

II-372 - ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO EM CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE COCO DE BABAÇU

Danielle Thaise Maidel de Andrade Furtado Liberato⁽¹⁾

Acadêmica de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba. (UTFPR)

Bruno José Stoeberl

Acadêmico de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba. (UTFPR)

Mariana Irene Hoppen

Engenheira Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba (UTFPR). Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Fernando Hermes Passig

Engenheiro Sanitarista pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestre e Doutor em Engenharia pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Docente do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba (UTFPR).

Karina Querne de Carvalho

Engenheira Civil pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Mestre e Doutora em Engenharia pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Docente do Departamento Acadêmico de Construção Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba (UTFPR).

Endereço⁽¹⁾: Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000 – Cidade Industrial - Curitiba - PR - CEP: 81280-340 - Brasil - Tel: (41) 99621 4424 - e-mail: daniellemaidel@hotmail.com

RESUMO

A ocorrência de fármacos no ambiente vem sendo tornando-se cada vez mais comum, uma vez que a demanda por esses compostos é proporcional ao aumento populacional e que muitos destes não são completamente metabolizados pelo organismo animal, resultando em um problema ambiental. Dentre as alternativas ao tratamento das águas e efluentes o uso do carvão ativado mostra-se eficiente, e nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi investigar a capacidade deste adsorvente em uma coluna de leito fixo, com volume de 0,024 L, na remoção do fármaco ácido acetilsalicílico (AAS) incluído nos grupos dos micropoluentes emergentes. Os experimentos foram realizados variando-se a massa de carvão ativado de casca de coco de babaçu de 0,5 a 10,0 g, com vazão afluente de 1 mL min⁻¹ e concentração inicial da solução definida em 50 mg(AAS) L⁻¹. A coluna de leito fixo foi operada de forma contínua empregando uma bomba peristáltica. Para auxiliar na caracterização do adsorvente foram realizadas as análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) a fim de comparar os grupos funcionais e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para verificar a morfologia do adsorvente.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção em leito fixo, Carvão ativado, Ácido acetilsalicílico, FTIR, MEV.

INTRODUÇÃO

Os fármacos fazem parte de uma vasta série compostos e substâncias que são utilizados tanto na medicina humana, quanto na veterinária. Porém, diversos medicamentos não são completamente metabolizados pelos organismos, sendo os mesmos expelidos, tendo como destino final as águas residuárias. Muitos destes compostos medicamentosos não são completamente removidos nos sistemas de tratamento de águas de abastecimento e de esgotos sanitários e assim podem ser encontrados nos mananciais superficiais e subterrâneos de águas doces e até mesmo em mares (OSÓRIO, 2014; RAKIC et al., 2012).

Neste sentido, há uma crescente demanda de pesquisa para aplicação e otimização de métodos e processos eficazes na descontaminação do meio devido à presença destes compostos.

A adsorção é um processo, no qual há separação de uma ou mais substâncias de um meio aquoso: por meio da adsorção o material a ser adsorvido é retido em um sólido. Isso ocorre quando o composto a ser adsorvido possui baixas concentrações, como ng/L ou mg/L, por exemplo. Além disso, outras variáveis podem interferir neste processo, como tamanho, distribuição e volume de poros do adsorvente, pH, temperatura e vazão (OSÓRIO, 2014; RAKIC et al., 2012).

Uma das vantagens do processo de adsorção utilizando-se de compostos orgânicos é a elevada eficiência, facilidade de operação e sua biodegradabilidade. A obtenção destes materiais também é de relativa facilidade, visto os custos e a disponibilidade de encontrá-los, como no caso do carvão de casca de coco de babaçu que é de relativa fácil obtenção, pois sua planta originária existe em larga escala no Brasil (OSÓRIO, 2014).

A importância do processo se dá devido a sua eficácia na remoção de material, geralmente poluentes, de meio aquoso, tendo seus rendimentos altos, podendo ser amplamente utilizado nos mais diversos ramos, como por exemplo, no tratamento de esgotos ou efluentes de diferentes processos industriais (CARVALHO et al., 2015).

O ácido acetilsalicílico (AAS) é um medicamento amplamente utilizado, e assim como grande parte dos fármacos administrados, não é totalmente metabolizado no organismo consumidor, sendo despejado parcialmente na rede coletora, contribuindo desta forma, no acúmulo desse poluente nos esgotos, rios e estações e tratamento (MPHAHLELE et al., 2015)

Ante ao exposto, neste trabalho foi avaliada a capacidade adsorvente do carvão ativado da casca de coco do babaçu na remoção do ácido acetilsalicílico de solução aquosa.

MATERIAIS E MÉTODOS

ÁCIDO ACETILSALICÍLICO (AAS)

O ácido acetilsalicílico foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich, com pureza superior a 99%. Não foi realizado ajuste prévio do pH das soluções aquosas contendo o fármaco, o que resultou em pH de aproximadamente 6,0. A temperatura da solução foi mantida em 25 °C nos ensaios, com auxílio de um equipamento de banho-maria da marca Nova Ética, modelo 314 – 8DN. A solução de 50 mg L⁻¹ de AAS foi preparada com água deionizada e metanol a 10%.

ADSORVENTE

Amostras de carvão da casca de coco de babaçu foram utilizadas como material adsorvente, gentilmente cedidas pela Tobasa Bioindustrial de Babaçu S.A. Foi feita caracterização físico-química e textural deste material conforme apresentado por Hoppen et al. (2016), na qual foram obtidos massa específica aparente de 0,6 g/mL e teor de umidade de 13,5 %.

Análises com auxílio de FTIR foram realizadas em amostras do carvão ativado antes e depois da adsorção, para comparações em relação a grupos funcionais e as possíveis modificações que ocorreram no material adsorvente, depois de sua saturação. Coloque isto em material e métodos. O espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da Varian, modelo 640-I, foi utilizado nas análises.

COLUNA DE ADSORÇÃO

A coluna de adsorção foi montada com um condensador de Liebig de vidro borossilicato com 1,2 cm de diâmetro interno e 40 cm de comprimento, totalizando 0,024 L de volume total. Algodão e pérolas de vidro foram inseridos nas extremidades da coluna como material suporte.

ENSAIOS DE ADSORÇÃO

A solução aquosa contendo AAS e metanol foi utilizada na alimentação contínua da coluna de adsorção, em sentido ascendente, com vazão afluente de aproximadamente 1 mL min⁻¹ por uma bomba diafragma tipo pulso da marca ProMinent, modelo CNPA1000PVT300A01.

Na Tabela 1 são apresentadas as dimensões da coluna, o volume útil, as massas do carvão ativado, a duração e o intervalo de tempo entre as coletas de amostras do efluente da coluna de adsorção.

Tabela 1: Tabela comparativa entre os dados dos ensaios

ENSAIO	MASSA DO CCB (g)	COMPRIMENTO (cm)	VOLUME ÚTIL (L)	DURAÇÃO DO ENSAIO (min)	INTERVALO ENTRE AS COLETAS (min)
1	10,0	20,0	0,01200	360	10
2	5,0	10,5	0,00630	123	10
3	2,0	4,0	0,00240	123	10
4	1,0	1,2	0,00072	123	10
5	0,5	0,9	0,00054	123	10

Os ensaios de adsorção na coluna foram realizados em triplicata. O primeiro ensaio foi realizado com 10 g de carvão de casca de coco de babaçu e coleta de amostras em intervalos de 10 minutos, sendo a primeira coleta após 8 minutos do início do ensaio com duração de 6 horas. Nos demais ensaios as coletas das amostras do efluente da coluna de adsorção foram realizadas em intervalos de 1 minuto para os primeiros 10 minutos, e em seguida de 3, 5 e 10 minutos, durante duas horas.

O intervalo de tempo entre as coletas foi reduzido do primeiro ensaio para os demais para facilitar a observação da quantidade de fármaco adsorvida no tempo e dos pontos de ruptura e saturação do adsorvente.

TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Foi aplicado tratamento estatístico para verificar a normalidade dos dados experimentais. Como os dados não apresentaram distribuição normal, foi adotado o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, com nível de significância de 95% ($\alpha = 0,05$).

RESULTADOS DA VARIAÇÃO DA MASSA DE MATERIAL ADSORVENTE NA ADSORÇÃO

Na Figura 1 são apresentadas as curvas de variação da concentração remanescente do AAS (C/C_0) em solução aquosa em função do tempo para média das triplicatas das massas de 10 g, 5 g, 2 g, 1 g e 0,5 g do carvão ativado na coluna de adsorção.

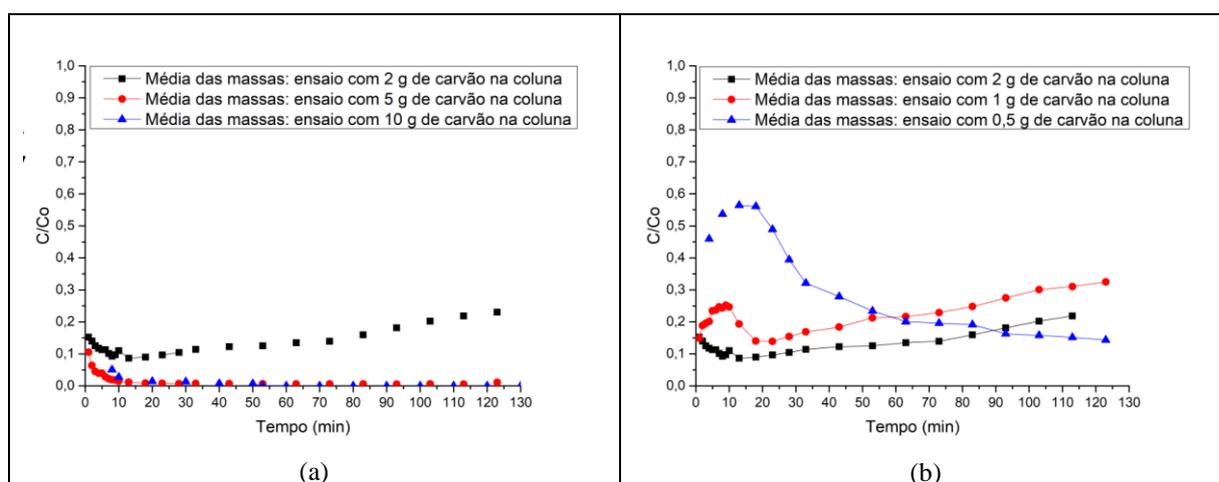


Figura 1: Variação da concentração remanescente do AAS pelo tempo nos ensaios com massas de a) 10 g, 5 g e 2 g; b) 2 g, 1 g e 0,5 g do adsorvente na coluna de adsorção.

Para os ensaios com massa de 10 g do carvão ativado na coluna, foi verificada eficiência de adsorção de 92% na primeira análise da solução remanescente, no tempo de 8 min, com a concentração da solução

remanescente em 3,93 mg/L de AAS, 99% de eficiência da remoção para as três análises seguintes. Após este intervalo de tempo, a adsorção se manteve com eficiência máxima no decorrer do ensaio.

Nos ensaios com 5 g e 2 g do material adsorvente na coluna, a eficiência alcançada foi de 89% nos primeiros minutos da remoção, seguida de 93% em 2 min, atingindo valor máximo de 99% de remoção em 18 minutos, para a segunda variação de massa, a porcentagem de remoção foi parcialmente inferior, de aproximadamente 80% durante o ensaio.

Nos ensaios com massa de 1 g de material adsorvente, a eficiência da adsorção resultou superior a 80% durante todo o intervalo de tempo, tendo início com 84% para a primeira coleta de amostra no tempo de 1 min, alcançando máxima eficiência de remoção de 91% no intervalo de 13 a 18 minutos.

Para a massa de 0,5 g do CCB na coluna de adsorção, a eficiência de remoção do AAS foi de 99%, ou seja, superior àquelas verificadas para os ensaios com massas superiores.

No estudo estatístico foi possível obter valor de $H = 6,3863$ significativo e p-valor de $0,0115 (< 0,05)$, ou seja, rejeita-se a hipótese de nulidade. Assim, os resultados indicaram que há interferência da massa presente na coluna de adsorção para remoção do fármaco. Verificou-se também que as diferenças entre os scores médios entre as colunas de 10 g e 2 g apresentam p-valores inferiores ao nível α de 0,05, sendo considerados significativos.

FTIR

Na Figura 2 são apresentados os espectrogramas do carvão ativado de casca de coco de babaçu antes e após a saturação com AAS.

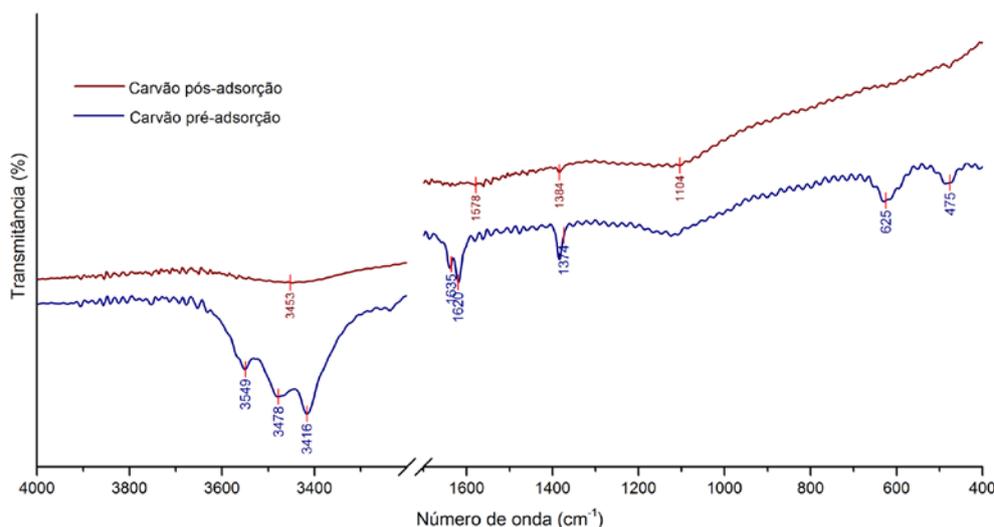


Figura 2: Espectrograma do carvão ativado: a) linha em azul - antes da saturação; b) linha em vermelho – após a saturação.

Comparando as amostras do carvão ativado de casca de coco de babaçu antes e após a saturação com AAS, algumas bandas deixam de ser representadas, porém nenhuma nova banda foi verificada. Isso pode significar alteração da estrutura geral do carvão, ou seja, ligações covalentes e intermoleculares sendo formadas.

Os espectrogramas ilustram os resultados obtidos, para o espectrograma contido na Figura 2, em azul, que correspondente ao carvão ativado, é possível observar ligações O-H, nas bandas aproximadas a 3500 cm^{-1} , como também alcinos, com indicação nas bandas aproximadas de 1400 cm^{-1} . Para as amostras do carvão saturado, pode-se observar que as vibrações de alcino se tornam características de vibrações O-H. (SILVERSTEIN et al, 2005)

MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi aplicada ao carvão ativado de babaçu previamente a sua utilização como adsorvente e as fotomicrografias foram feitas com diferentes aproximações no microscópio eletrônico Zeiss, modelo EVO/MAI 15 Metalizador Quorum, Q150RES.

Na Figura 4 são apresentadas as fotomicrografias eletrônicas de varredura do carvão ativado de babaçu com aproximação de 3kX e também de 0,06 kX.

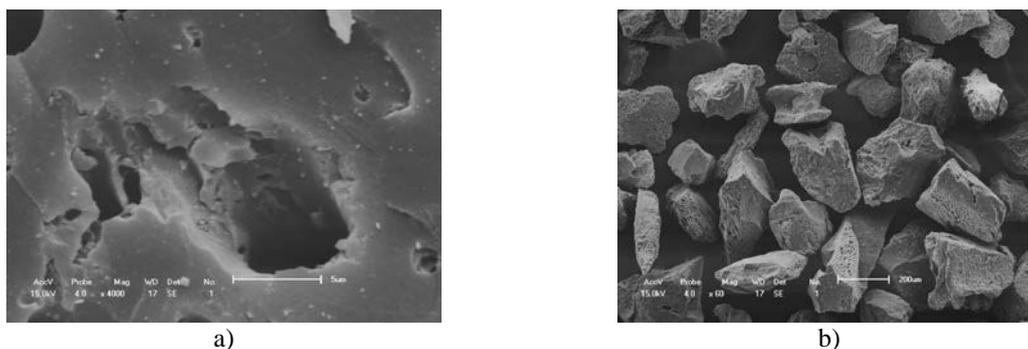


Figura 4: Fotomicrografias eletrônicas de varredura do carvão ativado de babaçu com aproximação de a) 3kX e b) 0,06 kX.

É possível visualizar estrutura porosa com poros bem definidos e sem estrutura fibrosa nas amostras na aproximação de 3kX. Na aproximação de 60 vezes é possível verificar a distribuição dos poros em toda a superfície do adsorvente.

CONCLUSÕES

Os resultados apontam o carvão de babaçu como material alternativo viável e eficiente na remoção do ácido acetilsalicílico no tempo avaliado dos experimentos, mesmo com a variação da massa na coluna de adsorção.

As análises com FTIR apontam a fixação do fármaco no material adsorvente, corroborando a análise da adsorção do AAS do meio aquoso.

Além disto, a facilidade de obtenção desse material adsorvente é uma das vantagens da aplicação deste resíduo na adsorção deste fármaco.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, pela concessão da bolsa de iniciação científica, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado, ao Laboratório de Saneamento (LabSan) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA-UTFPR-CT) pela infraestrutura para desenvolvimento deste trabalho, a Dra. Rubia Camila Ronqui Bottini pelas análises de FTIR e ao Tecnólogo Alexandre José Gonçalves pelas análises do MEV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. OSÓRIO, M. C. J., **Adsorção de cafeína e paracetamol em carvão ativado funcionalizado**. Tese de doutorado. UEM, Maringá 2014.
2. MPHABLELE, K., ONYANGO, M. S., MHLANGA, S. D. **Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using 2 Fe/N-CNT/b-cyclodextrin nanocomposites synthesized via a benign microwave assisted method**. J. Environ. Chem. Eng., v. 3, n. 4, part A, p. 2619–2630, ago. 2015.

3. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LCT, 2005.
4. FERREIRA, R. C. **Mecanismo de adsorção de paracetamol em carvões nacionais**. Dissertação de mestrado, Maringá, 2015. Dissertação de mestrado. UEM, Maringá. 2015.
5. RAKIC V., RAJIC N., DAKOVIC A., AUROUX A. **The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin**. *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 185–194, maio. 2012.
6. CARVALHO H. P., HUANG J., ZHAO M., LIU G., DONG L., LIU X., **Improvement of Methylene Blue removal by electrocoagulation/banana peel adsorption coupling in a batch system**. *Alexandria Engineering Journal*, p. 777–786, Abril. 2015.
7. HOPPEN M. I., COLETTI M., CARVALHO K. Q. DE, FERREIRA R. C., BARROS M. A. S. D. DE, PASSIG F. H. **Adsorção de ácido acetilsalicílico por meio de carvão ativado de babaçu**. In: XI Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Aracaju 2016.