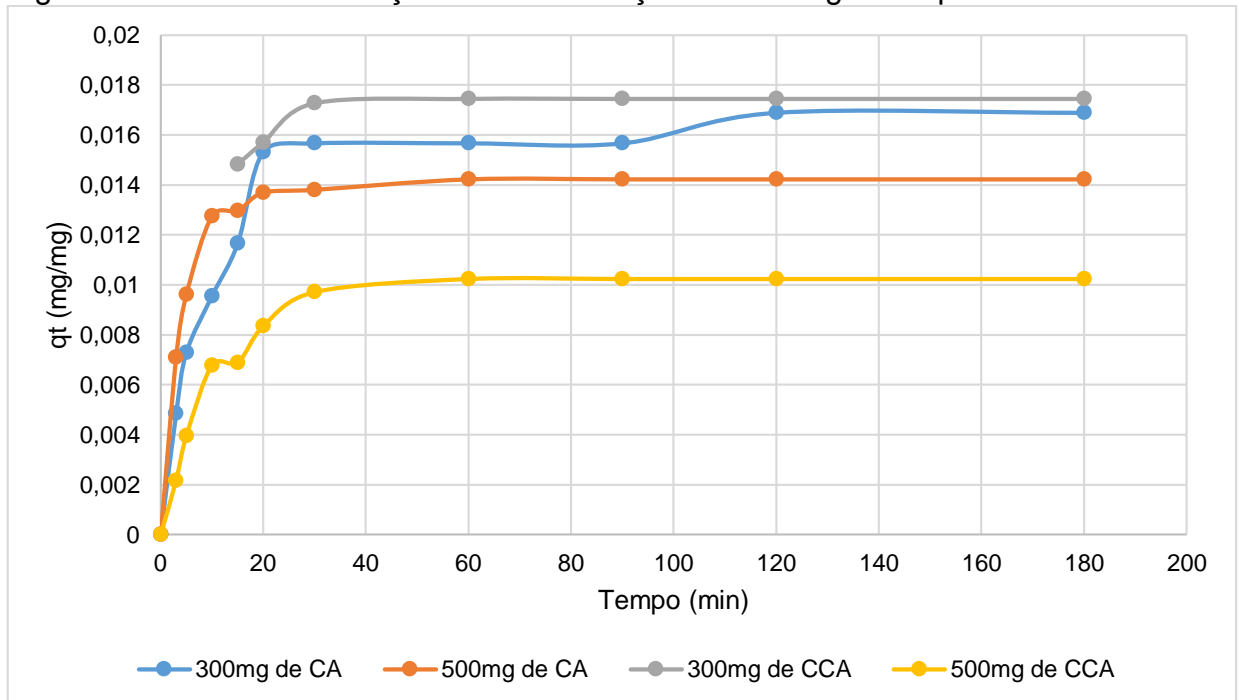
Outro ponto de ressalva é que não se pode comparar na Fig. 5 e Fig. 6 internamente com os adsorventes iguais, ou seja, CA com CA e CCA com CCA, pois q_t é a relação massa de paracetamol sobre massa de adsorvente, desse modo é uma comparação errônea, pois não considera o mesmo fator.

Figura 5: Cinética de adsorção na concentração de 500 mg.L^{-1} de paracetamol.



Fonte: Do autor (2022)

Figura 6: Cinética de adsorção na concentração de 400 mg.L⁻¹ de paracetamol.

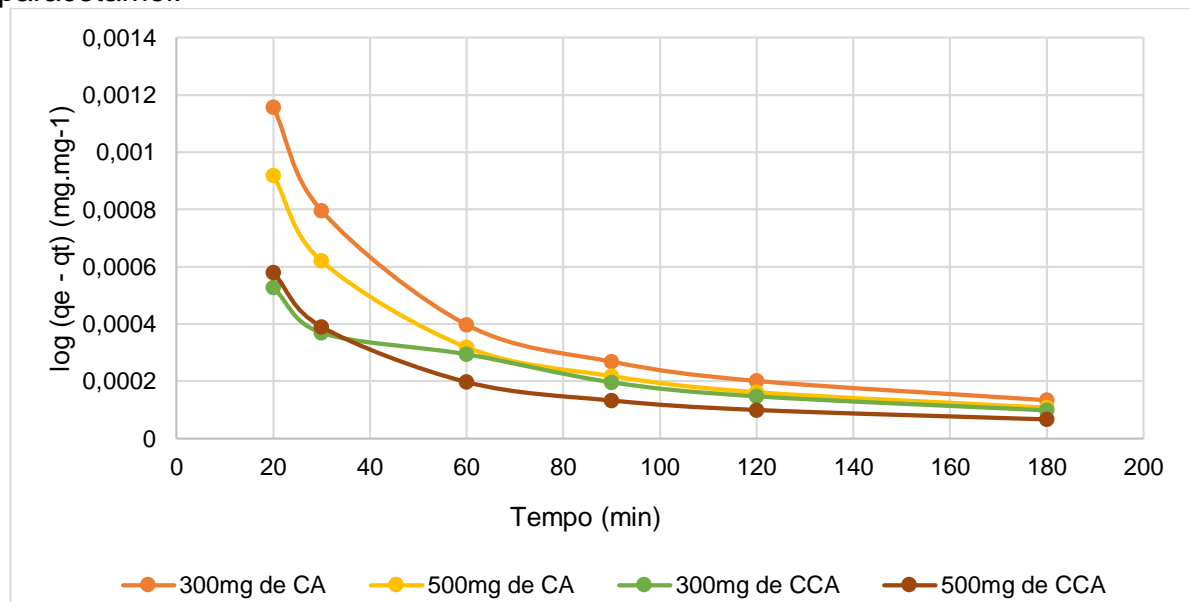


Fonte: Do autor (2022)

4.3.1 Pseudo-primeira Ordem

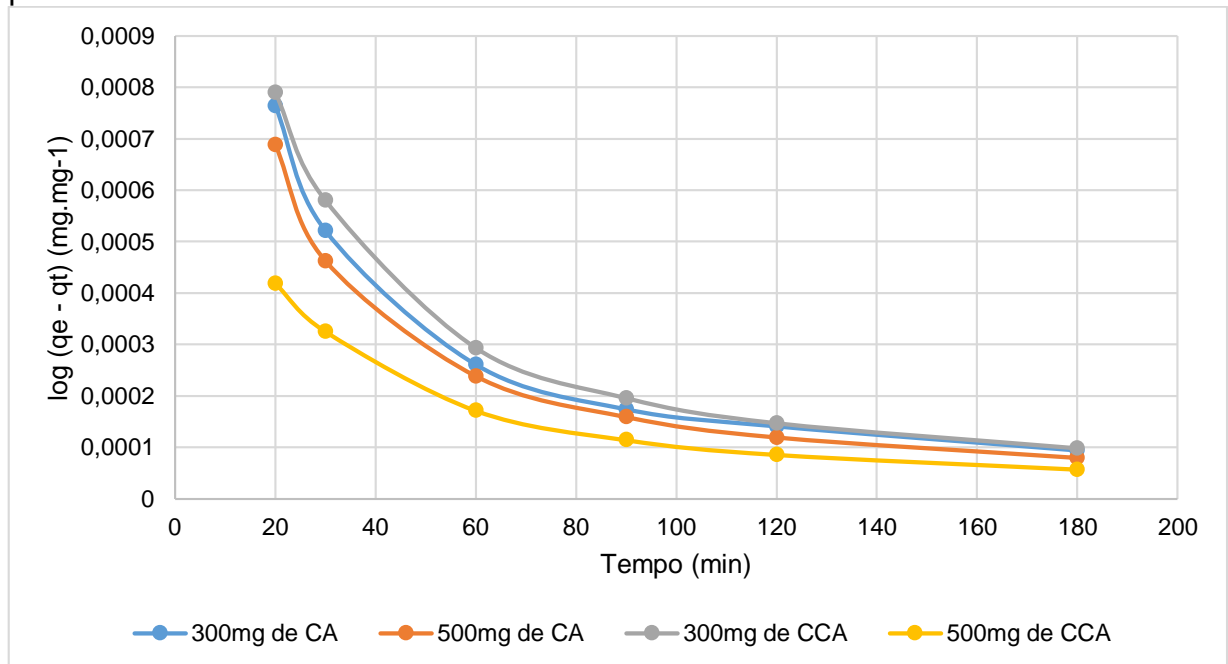
A Fig. 7 e Fig. 8 apresentam o modelo de pseudo-primeira ordem que foi construído a partir da Eq.(2).

Figura 7: Modelo de pseudo-primeira ordem na concentração de 500 mg.L⁻¹ de paracetamol.



Fonte: Do autor (2022)

Figura 8: Modelo de pseudo-primeira ordem na concentração de 400 mg.L⁻¹ de paracetamol.



Fonte: Do autor (2022)

Posterior ao ajuste cinético de pseudo-primeira ordem, foi possível obter os parâmetros apresentados na Tab. 3 e Tab. 4.

Tabela 3: Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de pseudo- primeira ordem para o CA.

Concentração (mg.L ⁻¹)	Massa de adsorvente (mg)	qe (mg mg ⁻¹)	q _{exp} (mg mg ⁻¹)	K ₁ (mg mg ⁻¹ .min ⁻¹)	(R ²)
400	300	0,0129	1,0111	0,0006	0,7136
400	500	0,0126	1,0021	0,0002	0,7213
500	300	0,0200	1,0010	0,0004	0,7237
500	500	0,0166	1,0018	0,0003	0,7231

Fonte: Do autor (2022)

Tabela 4: Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de pseudo-primeira ordem para o CCA.

Concentração (mg.L ⁻¹)	Massa de adsorvente (mg)	qe (mg mg ⁻¹)	q _{exp} (mg mg ⁻¹)	K ₁ (mg mg ⁻¹ .min ⁻¹)	(R ²)
400	300	0,0142	1,0020	0,0004	0,7482
400	500	0,0078	1,0021	0,0001	0,7754
500	300	0,0121	1,0000	0,0002	0,8337
500	500	0,0113	1,0100	0,0002	0,7178

Fonte: Do autor (2022)

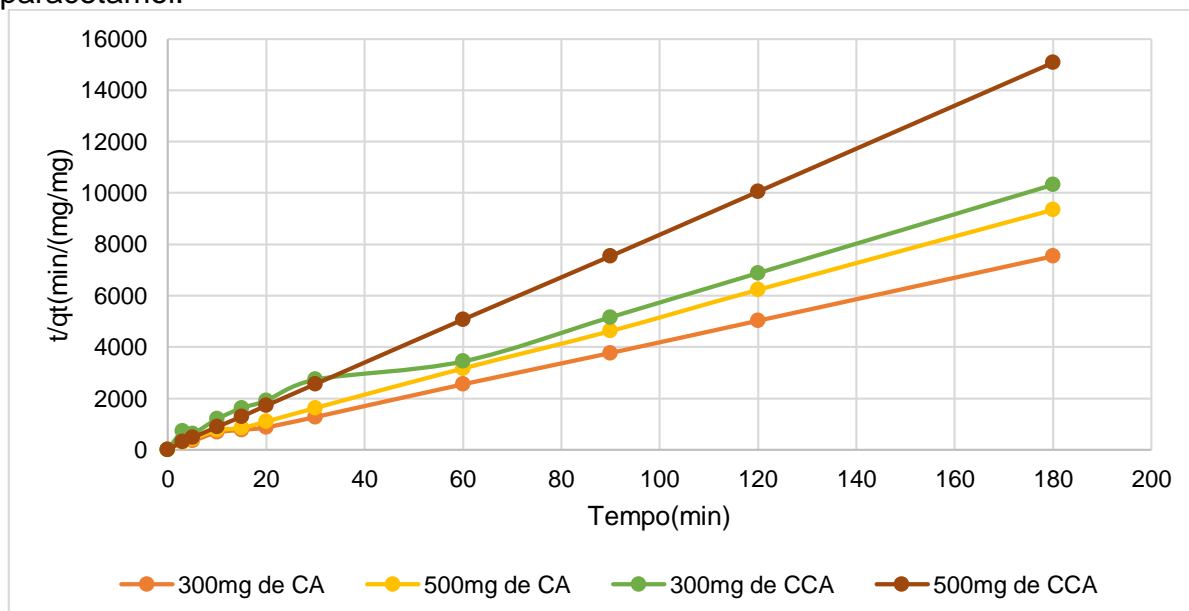
Observa-se que os dados obtidos referentes ao CA e CCA em diferentes situações, não se ajustaram apropriadamente ao modelo de pseudo-primeira ordem. É possível por meio dos baixos coeficientes da constante do modelo $K_1(\text{mg mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$, e a falta de proximidade de q_e (quantidade adsorvida no equilíbrio estimado pelo modelo) com os valores de q_{exp} (quantidade absorvida no equilíbrio obtidos experimentalmente). De tal modo, não se obteve um bom coeficiente de determinação R^2 , que não se aproximou da unidade, influenciando na não conformidade do modelo com os dados experimentais, ou seja, o modelo não possibilita a descrição do modelo de pseudo-primeira através dos dados experimentais obtidos.

Segundo Haro (2017), este modelo assume que a velocidade de remoção do adsorvato é diretamente proporcional à diferença da quantidade adsorvida e ao número de sítios ativos do adsorvente, descreve os processos em que a etapa determinante do processo precede a difusão superficial. Posto isso, o modelo de pseudo-primeira ordem não acontece na difusão superficial.

4.3.2 Pseudo-segunda Ordem

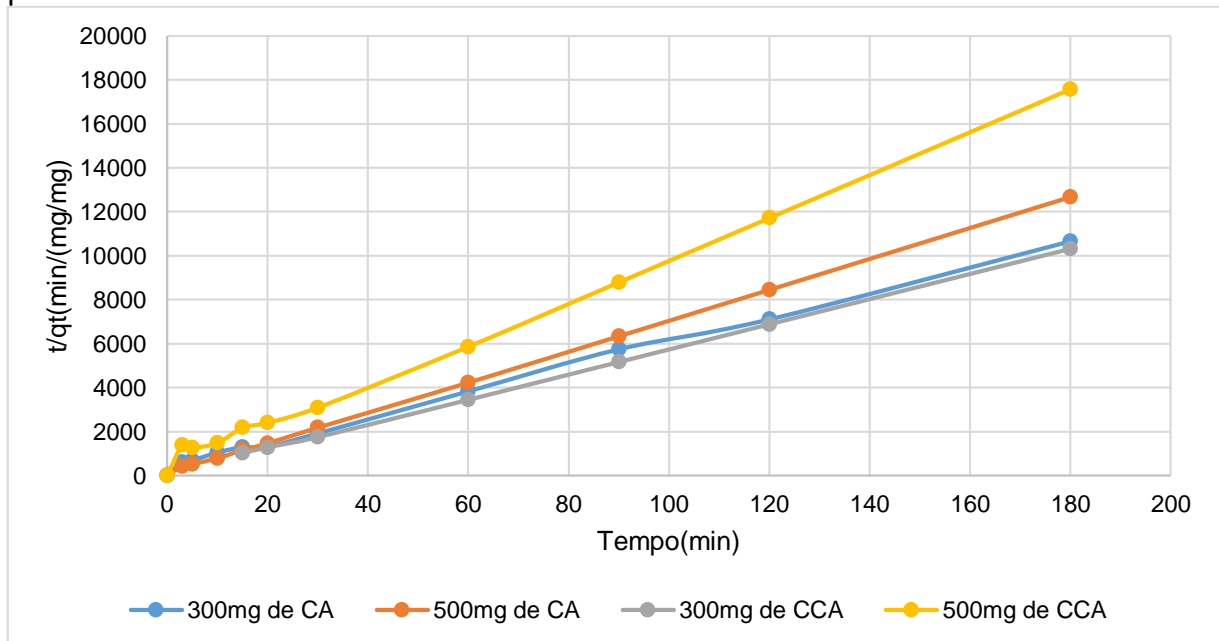
A Fig. 9 e Fig.10 descrevem o modelo de pseudo-segunda ordem que foi construído a partir da Eq. (3).

Figura 9: Modelo de pseudo-segunda ordem na concentração de $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de paracetamol.



Fonte: Do autor (2022)

Figura 10: Modelo de pseudo-segunda ordem na concentração de 400 mg.L⁻¹ de paracetamol.



Fonte: Do autor (2022)

E pelo modelo do ajuste cinético de pseudo-segunda ordem, foi possível obter os parâmetros apresentados na Tab. 5 e Tab. 6 para o CA e CCA, respectivamente .

Tabela 5: Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de pseudo-segunda ordem para o CA.

Concentração (mg.L ⁻¹)	Massa de adsorvente (mg)	q _e (mg mg ⁻¹)	q _{exp} (mg mg ⁻¹)	K ₂ (mg mg ⁻¹ .min ⁻¹)	(R ²)
400	300	0,0129	0,0160	0,2059	0,9975
400	500	0,0126	0,0136	0,7537	0,9998
500	300	0,0200	0,0229	0,3891	0,9991
500	500	0,0166	0,0186	0,4982	0,9995

Fonte: Do autor (2022)

Tabela 6: Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de pseudo-segunda ordem para o CCA.

Concentração (mg.L ⁻¹)	Massa de adsorvente (mg)	q _e (mg mg ⁻¹)	q _{exp} (mg mg ⁻¹)	K ₂ (mg mg ⁻¹ .min ⁻¹)	(R ²)
400	300	0,0142	0,0149	0,5875	0,9998
400	500	0,0078	0,0096	0,2207	0,9968
500	300	0,0121	0,0120	0,0666	0,9920
500	500	0,0113	0,0118	1,8744	0,9995

Fonte: Do autor (2022)

Comparando os resultados obtidos entre o modelo de pseudo-primeira ordem com o pseudo-segunda ordem, observa-se que o pseudo-segunda ordem foi o que mais se adequou, em ambas as condições ao coeficiente de determinação R^2 , se aproximou de 0,999, implicando diretamente num valor de ajuste menor, ou seja, a adequação de um $R^2 = 1$. Sendo assim, o modelo consegue descrever os dados experimentais, indicando que a cinética de adsorção do CA e CCA são correspondidas pelo modelo de pseudo-segunda.

Este resultado encontra-se em consonância com aqueles contidos na literatura, representados principalmente por Ferreira (2015) e Rheinheimer (2016), que obtiveram valores para R^2 de 0,988 e 0,94, respectivamente, em termos de CA. Já para a cinza da casca de arroz, Behrendens, Féris e Nunes (2019) reportaram valor equivalente a 0,9321 para a pseudo-segunda ordem, sendo esse similar ao resultado reportado neste estudo.

Além disso os valores obtidos para q_{exp} (quantidade absorvida no equilíbrio obtidos experimentalmente) e os q_e (quantidade adsorvida no equilíbrio estimado pelo modelo) ficaram próximos, garantindo assim que os equiparassem para o equilíbrio, como efeito teve-se valores correspondentes na constante do modelo de pseudo-segunda ordem, validado a remoção do paracetamol, no modelo de pseudo-segunda ordem.

Segundo Haro (2017), o modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida. Esse modelo prevê o comportamento ao longo de todo o tempo estudado e indica que o processo de adsorção é de natureza química (etapa determinante do processo) e taxa controlada. Assim, é possível concluir que o modelo de pseudo-segunda ordem determina que a adsorção do CA e CCA é de natureza química.

5 CONCLUSÕES

Com o aumento do consumo dos fármacos, ao longo dos anos, é preciso o cuidado com meio ambiente, em especial com a preservação das águas e solos, para manter todo o ecossistema. A vista disso, a técnica de adsorção em batelada mostrou-se eficaz para a remoção do paracetamol, nas condições estipuladas.

As potencialidades do carvão ativado e cinza da casca do arroz foram mensuradas, dos quais foi verificado, com a análise do BET, que o carvão ativado teve uma melhor performance, com uma área superficial de $23,792 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o CCA e $505,999 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o CA, sendo ambos considerados mesoporos.

Os experimentos mostraram que o tempo de contato necessário para o equilíbrio foi de 100 minutos. Na avaliação cinética, o modelo que melhor descreveu a adsorção do adsorvato no carvão ativado e na cinza da casca de arroz, foi de pseudo-segunda ordem, sendo encontrado um coeficiente de determinação R^2 próximo de 0,999, caracterizando-se por uma adsorção química. Quando comparados a adsorção de CCA com CA, o carvão ativado teve melhores resultados.

Tendo em vista os dados apresentados neste estudo, pode-se sugerir que a adsorção é uma tecnologia promissora na remoção do paracetamol, fazendo-se importante uma vez que o monitoramento do tratamento de efluentes domésticos e industriais das ETE é fundamental para o futuro, pois adaptações e/ou implementações nos processos de tratamento que complementem a remoção adequada dos fármacos serão necessárias.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, Ronaldo Kanopf de; WOLFF, Delmira Beatriz; ELVIS, Carissimi. Fármacos em águas residuárias: efeitos ambientais e remoção em wetlands construídos. **Revista DAE**, n.218, v.67, 2019. Disponível em < http://revistadae.com.br/artigos/artigo_edicao_218_n_1794.pdf > Acesso em 25 março 2022.

BARROS, Thiago Rodrigo Barbosa. **Estudo da adsorção do chumbo II de efluentes utilizando casca de abacaxi como biomassa adsorvente**. Trabalho de conclusão de curso em Química Industrial, da Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande PB, 2014.

BEHRENDTS, Sabrina Lewin; FÉRIS, Liliana Amaral; NUNES, Keila Guerra Pacheco. **Utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na remoção de paracetamol**. Trabalho de conclusão em Engenharia Química. UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, julho de 2019.

BERGMAN, Å.; HEINDEL, J.J.; JOBLING, S.; KIDD, K.A.; ZOELLER, R.T. (2012) **State of the science of endocrine disrupting chemicals**. Suíça: United Nations Environment Programme and the World Health Organization. ISBN 9789241505031.

BERTACCO, Tiago de Castro Bertacco; CERON, Luciano Peske; LINKS, Letícia Azambuja dos Santos. Verificação da capacidade de adsorção da cinza da casca de arroz em efluente de cromo hexavalente em fluxo contínuo. **ENGEVISTA**, V. 21, n.1, p.114-125,2019.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no 430/2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n.357, de 17 de março de 2005, do conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 22 março 2022.

CASTRO, Pedro Luís Pereira de. **Farmacocinética do paracetamol**. Dissertação de Mestrado. Universidade Fernando Pessoa, Faculdade de Ciências da Saúde, Porto, 2014.

CASTRO, Valéria Dos Santos. **Remoção de corante amarelo crepúsculo utilizando casca de arroz tratada como adsorvente**. Trabalho de conclusão de curso, Engenharia de Alimentos do Departamento Acadêmico de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Campo Mourão, 2019.

CAVALCANTE, Mayara Raquel de Sousa; SOARES, Ana Lorena de Brito; SILVA, Francisco Wilton Miranda da. **Adsorção de paracetamol em carvão ativado**. Trabalho de Conclusão de Curso em Ciência e Tecnologia. UFRSA - Universidade Federal Rural do Semiárido. 2018.

DELLA, Viviana Possamai; UHN, Ingeborg; HOTZA, Dachamir. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Quim. Nova**, v.24, n.6, p.778-782, mai. 2001. Disponível em< <https://www.scielo.br/j/qn/a/nXSBSFNPyTkfm8fJT8mf8rj/?lang=pt> >Acesso em 22 março 2022.

FEBRAFAR, Federação Brasileira das Redes Associativistas e Independentes de Farmácias. **Varejo farmacêutico deve manter crescimento em 2022. 2021**. Disponível em: <<https://www.febrafar.com.br/varejo-farmacutico-deve-manter-crescimento-em-2022/>>. Acesso em: 15 março 2022.

FÉRIS, Liliana Amaral., 2001. **Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação fad.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FERREIRA, Cristina Regiane. **Mecanismo de adsorção de paracetamol em Carvões Nacionais.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, UTFPR, Engenharia Química. Maringá -PR. 2015.

FÖEGER, Lizandra Broseghini, et al. **Adsorção de paracetamol em carvão ativado: uma Análise do efeito do tempo de contato, da dosagem e do tipo de adsorvente sobre a eficiência do processo.** ABES - Associação Brasileira de Engenharia sanitária e Ambiental. AESABESP - Associação dos Engenheiros da Sabesp. Espírito Santo, 2017.

FORTUNATO, Ana Isabel Costa. **Ocorrência de Diclofenac, Ibuprofeno e Paracetamol em águas residuais em Portugal.** Dissertação de Mestrado. Universidade de Coimbra, Faculdade de Farmácia, Coimbra.2014.

FRANCO, Marcela Andrea Espina de. **Adsorção De Fármacos Em Carvão Ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura.** Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2018.

FREITAS, Katrine de Borba; et al. **Uso indiscriminado do paracetamol no Rio Grande do Sul: perfil de uma década.** Universidade LaSalle, **Revista Saúde e Desenvolvimento Humano**, ISSN 2317-8582, Canoas, v. 8, n. 2, 2020.

GOMES, Luiz Eduardo Thans. **Desenvolvimento analítico e quantificação de fármacos e defensivos agrícolas no rio Paraíba do Sul.** Tese Doutorado. Biotecnologia Industrial. Lorena, 2019.

HARO, Nathalia Krummenauer. **Remoção dos fármacos Atenolol, Paracetamol e Ampicilina por adsorção em carvão ativado.** Tese de Doutorado. Universidade federal do Rio Grande do Sul escola de engenharia departamento de engenharia química programa de pós-graduação em engenharia química. Porto Alegre, 2017.

LEITE, Beatriz Meneguello. **Adsorção de paracetamol e ácido acetilsalicílico em fibras de carbono ativada e carvões ativados.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2018.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do, et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC). 2 ed. ISBN: 978-65-990722-7-7. Bibliotecária Luciane Silva das Selvas. Fortaleza, 2020. Disponível em:
<https://www.researchgate.net/publication/343583922_Adsorcao_Aspectos_Teoricos_e_Aplicacoes_Ambientais_2ed>. Acesso em: 30 março 2022.

OMS, Organização Mundial da Saúde (World Health Organization). Report on surveillance of antibiotic consumption: 2016-2018 early implementation. Geneva:WHO; 2018. Disponível em:
<<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/277359/9789241514880-eng.pdf> > Acesso em: 25 março 2022.

ONU BR - NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL. **Indicadores Brasileiros para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. 2022. Disponível em:
<<https://odsbrasil.gov.br/>> Acesso em: 21 março 2022.

PASCHOA, Claudomiro Vinicius Moreno. PINHEIRO, Juliana Heloisa Pinê Américo. Ecotoxicidade e risco ambiental de fármacos para peixes. ISSN 1980-0827. v. 13. n. 5. **Fórum ambiental da Alta Paulista**. 2017.

PERFIL DA PRODUÇÃO. Brazilian Rice, 2020. Disponível em:
<<http://brazilianrice.com.br/br/sobre-o-brasil/>>. Acesso em: 25 março 2022.

PubChem, National Library of Medicine. 2020. Disponível em:
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1983>>. Acesso em: 25 março 2022.

REMIÃO, Fernando. O paracetamol e a COVID-19, **Rev. Ciência Elem.**, v. 8, n.2 2020. Disponível em:
<<https://rce.casadasciencias.org/rceapp/art/2020/023/#references>>. Acesso em: 25 março 2022.

RHEINHEIMER, Martin Oscar Witzke. **Remoção de Paracetamol por Adsorção em Carvão Ativado: Processo em Batelada e Coluna de Leito Fixo**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul Escola de engenharia. Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química. Porto Alegre, 2016.

RIBEIRO, Ana R; AFONSO, Carlos; CASTRO, Paula M. L.; TIRITAN, Maria E. **Fármacos quirais em diferentes matrizes ambientais: ocorrência, remoção e toxicidade**. Quim. Nova, vol. 39, n. 5, p. 598-607. 2016. Disponível em

<<https://www.scielo.br/j/qn/a/SnNzSFxGgWBnFLvt5WDGFjg/?format=pdf&lang=pt>>.
Acesso em: 5 julho 2022.

RODRIGUES, Sara Lopes. Remoção em fase líquida do fármaco Diclofenaco por adsorção em biocarvão. Dissertação de Mestrado. Curso de Engenharia Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade Nova Lisboa, **Annual World Conference on Carbon**, 2015.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M., PERALTA-HERNANDEZ, J. M., GOONETILLEKE, A., BANDALA, E. R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal** 323, 361–380. 2017.

STRALING, M.C.V., AMORIN, C.C., LEÃO, M. M. D. Occurrence, control, and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**. v. 372. 2018

THOMMES, Matthias; et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.** 2015; 87(9-10): 1051–1069. Disponível em <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2014-1117/html?lang=de>>
Acesso em: 30 julho 2022.

YU, F. et al. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere*, 2016. v. 153, p. 365–385. **Chemosphere**. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.083>>. Acesso em: 18 março 2022.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por todo apoio a mim oferecido em toda a minha graduação, agradeço também a UNISATC, por oportunizar os usos de seus laboratórios e a minha orientadora Aline, por todo conhecimento e ajuda na elaboração do projeto.