



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

RAISSA AGUIAR DE FREITAS

**ADSORÇÃO DOS FÁRMACOS PARACETAMOL E PROPRANOLOL  
UTILIZANDO CASCA DE AMENDOIM COMO ADSORVENTE**

Recife

2022

**RAISSA AGUIAR DE FREITAS**

**ADSORÇÃO DOS FÁRMACOS PARACETAMOL E PROPRANOLOL  
UTILIZANDO CASCA DE AMENDOIM COMO ADSORVENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado a Coordenação do Curso de  
Graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal de Pernambuco, como  
requisito parcial à obtenção do grau de  
Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marta Maria Menezes  
Bezerra Duarte.

Recife, PE

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Freitas, Raissa Aguiar de.

Adsorção dos fármacos paracetamol e propranolol utilizando casca de  
amendoim como adsorvente / Raissa Aguiar de Freitas. - Recife, 2022.  
57 : il., tab.

Orientador(a): Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de  
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química -  
Bacharelado, 2022.

Inclui referências, apêndices.

1. Adsorção. 2. Fármacos. 3. Resíduos agroindustriais. 4. Tratamentos de  
efluentes. I. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra. (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

RAISSA AGUIAR DE FREITAS

**ADSORÇÃO DOS FÁRMACOS PARACETAMOL E PROPRANOLOL  
UTILIZANDO CASCA DE AMENDOIM COMO ADSORVENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado a Coordenação do Curso de  
Graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal de Pernambuco, como  
requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel  
em Engenharia Química.

Aprovado em: 07/11/2022

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marta Maria Menezes Bezerra Duarte (Orientadora)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (Examinadora Interna)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Dr.<sup>a</sup> Grazielle Elizandra do Nascimento (Examinadora Interna)

Universidade Federal de Pernambuco

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por todo cuidado e proteção em todas às horas.

A minha mãe Maria José Aguiar por todo amor, cuidado e dedicação, ao meu pai Valmir Freitas por todos os ensinamentos, aos meus irmãos Nayara Aguiar e Emerson Aguiar por todo companheirismo e irmandade.

A minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marta Duarte por todos os ensinamentos, dedicação e amizade ao longo da minha jornada acadêmica.

A todos que fazem parte do LEAQ, especialmente a Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Daniela Napoleão pela oportunidade e apoio. A Dr.<sup>a</sup> Grazielle Nascimento por toda a amizade e conhecimento a mim dados.

A Rayssa Gomes, Marina Nunes e Carolaine Oliveira pela amizade, companheirismo, por todos os momentos divertidos, cansativos e caóticos vividos no dia a dia no laboratório.

Aos meus amigos André Lourenço e Ana Suellen por todos os dias alegres e risonhos.

Aos Maizenos formado por Elaine Fernanda, Endrew Ferreira, Sabrina Dantas, Victoria Belo, Hélio Luigi, Neemias Kenji, Wagner Isauçon e Jefferson Carlos pelos momentos incríveis que passamos juntos.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), e ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) pela formação acadêmica.

Ao Laboratório de Combustíveis da UFPE (LAC/UFPE) pela análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e ao Laboratório de Micro Reatores Aplicados a Indústria Química (MRAI) da UFPE pela realização da técnica adsorção/dessorção de nitrogênio através do método de BET e método BJH.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo apoio financeiro. A Fundação de Apoio ao Desenvolvimento da Universidade Federal de Pernambuco (FADE).

Ao Núcleo de Química Analítica Avançada de Pernambuco - NUQAAPE (FACEPE, processo APQ-0346-1.06/14) pelo apoio financeiro.

## RESUMO

A presença de compostos farmacêuticos em corpos d'água gera preocupações com relação aos possíveis danos ao meio ambiente e a saúde humana. Dentre as substâncias já detectadas estão o paracetamol (PCM) e o propranolol (PPN). Desta forma, é necessário avaliação de métodos que removam estes compostos de meios aquosos. Dentre os processos utilizados a adsorção se destaca pela eficiência, facilidade de operação e a possibilidade de se usar resíduos como percussores para obter adsorventes. Neste trabalho, a casca de amendoim da espécie *Arachis hypogaea* Linn foi empregada como precursor na preparação de cinco adsorventes (*in natura*, carvão ativado com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), ativado com dióxido de carbono ( $CO_2$ ), tratado com lavagem básica e funcionalizado). Estes materiais foram utilizados na remoção dos fármacos paracetamol e propranolol de meio aquoso. Após realização de testes preliminares, o carvão ativado com  $H_3PO_4$  (CA) foi o selecionado por apresentar maior capacidade adsorptiva. Foi realizada sua caracterização através das análises de adsorção/dessorção de nitrogênio, espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e pH do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ). Em seguida, as condições operacionais do processo adsorptivo: pH inicial da solução; velocidade de agitação (V.A.) e a relação da massa do adsorvente em relação ao volume da solução (m/V). Definidas as condições operacionais, foram avaliados a evolução cinética, e o equilíbrio de adsorção. Foi verificado aumento do volume de poros e área superficial, e diminuição do diâmetro médio dos poros no CA quando comparado ao *in natura*, demonstrando a eficiência do processo de ativação. Foram ainda identificados grupamentos oxigenados como P=OOH e OH na superfície do CA e o  $pH_{PCZ}$  foi igual a 4,35. As condições definidas para os estudos foram: pH inicial da solução igual a 5,5 (natural da solução), V.A. de 50 rpm e m/V igual a  $2g \cdot L^{-1}$ . A evolução cinética foi rápida nos primeiros minutos para os dois fármacos, atingindo o equilíbrio em 60 min, com os dados experimentais representados pelo modelo de pseudosegunda ordem. Para o estudo de equilíbrio foi alcançando uma capacidade máxima de adsorção de  $173 mg \cdot g^{-1}$  para o paracetamol e  $182 mg \cdot g^{-1}$  para o propranolol. Além disso, os modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich apresentaram os melhores ajustes aos resultados obtidos. Desta forma, o CA sintetizado pode ser um novo adsorvente adequado para a remoção do PCM e PPN de soluções aquosas devido à sua alta capacidade de adsorção.

**Palavras-chave:** Adsorção. Fármacos. Resíduo agroindustrial. Tratamento de efluentes.

## ABSTRACT

The presence of pharmaceutical compounds in water bodies raises concerns about possible damage to the environment and human health. Among the substances already detected are paracetamol (PCM) and propranolol (PPN). Thus, it is necessary to evaluate methods that remove these compounds from aqueous media. Among the processes used, adsorption stands out for its efficiency, ease of operation and the possibility of using residues as precursors to obtain adsorbents. In this work, the peanut shell of the species *Arachis hypogaea* Linn was used as a precursor in the preparation of five adsorbents (*in natura*, activated carbon with phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), activated with carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), treated with basic washing and functionalized). These materials were used to remove the drugs paracetamol and propranolol from an aqueous medium. After carrying out preliminary tests, activated carbon with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (CA) was selected due to its higher adsorptive capacity. Its characterization was carried out through nitrogen adsorption/desorption analysis, Fourier transform infrared spectrophotometry (FT-IR) and zero charge point pH ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ). Then, the operational conditions of the adsorptive process: initial pH of the solution; stirring speed (VA) and the ratio of the adsorbent mass in relation to the solution volume (m/V). Once the operating conditions were defined, the kinetic evolution and the adsorption equilibrium were evaluated. There was an increase in pore volume and surface area, and a decrease in the mean diameter of pores in CA when compared to *in natura*, demonstrating the efficiency of the activation process. Oxygen groups such as  $\text{P}=\text{OOH}$  and OH were also identified on the CA surface and the  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  was equal to 4.35. The conditions defined for the studies were: initial pH of the solution equal to 5.5 (natural of the solution), VA of 50 rpm e m/V equal to  $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . The Kinetic evolution was rapid in the first minutes for both drugs, reaching equilibrium in 60 min, with experimental data represented by the pseudosecond order model. For the study of balance, it was reaching a capacity maximum adsorption of  $173\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  for paracetamol and  $182\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  for propranolol. In addition, the Langmuir and Langmuir-Freundlich models presented the best adjustments to the results obtained. In this way, the synthesized CA can be a new adsorbent suitable for the removal of PCM and PPN from aqueous solutions due to its high adsorption capacity.

Key words: Adsorption. drugs. Agro-industrial waste. Wastewater treatment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura molecular do PCM (A) e seu metabólito hepatóxico (B).....	16
Figura 2 -	Estrutura molecular do PPN (A) e seu metabólico 4-hidroxiopropranolol (B).....	17
Figura 3 -	Interações entre adsorvente e adsorvato.....	18
Figura 4 -	Mecanismos de adsorção: 1: Transferência de massa externa (seio do líquido até o filme); 2 – Difusão do filme até a superfície externa do material; 3: Difusão intra-poro e 4: Adsorção nos sítios ativos.....	22
Figura 5 -	Tipos de isotermas de acordo com a IUPAC.....	25
Figura 6 -	Classificação isotérmica para sistema sólido/líquido.....	26
Figura 7 -	Varredura espectral por UV-vis. Espectros dos fármacos paracetamol, propranolol e da mistura (A) e Espectros da mistura dos fármacos em diferentes faixas de pH das soluções de trabalho (B).....	34
Figura 8 -	Isoterma de adsorção/dessorção para o material <i>in natura</i> (IN) e carvão ativado (CA).....	37
Figura 9 -	Espectros de FT-IR do material <i>in natura</i> (IN) e do carvão ativado (CA)...	38
Figura 10 -	pH <sub>PCZ</sub> para o adsorvente ativado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (CA) e <i>in natura</i> (IN).....	39
Figura 11 -	Influência da relação massa de adsorvente/Volume de solução na remoção do PCM e PPN pelo CA. Condições: C <sub>0</sub> = 10 mg·L <sup>-1</sup> , V.A = 100 rpm, t = 2h, T = 25°C, m/V = 1, 2, 4, 8 e 16 g·L <sup>-1</sup> e pH 5,5.....	41
Figura 12 -	Evolução cinética da adsorção dos fármacos PCM e PPN em mistura pelo CA. Condições: C <sub>0</sub> = 10 mg·L <sup>-1</sup> de cada fármaco, V.A = 50 rpm, T = 25°C, pH = 5,5, m/V = 2 g·L <sup>-1</sup> e t = 0 a 120 min.....	43
Figura 13 -	Cinética adsortiva de difusão intrapartícula dos fármacos PCM e PPN em mistura pelo CA. Modelo de Weber e Moris (A); Modelo de Boyd (B). Condições: C <sub>0</sub> = 10 mg·L <sup>-1</sup> de cada fármaco, V.A = 50 rpm, T = 25°C, pH = 5,5, m/V = 2 g·L <sup>-1</sup> e t = 0 a 120 min.....	45
Figura 14 -	Estudo de equilíbrio de adsorção do PCM e PPN pelo CA. Condições: T = 25°C, pH = 5,5, m/V = 2 g·L <sup>-1</sup> , V.A = 50 rpm, t = 60 min C <sub>0</sub> = 1 a 800 mg·L <sup>-1</sup> .....	46



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Parâmetros analíticos das curvas analíticas para quantificação dos fármacos em mistura.....	35
Tabela 2 -	Capacidade adsortiva (q) e percentual de remoção (%R) dos adsorventes testados Condições: : $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; V.A. = 100 rpm e $t = 120 \text{ min}$ .....	35
Tabela 3 -	Valores do volume do poro, diâmetro médio do poro e área superficial dos adsorventes <i>in natura</i> (IN) e carvão ativado (CA).....	37
Tabela 4 -	Avaliação do efeito do pH inicial da solução no processo adsorativo do PCM e PPN em mistura binária pelo CA. Condições: $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; V.A. = 100 rpm; $t = 120 \text{ min}$ .....	40
Tabela 5 -	Influência da velocidade de agitação na capacidade adsorativa. Condições: $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $t = 2 \text{ h}$ ; $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $T = 25^\circ\text{C}$ ; V.A = 0, 50, 100, 150, 200 e 250 rpm.....	42
Tabela 6 -	Parâmetros dos modelos cinéticos pseudoprimeira e pseudosegunda ordem para adsorção dos fármacos PCM e PPN em mistura pelo CA.....	44
Tabela 7 -	Parâmetros dos modelos intrapartícula de Weber e Moris e Boyd para adsorção dos fármacos PCM e PPN em mistura pelo CA.....	45
Tabela 8 -	Parâmetros dos modelos de equilíbrio para adsorção dos fármacos PCM e PPN pelo CA.....	47
Tabela 9 -	Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com artigos da literatura que utilizaram carvão obtido de resíduo agroindustrial aplicado para adsorção de fármacos.....	49

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
ATR	Reflexão Total Atenuada
BET	Braunauer, Emmett e Teller
BJH	Modelo de adsorção de Barrett, Joyner e Halenda
CA	Carvão ativado com ácido fosfórico
CE	Contaminantes emergentes
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Coeficiente de variância
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
ETE	Estação de tratamento de efluente
FT-IR	Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier
<i>IN</i>	<i>In natura</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	<i>International Union of Pure And Applied Chemistry</i>
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
m/V	Relação massa de adsorvente por volume de solução
MB	Mistura binária
NA	Não adsorveu
PCM	Paracetamol
pH <sub>PCZ</sub>	pH do ponto de carga zero
PPN	Propranolol
RSS	Soma residual dos quadrados
USDA	<i>United States Departament of Agruculture</i>
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
V.A	Velocidade de agitação

## LISTA DE SÍMBOLOS

%R	Percentual de remoção	%
1/n	Fator de heterogeneidade do modelo de Freundlich	Adimensional
B	Constante de Boyd	min <sup>-1</sup>
B <sub>t</sub>	Função do fator F do modelo de Boyd	Adimensional
C	Constante do modelo de Weber e Moris	mg·g <sup>-1</sup>
C <sub>0</sub>	Concentração do adsorvato na fase líquida no tempo inicial	mg·L <sup>-1</sup>
C <sub>e</sub>	Concentração na fase líquida no equilíbrio	mg·L <sup>-1</sup>
C <sub>máx</sub>	Concentração máxima na fase líquida	mg·L <sup>-1</sup>
C <sub>t</sub>	Concentração do adsorvato na fase líquida no tempo t	mg·L <sup>-1</sup>
d	Diâmetro médio das partículas do adsorvente	Cm
D	Coeficiente de difusividade do modelo de Boyd	cm <sup>-2</sup> ·min <sup>-1</sup>
F	Adsorção fracionária em determinado tempo t	Adimensional
K <sub>d</sub>	Coeficiente de difusão intrapartícula do modelo de Weber e Moris	mg·g <sup>-1</sup> ·min <sup>-0,5</sup>
K <sub>f</sub>	Constante cinética do modelo pseudo-primeira ordem	min <sup>-1</sup>
k <sub>F</sub>	Constante de equilíbrio do modelo Freundlich	mol <sup>-1</sup> ·L <sup>1/n</sup>
K <sub>L</sub>	Parâmetro de afinidade entre o adsorvato-adsorvente (Langmuir)	L·g <sup>-1</sup>
K <sub>m</sub>	Parâmetro de afinidade entre o adsorvato-adsorvente Langmuir-Freundlich	L·g <sup>-1</sup>
K <sub>s</sub>	Constante cinética do modelo pseudo-segunda ordem	g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup>
m	Massa de adsorvente	G
q <sub>eq</sub>	Capacidade adsortiva no equilíbrio	mg·g <sup>-1</sup>
q <sub>m</sub>	Capacidade adsortiva máxima do modelo de Langmuir-Freundlich	mg·g <sup>-1</sup>
q <sub>máx</sub>	Capacidade adsortiva máxima	mg·g <sup>-1</sup>
q <sub>t</sub>	Capacidade adsortiva no tempo t	mg·g <sup>-1</sup>
t	Tempo	Min
V	Volume da solução	L
V <sub>ads</sub>	Volume da solução utilizada na adsorção	L
λ <sub>c</sub>	Comprimento de onda característico	Nm

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>15</b>
2.1	FÁRMACOS.....	15
2.1.1	<b>Paracetamol.....</b>	<b>16</b>
2.1.2	<b>Propranolol.....</b>	<b>16</b>
2.2	ADSORÇÃO.....	17
2.2.1	Adsorvente.....	19
2.2.2	Casca de amendoim.....	19
2.2.3	<b>Obtenção de adsorventes a partir de biomassa.....</b>	<b>20</b>
2.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	21
2.4	ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	24
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>29</b>
3.1	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES.....	29
3.2	SELEÇÃO DO ADSORVENTE.....	30
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	31
3.3.1	Adsorção/dessorção de nitrogênio.....	31
3.3.2	<b>Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier.....</b>	<b>31</b>
3.3.3	<b>pH do ponto de carga zero.....</b>	<b>31</b>
3.4	DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS.....	32
3.4.1	Influência do pH da solução.....	32
3.4.2	Influência da relação massa de adsorvente e o volume da solução.....	32
3.4.3	Influência da velocidade de agitação.....	32
3.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	33
3.6	ISOTERMA DE EQUILÍBRIO.....	33
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>34</b>
4.1	MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO.....	34
4.2	SELEÇÃO DO ADSORVENTE.....	35
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO.....	36
4.3.1	Adsorção/dessorção de nitrogênio.....	3
4.3.2	<b>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier...</b>	<b>38</b>
4.3.3	<b>pH do ponto de carga zero.....</b>	<b>39</b>

4.4	DEFINIÇÕES DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO PROCESSO ADSORTIVO.....	40
4.4.1	Definição do pH da solução.....	40
4.4.2	Estudo da influência da relação da massa do adsorvente e o volume da solução.....	41
4.4.3	Influência da velocidade de agitação.....	42
4.5	ESTUDO CINÉTICO.....	43
4.6	ESTUDO DO EQUILÍBRIO ADSORTIVO.....	47
5	CONCLUSÕES.....	51
	REFERÊNCIAS.....	52
	APÊNDICE A.....	57

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas devido ao crescimento populacional, a urbanização e a intensificação das atividades agrícolas e industriais, ocorreu um aumento consideravelmente da captação, uso e poluição da água. No cenário mundial, cada vez mais se detecta em águas superficiais a presença de contaminantes emergentes (CE), poluentes naturais ou sintéticos que causam efeitos adversos ao meio ambiente e a saúde humana. Além disso, trata-se de substâncias não incluídas em programas de monitoramento ambiental de rotina, ou seja, não são regulamentadas (HADDAOUI; SAGASTA, 2021).

Dentre elas, pode-se destacar: pesticidas, fármacos, hormônios, produtos de cuidados pessoais (protetor solar), drogas ilícitas, anticoncepcionais, entre outros. Existem várias fontes geradoras de CE, desde de efluentes domésticos, industriais, hospitalares, a aqueles provenientes de atividades agrícolas e pecuárias, podendo um determinado CE possuir mais de uma fonte. Por exemplo, os fármacos podem entrar no ambiente através do esgoto sanitários das residências, efluentes hospitalares e das indústrias farmacêuticas (HE *et al.* 2021; WANG *et al.* 2021).

O descarte incorreto desses compostos, proporciona risco a flora e fauna, podendo afetar diretamente a saúde humana, visto que muitas vezes os metabólicos desses CE apresentam um maior risco a saúde, do que seus compostos originários (AFOLABI, POPOOLA E BELLO, 2020). Essas substâncias podem contaminar os recursos hídricos devido a sua resistência aos tratamentos convencionais utilizados nas estações de tratamento de efluentes (ETE), que muitas vezes não conseguem removê-los de forma efetiva (MURGOLO *et al.* 2021).

De forma complementar aos tratamentos convencionais, diversas técnicas avançadas são propostas e estudadas para remover poluentes orgânicos e inorgânicos. Dentre essas técnicas incluem os processos de oxidação avançadas, osmose reversa, ozonização, degradação fotocatalítica, filtração por membrana e adsorção (LUNG *et al.* 2021; PELLO *et al.* 2021; WANG *et al.* 2022).

Todas essas técnicas possuem vantagens e desvantagens, no entanto, a adsorção se destaca por ser de fácil operação não necessitando de mão de obra altamente qualificada, possui alta eficiência e possibilita o uso de resíduo como precursor para obtenção de adsorvente (AHMAD; DANISH, 2018). A utilização de resíduos agroindustriais como material precursor na preparação do adsorvente aplicado para remoção dos poluentes, passa a ser uma alternativa

sustentável quando comparada as outras técnicas (AFOLABI; POPOOLA E BELLO 2020; RAY; SHAW, 2019).

Entre os diversos precursores que são utilizados para a produção do carvão ativado, usados nos processos adsorptivos são os mais estudados: casca de coco, sisal, cortiça, casca de palmeira, pinho, casca de feijão, casca de arroz, casca de laranja, que são capazes de remover diversos tipos de poluentes de forma sustentável (AFOLABI; POPOOLA E BELLO, 2020). Outro resíduo agroindustrial que também pode ser utilizado como precursor para adsorvente é a casca de amendoim visto que é um recurso abundante, porém não é explorado de forma adequada. De acordo com o *United States Department of Agriculture* (USDA, 2022) são produzidas cerca de 50,34 milhões de toneladas de amendoim no mundo, que acabam gerando em torno de 15,10 milhões de toneladas de casca. Uma pequena parte desse resíduo é aproveitado como combustível (na queima), na compostagem para fertilização do solo ou ração para gado, a maior parte é descartada sem nenhuma destinação adequada.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho de conclusão de curso foi avaliar a eficiência do processo de adsorção utilizando como material adsorvente casca de amendoim para remoção dos fármacos paracetamol e propranolol presente em mistura binária.

Para tanto foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolver metodologia para identificação e quantificação das concentrações dos fármacos via espectrofotometria ultravioleta/visível;
- Preparar adsorventes a partir de casca de amendoim na forma *in natura*, após tratamento básico, ativado com ácido fosfórico, ativado com dióxido de carbono e funcionalizado;
- Selecionar o adsorvente a ser utilizado a partir de teste preliminar;
- Caracterização do adsorvente selecionado;
- Analisar o comportamento das variáveis definindo as condições operacionais que conduzirão a uma maior eficiência na remoção dos fármacos;
- Realizar estudo cinético de remoção monitorando a capacidade adsorptiva ao longo do tempo e realização de ajuste dos dados aos modelos;
- Realização do estudo de equilíbrio do processo de adsorção com ajuste dos dados aos modelos;

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

A contaminação química dos corpos d'água através de diversos poluentes orgânicos e inorgânicos, como os fármacos, metais, aditivos, produtos de higiene pessoal, agrotóxicos, despertou a necessidade do desenvolvimento de tecnologias eficientes com o objetivo de remover esses poluentes. Desta forma, minimizando os riscos ao meio ambiente e principalmente à saúde humana, por serem bioacumulativos (PAULETTO *et al.* 2021; NASCIMENTO *et al.* 2014).

### 2.1 FÁRMACOS

Cada vez mais têm sido detectadas a presença de classes de medicamentos como analgésicos, anti-hipertensivos, antissépticos e antibióticos em águas superficiais, subterrâneas e potável, visto que há um consumo intensivo tanto na medicina humana e veterinária, quanto na agricultura e aquicultura (FLUENTES *et al.* 2020). De acordo com Afolabi, Popoola e Bello (2020) cerca de 58 a 68% da droga consumida é eliminada na urina podendo chegar aos corpos d'água se não for removida de forma eficiente dos efluentes. No meio ambiente estes compostos podem provocar efeitos adversos como a feminização de feixes, toxicidade aquática, desenvolvimento de geração de bactérias altamente resistentes e desequilíbrio ambiental (LUNG *et al.* 2021).

Esses poluentes conseguem chegar ao meio ambiente através de efluentes domésticos e industriais, efluentes hospitalares quando não tratados devidamente, resíduos de estações de tratamentos, entre outras formas. Por não serem biodegradáveis, apresentam resistência à tratamentos convencionais de efluentes, em que se aplica a remoção de contaminantes utilizando processos químicos, físicos e/ou biológicos (SPALTRO *et al.* 2021; LUNG *et al.* 2021).

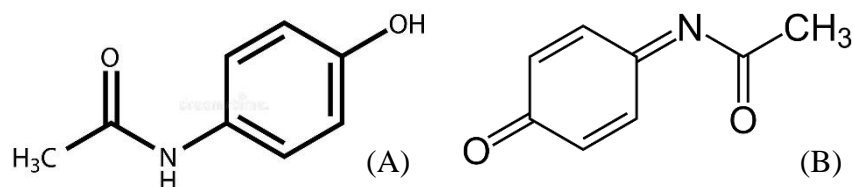
De acordo com Batista (2019) a facilidade com que esses fármacos conseguem chegar nas águas superficiais, é principalmente devido a compra de medicamentos sem prescrição médica e descarte incorreto desses materiais. No Brasil essa prática é usual, sendo os fármacos mais consumidos: dipirona monoidratada, diclofenaco sódico, losartana potássica, paracetamol, entre outros (QUINTANS, 2021). Tendo em vista essa problemática, será avaliado a aplicabilidade do processo de adsorção em dois fármacos muito consumidos pela população: o paracetamol e o propranolol.



### 2.1.1 Paracetamol

O paracetamol (PCM) (N-4-hidroxifenilacetamida ou acetaminofeno) é um analgésico e anti-inflamatório muito utilizado para tratar febre e dores de leve a moderada. Por se tratar de um medicamento utilizado mundialmente e isento de prescrição médica, ele é muito estudado como molécula modelo para tratamento de efluentes e água. Chega a ser excretado pelo corpo humano após a ingestão, cerca de 58-90% do fármaco ingerido e seus metabólicos (LUNG *et al.* 2021; FLUENTES *et al.* 2020). Devido à sua alta estabilidade e solubilidade, foi detectado em águas superficiais e potável em todo o mundo (SPALTRO *et al.* 2021). A estrutura molecular do PCM e de um dos seus metabólitos hepatotóxicos estão apresentados na Figura 1.

**Figura 1** – Estrutura molecular do PCM (A) e seu metabólito hepatotóxico (B).



Fonte: Adaptado de BATISTA (2019).

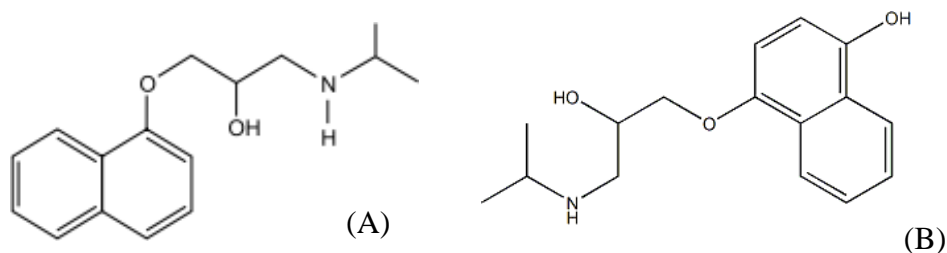
O principal problema do PCM (Figura 1A) é a formação do seu metabólico hepatotóxico (N- acetilimidoquinona, Figura 1B), um subproduto tóxico formado que causa danos ao ácido desoxirribonucleico (DNA), além de ser considerado cancerígeno e mutagênico (KERHOFF *et al.* 2021). Batista (2019) afirma que estudos envolvendo o PCM informam que ele é encontrado constantemente na faixa de  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  nas ETE, tornando relevante para estudos de processos de remoção, visto que ele é considerado um contaminante emergente.

### 2.1.2. Propranolol

O propranolol (PPN) é um fármaco bloqueador-beta adrenérgico indicado para o controle da hipertensão muito usado no tratamento e prevenção de infarto do miocárdio, angina, arritmias cardíacas, bem como da enxaqueca (ANVISA, 2022). Também é comumente conhecido como cloridrato de propranolol. Com base ao relato de Ashton, Hilton e Thomas (2004) após aplicação de tratamentos convencionais a efluentes contendo o PPN, no qual foi parcialmente removido, foi constatado o efeito nocivo desses compostos às espécies aquáticas, como as algas verdes. Por ser um medicamento muito consumido no Brasil, visto que a população acima de 18 anos que apresenta o quadro de hipertensão arterial soma cerca de 23,

9% (PNS, 2019). A estrutura molecular do PPN e do seu metabólico 4-hidroxiopropranolol está apresentada na Figura 2.

**Figura 2** – Estrutura molecular do PPN (A) e seu metabólico 4-hidroxiopropranolol (B).



Fonte: Adaptado de GONÇALVES (2012)

A Figura 2A ilustra a estrutura química do PPN, molécula hidrofílica com uma cadeia alifática hidrofóbica, que contém um grupo hidroxila e um grupo amino secundário, podendo formar tanto ânions quanto cátions em soluções aquosas. Após sua ingestão é eliminado junto com seu metabólico 4-hidroxiopropranolol, Figura 2B, substâncias caracterizadas por sua não biodegradabilidade e persistência à tratamentos convencionais (RAKHYM; SEILKHAANOVA; MASTAI, 2021). Esta situação tem incentivado cada vez mais a busca de métodos mais eficientes, capazes de promover a remoção desses contaminantes, entre eles se destaca a adsorção.

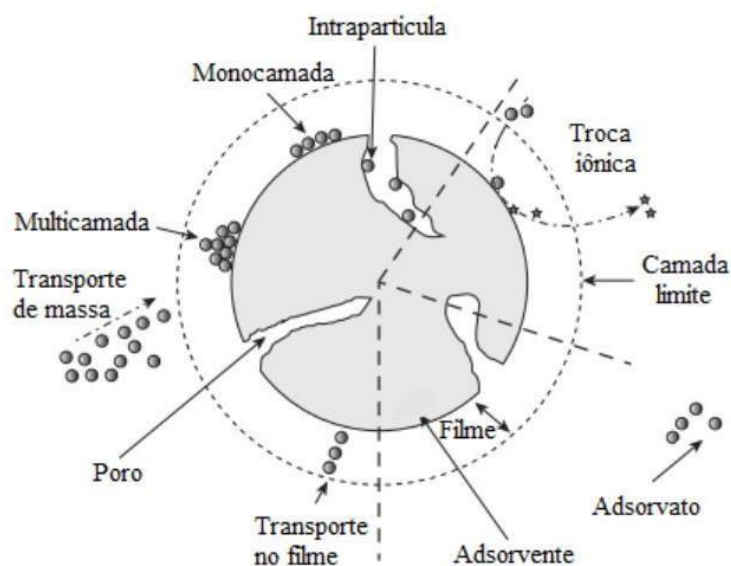
## 2.2 ADSORÇÃO

Na adsorção se estuda a capacidade que alguns materiais sólidos (adsorventes) têm de concentrar na sua superfície, certas substâncias (adsorvatos) presentes em fluidos líquidos ou gasosos, conseguindo remover tais substâncias do fluido, consistindo em um fenômeno de transferência de massa (NASCIMENTO *et al.* 2014).

Quando esses compostos são adsorvidos na superfície do adsorvente, essa fixação pode ocorrer de duas maneiras: a adsorção química (quimissorção) e a adsorção física (fisissorção). Na adsorção física ocorre a ligação por meios de forças relativamente fracas que pode ser atribuída às forças de Van der Waals (interação de dispersão ou dipolo induzido, também conhecidas por forças de London, e interação dipolo-dipolo), que podem ser facilmente quebradas. Em contrapartida, a adsorção química há a formação de ligações químicas primárias ou troca de elétrons, ou seja, uma ligação forte (FUKS; HERDZIK-KONIECKO, 2020). As diferentes interações entre os compostos adsorvidos e o material adsorvente estão apresentadas

na Figura 3. Quando os adsorventes são porosos eleva sua área superficial e consequentemente favorece o rendimento do processo adsorvivo.

**Figura 3** – Interações entre adsorvente e adsorvato.



Fonte: GAMA (2021).

Também é possível notar na Figura 3 a formação da adsorção monocamada ou multicamada do adsorvato sobre o material adsorvente. A configuração monocamada pode ser observada tanto na quimissorção quanto na fisissorção. Já a adsorção realizada em multicamada é observada em processos em que ocorre predominantemente a adsorção física (NASCIMENTO *et al.* 2014).

Os processos de adsorção tanto o mecanismo quanto o desempenho desse processo, se mostram dependentes das propriedades físico-químicas do adsorvente e do adsorvato, entre elas se destacam o tamanho da partícula, a polaridade, o tamanho e formato dos poros do adsorvente (RUWOLDT *et al.* 2018; VINCENT *et al.* 2014). Com relação às condições de operação, os principais fatores que afetam diretamente o processo adsorvivo, pode-se considerar: a fase do processo (se é líquido ou vapor), o pH da solução, a polaridade do solvente, velocidade de agitação, tempo de contato entre a substância que se deseja extrair e o adsorvente, concentração inicial do adsorvato e dose de adsorvente (CAI *et al.* 2019; YUCEF; BELAROUÏ; LÓPEZ-GALINDO, 2019; CAETANO, 2021).

### 2.2.1 Adsorvente

Denominados adsorventes os materiais que disponibilizam a superfície para a adesão de partículas em locais específicos. As principais características desses materiais para que a operação ocorra de maneira eficiente, são seus grandes volumes de poro, baixa atividade catalítica e estabilidade térmica (BEYENE, 2014). Os adsorventes podem ser naturais ou sintéticos, caracterizados pela sua área específica, distribuição, formato e tamanho dos poros, além da sua polaridade. Adsorventes que possuem maior área superficial permitem maior contato das moléculas do adsorvato com seus sítios ativos, apresentando altas capacidades adsorptivas. Além disso, o tamanho e formato dos poros influenciam o acesso dessas moléculas aos sítios internos contidos nos poros do adsorvente. Portanto, a escolha do adsorvente torna-se um fator determinante para a eficiência do processo de separação. Entre os requisitos mais desejáveis para o material, estão a elevada área específica, seletividade e a possibilidade de regeneração (NASCIMENTO, 2014).

Cada vez mais vem crescendo os estudos relacionados à novos materiais adsorventes, tanto para separação, purificação e armazenamento de fluidos como alternativa aos comerciais existentes, podendo se destacar os materiais à base de carbono. Vale ainda ressaltar que pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando a obtenção e aplicação de adsorventes a partir de materiais de fonte renovável tais como os resíduos agroindustriais. Dentre os resíduos agroindustriais utilizados estão: espiga de milho (ISMAIL *et al.* 2018), fibra de coco (FRANGUELLI; TANNOUS; CIONE COPPI, 2019), casca de arroz (TRAKUR, SHARMA E MANN, 2020), bagaço de cana (MAHALAKSHMI; SARANAATHAN, 2019) e casca de laranja (AFOLABI, POPOOLA E BELLO, 2020). Nesse estudo se fez uso de um resíduo pouco explorado no território nacional, a casca de amendoim, material com alta disponibilidade.

### 2.2.2. Casca de amendoim

O amendoim (*Arachis hypogaea* Linn) planta anual originária da América do Sul, tem duração de ciclo que vai da germinação à plena maturação em torno de 90 a 180 dias, dependendo do genótipo e condições de cultivo empregada (GODOY, 2021). De acordo com os dados fornecidos pela USDA (2022), a produção mundial de amendoim em 2021 girou em torno de 50, 34 milhões de toneladas. Considerada a segunda leguminosa de maior importância econômica mundial, já com relação a produção de óleo vegetal ocupa a quarta posição, produzindo cerca de 6% de óleo vegetal processado no mundo (LAUNIO; LUIZ; ANGELES, 2018). A casca representa 30% do peso total do amendoim, composta por material

lignocelulósico, possuindo fibras que compõem sua estrutura e corresponde a 80% da sua composição (PESSOA, 2017).

Segundo dados fornecidos pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2022), se estima que a produção brasileira de amendoim seja de 746,7 mil toneladas no ciclo 2021/2022. Sendo a maior parte do cultivo cerca de 70% da produção destinada à exportação, sendo o estado de São Paulo o maior produtor, responsável por cerca de 92,8% da produção nacional.

A principal destinação da casca do amendoim no Brasil é a queima em caldeiras para o processamento de grão, sendo utilizado como fonte de energia. Também é utilizado na produção de fertilizante para o solo e como ração para alimentação animal, apesar de ser realizado o aproveitamento desse resíduo, ainda assim há um volume excedente sem nenhuma destinação nobre (ZHAO *et al.* 2020). Visando a utilização de toda essa quantidade de resíduo excedente, pesquisas estão sendo desenvolvidas estudando a casca de amendoim para remoção de corantes (LAWAL *et al.* 2017); fármacos (N'DIAYE; BOLLAHI; KANKOU, 2019) e metais (GAMA *et al.* 2018; PENG *et al.* 2021).

### **2.2.3 Obtenção de adsorventes a partir de biomassa**

No processo de preparação dos adsorventes para o aproveitamento dos resíduos agroindustriais, uma das várias destinações é a transformação em biocarvão. O biocarvão é um material rico em carbono, obtido através do aquecimento da biomassa a elevadas temperaturas ( $T > 250^{\circ}\text{C}$ ) com atmosfera do forno com oxigênio limitado ou no processo de pirólise quando há a ausência do mesmo (ZAMA *et al.* 2017).

No processo de pirólise acontecem reações de desidratação de ligações alifáticas no material que são convertidas em aromáticas, causando mudanças na estrutura da celulose, hemicelulose e lignina presentes na composição da biomassa. Existem diversos processos de pirólise, entre eles: pirólise lenta (carbonização), pirólise convencional, rápida, *flash*-líquido, *flash*-gás, vácuo e hidro pirólise. Dentre elas, as mais utilizadas para a produção de carvão são a pirólise convencional e a carbonização. Na carbonização é utilizada temperaturas inferiores a  $500^{\circ}\text{C}$ , com um tempo de residência variando de horas a dias. Já a pirólise convencional o material é aquecido à temperaturas mais elevadas (até  $900^{\circ}\text{C}$ ) por menores tempos de residências, que varia normalmente entre 5 e 30 min. Além do carvão, nesse processo ocorre uma maior produção de bio-óleo e biogás com relação à carbonização (VIEIRA *et al.* 2014).

Visando melhoras as características adsorptiva do material, são aplicados tratamentos que podem ser químicos ou físicos, denominados de ativação. Na ativação química, a biomassa é impregnada com ácidos, bases ou sais. Logo em seguida, é aplicado um tratamento térmico em temperaturas na faixa de 400 a 1000°C e posteriormente lavado para eliminação do reagente em excesso. O uso do agente químico proporciona o crescimento dos poros do carvão, degradando a estrutura interna da biomassa. Na ativação física é aplicada uma atmosfera inerte submetida a uma gaseificação controlada a elevadas temperaturas. Nela é utilizado um agente oxidante como: vapor d'água, CO<sub>2</sub> ou a mistura dos mesmos, mantendo sob condição de elevada temperatura (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). Muitos desses materiais são estudados e aplicados na remoção de fármacos (SPALTRO *et al.* 2021), corantes (NABIH *et al.* 2022), metais pesados (MARIANA *et al.* 2021) em tratamentos de águas residuais utilizando o processo de adsorção.

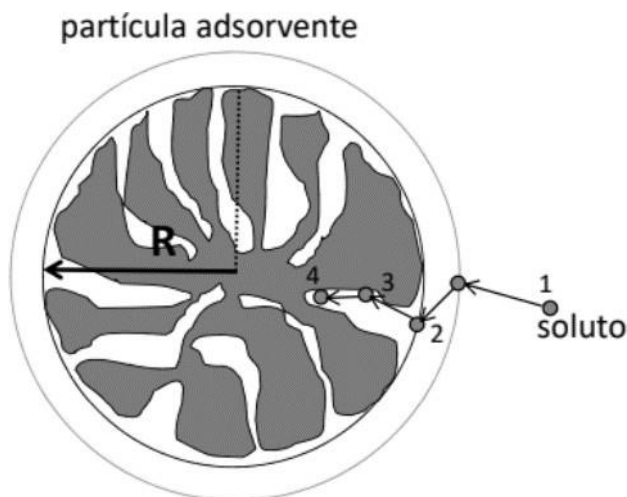
### 2.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato da fase fluida se comporta em relação ao tempo. Envolve a transferência de massa de um ou mais compostos contidos no fluido para a o interior e/ou superfície da partícula do adsorvente. Esse estudo é importante, pois ele que determina o tempo de equilíbrio do processo, assim como a velocidade da adsorção (NASCIMENTO *et al.* 2014).

No mecanismo da adsorção (Figura 4), inicialmente ocorre a difusão no líquido (transferência de massa externa – etapa 1), em seguida acontece a difusão das moléculas do contaminante através do filme (camada limite) para a superfície externa do adsorvente (etapa 2). Na etapa 3 ocorre a difusão intrapartícula dessas moléculas, ou seja, elas adentram o interior do poro e se difundem ao longo dele. A última etapa (4) ocorre a adsorção das moléculas propriamente dita, nos sítios ativos localizados nessa região (NASCIMENTO *et al.* 2014).

A primeira etapa da difusão (difusão no líquido) que pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação, aumentado ambos essa etapa se torna rápida. Na maioria dos casos a etapa intra-poro é a etapa lenta, principalmente quando são utilizados adsorventes microporosos. A velocidade da adsorção também pode ser afetada pela temperatura, força iônica, pH, tamanho da partícula e distribuição do tamanho dos poros.

**Figura 4** – Mecanismo de adsorção: 1: Transferência de massa externa (seio do líquido até o filme); 2 – Difusão do filme até a superfície externa do material; 3: Difusão intra-poro e 4: Adsorção nos sítios ativos.



Fonte: Adaptado de SILVA (2020)

No estudo cinético em batelada, certa massa de adsorvente é colocada em contato com o adsorvato em certa concentração por um determinado tempo, até que o equilíbrio adsortivo seja alcançado. No tempo  $t$  igual a zero ( $t = 0$ ) o adsorvente não possui nenhum adsorvato adsorvido. Com o passar do tempo, a concentração do adsorvato na solução vai diminuindo à medida que suas moléculas são atraídas para a superfície do material adsorvente. Para quantificar a concentração do adsorvato presente na superfície do material em qualquer tempo, também conhecida como capacidade adsortiva ( $q$ ), se faz uso da Equação 1:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

em que:  $q_t$  é a capacidade adsortiva ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) do adsorvente em tempo específico  $t$ ;  $C_0$  e  $C_t$  as concentrações ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) do adsorvato inicial e no tempo  $t$ , respectivamente;  $V$  (L) volume da solução e  $m$  (g) a massa de adsorvente utilizada.

Para fazer a representação das curvas cinéticas foram criados os modelos matemáticos, utilizados para investigar o mecanismo controlador do processo, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Os modelos mais empregados são os de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem (ROCHA *et al.* 2012).

- *Modelo pseudoprimeira ordem*

Modelo criado por Lagergren em 1898 (Equação 2), representa processos adsorptivos na configuração líquido-sólido e considera que a taxa de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios vazios presente na partícula:

$$\frac{dq}{dt} = K_f (q_{eq} - q_t) \quad (2)$$

sendo:  $q_{eq}$  é capacidade adsorptiva no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $q_t$  capacidade adsorptiva no tempo específico  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $K_f$  a constante cinética de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

- *Modelo pseudosegunda ordem*

Modelo desenvolvido por Blanchard, Maunaye e Martin (1984) pode ser representado pela Equação 3, normalmente utilizado para sistema cujo modelo de força motriz não seja linear, considerando  $K_s$  a constante cinética de pseudosegunda ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) (CANTELI, 2018):

$$\frac{dq}{dt} = K_s (q_{eq} - q_t)^2 \quad (3)$$

Para avaliar o mecanismo de alguns processos os modelos de difusão intrapartícula, como o modelode Weber e Morris e o modelo cinético de Boyd podem ser utilizados.

- *Modelo de Weber e Morris*

Com base no modelo proposto por Weber e Morris em 1963 (Equação 4), se a difusão dentro do poro for a etapa controladora da adsorção, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo:

$$q_t = K_d * t^{0,5} + C \quad (4)$$

no qual  $q_t$  é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) em um tempo  $t$  (min);  $K_d$  o coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$ );  $C$  é a constante relacionada com a resistência à difusão ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), dando uma ideia sobre a espessura da camada limite. Porém esse modelo não leva em consideração parâmetros importantes como: porosidade e raio da partícula, além de não considerar o comportamento cinético nos tempos iniciais (próximo a zero) pois a equação envolve  $t^{0,5}$ . Na prática, o processo não é simples, pois envolve vários seguimentos de reta, que corresponde a uma etapa de adsorção. O modelo infere que se uma linha desses segmentos passar pela origem do gráfico (coeficiente linear igual a zero), então a difusão intraporo é a etapa limitante do processo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).



- *Modelo de difusão de Boyd*

O modelo de Boyd (Equação 5) assume que a etapa limitante do processo é a difusão do adsorvato através da camada limite do adsorvente:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 B_t) \quad (5)$$

em que  $F$  ( $q_t/q_{eq}$ ) é uma adsorção fracionária em um determinado tempo e  $B_t$  é uma função matemática de  $F$  de acordo com as Equações 6 e 7:

$$F > 0,85, B_t = f(F) = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (6)$$

$$F < 0,85, B_t = f(F) = \left( \sqrt{\pi} - \left( \sqrt{\pi - \left( \frac{\pi - F}{3} \right)} \right)^2 \right)^2 \quad (7)$$

o termo  $Bt$  é calculado para cada valor de  $F$  e os seus valores resultantes são traçados contra o tempo ( $t$ ). Assim como o modelo de Weber e Moris, Boyd assumi que a etapa controladora da adsorção é a difusão intrapartícula se a reta de ajuste cortar a origem do gráfico. O coeficiente de difusividade  $D$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ) pode ser obtido pela Equação 8, através do valor do coeficiente angular da reta, também conhecido como constante de Boyd ( $B$ ). Sendo  $d$  o diâmetro médio das partículas (cm) (CÂMARA, 2019; NASCIMENTO *et al.* 2014):

$$B = \frac{\pi^2 D}{d^2} \quad (8)$$

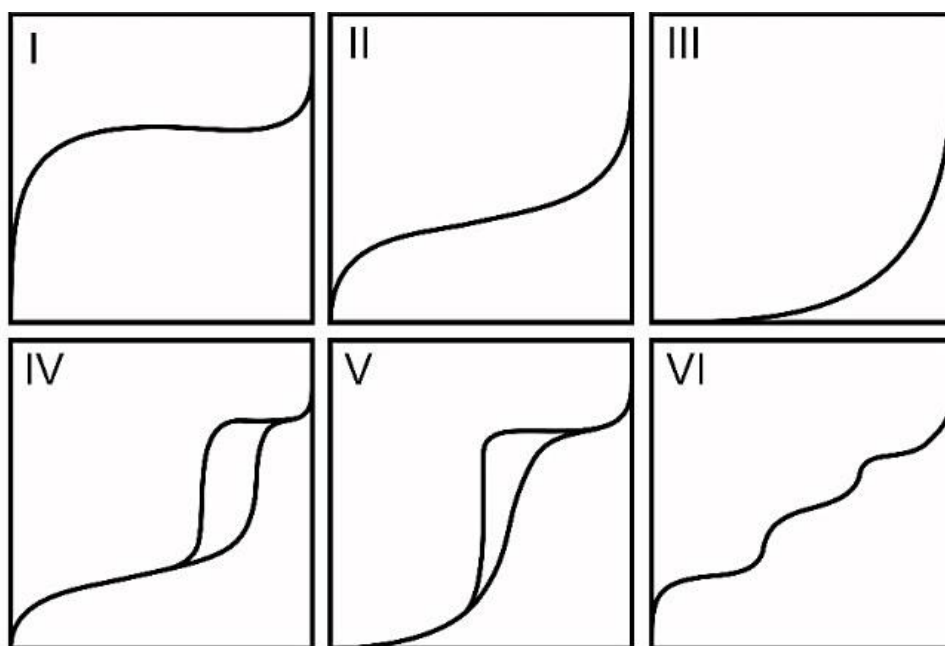
Além dos estudos relacionados a cinética adsortiva, outro estudo de grande relevância é do equilíbrio adsortivo, necessário para a compreensão da interação existente entre adsorvente-adsorvato.

## 2.4 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Em sistemas de separação em que são utilizados processos adsortivos, o estudo de equilíbrio fornece informações essenciais para o tratamento. Através dele é possível estimar a capacidade de adsorção de um determinado material, além de descrever o processo revelando qual o tipo de interação existente entre o adsorvente e os contaminantes. Desta forma, se estuda a relação entre a quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio ( $q_{eq}$ ) em diferentes concentrações do adsorvato e sua concentração da fase fluida no equilíbrio ( $C_e$ ) a uma dada temperatura, obtendo-se a chamada Isoterma de Equilíbrio de Adsorção (NASCIMENTO *et al.* 2014).

Existem diversos tipos de isotermas, a depender do sistema estudado podem apresentar diferentes formas, isso irá depender da interação adsorvato e adsorvente. Desta forma para os estudos de sistemas gás-sólido, é utilizada a classificação apresentada pela *International Union of Pure And Applied Chemistry* (IUPAC), que diferenciam as isotermas em seis diferentes tipos mostrados na Figura 5.

**Figura 5** – Tipos de isotermas de acordo com a IUPAC.

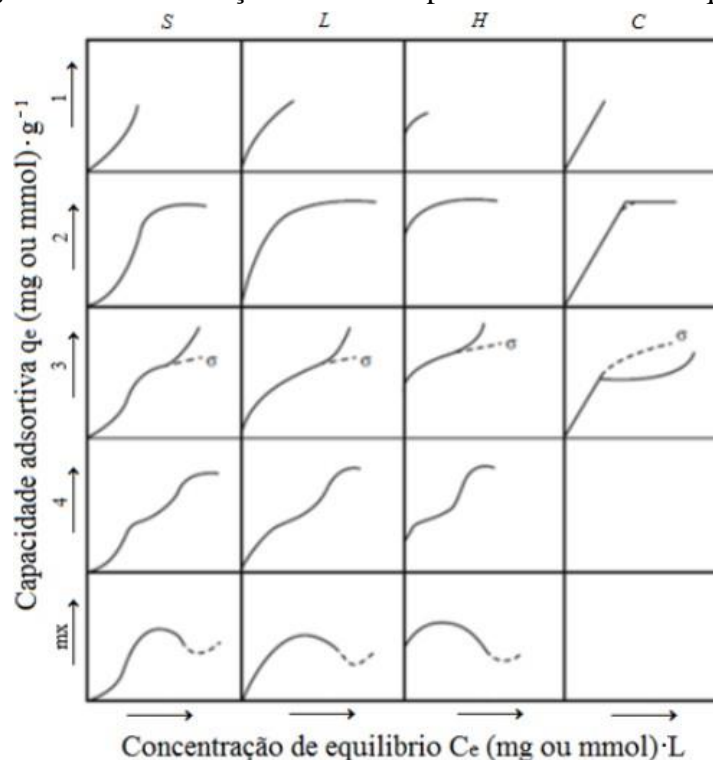


Fonte: ARAÚJO *et al.* (2018)

O formato de cada isoterma da Figura 5 indica mecanismos de equilíbrio distintos. A curva do tipo I é comumente obtida quando é utilizado materiais sólidos microporosos com área externa pequena (maioria dos carvões ativados e peneiras moleculares), sendo o processo governado pelo acesso ao volume dos poros. A curva tipo II (também conhecida por curva BET (Braunauer, Emmett e Teller)) é obtida quando são utilizados materiais não porosos ou macro porosos. No início da faixa linear dessa curva indica que já houve a formação da monocamada e as seguintes camadas começaram a ser formadas. A tipo III raramente é encontrada, ela indica que há uma fraca interação entre adsorvente-adsorvato e ocorre em sólidos não porosos. As curvas que apresentam o fenômeno de histerese (IV e V) também são raras de se encontrar. A histerese na IV estar relacionada a condensação capilar dentro de materiais com grandes quantidades de mesoporos. Já a histerese da V está relacionada a fraca interação adsorvato-adsorvente em adsorventes porosos. E por último a isoterma do tipo VI indica a formação de multicamadas em adsorventes homogêneos. Cada degrau está relacionado a formação de uma camada (MYERS, 1999; RUTHVEN, 1985 *apud* CANTELI, 2018).

Em sistemas adsorptivos sólido/líquido, Giles *et al.* (1960) classificaram as isotermas em quatro principais classes (S, L, H e C) e cinco subclasses (1, 2, 3, 4 e *mx*) descrevendo o comportamento apresentado nesse tipo de sistema (Figura 6).

**Figura 6** – Classificação isotérmica para sistema sólido/líquido.



Fonte: GILES *et al.* (1960)

As classes principais se referem ao comportamento inicial da curva. Isotermas do tipo S (*Sigmoidal*) apresentam concavidade para cima, indicando que a adsorção se reduz em baixas concentrações e à medida que se eleva a concentração, ocorre o aumento da adsorção. As isotermas L (*Langmuir*) caracterizadas inicialmente por apresentar concavidade para baixo seguida de um platô, indicando a saturação do adsorvente. Esse comportamento indica que os sítios ativos são energeticamente iguais (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019). Já as do tipo H (*High affinity*) informam que o adsorvato tem grande afinidade pelo adsorvente, pois a quantidade inicial adsorvida é alta e logo após o equilíbrio é alcançado, podendo ocorrer adsorção química ou física. Por fim as isotermas do grupo C (*Constant partition*) apresentam inicialmente uma tendência linear, indicando a constância do número de sítios ativos, à medida que o soluto é adsorvido, mais sítios se tornam disponíveis, esse efeito é consequência da maior afinidade entre o material microporoso com o adsorvato do que com a solução (PICCIN *et al.* 2017).

A classificação dos subgrupos está atrelada as formas superiores das curvas. O subgrupo 1 descreve curvas de sistemas que não se atingem a saturação do adsorvente, comportamento oposto do subgrupo 2 no qual apresenta a formação de um platô, indicando a formação de uma monocamada adsorvida na superfície do adsorvente, conseqüentemente sua saturação. As do tipo 3 são caracterizadas por uma subida após um ponto de inflexão, indicando a formação de uma segunda camada, enquanto que curvas do subgrupo 4 indicam a saturação dessa segunda camada formada. As isothermas do subgrupo *mx* descrevem o comportamento de sistemas com soluções de elevada concentração em que em certa medida, as atrações entre as moléculas do soluto são maiores que as interações adsorvato-adsorvente, favorecendo a dessorção até que seja alcançado um novo estado de equilíbrio (GILES *et al.* 1960).

Diversos modelos matemáticos empíricos ou experimentais têm sido propostos para ajudar a compreender o comportamento das isothermas de adsorção. A partir desses modelos é possível inferir se há formação de mono ou multicamadas ou se o adsorvato é retido em sítios específicos ou é móvel sobre a superfície do adsorvente (OLIVEIRA; COELHO; MELO, 2018). Dentre esses modelos de isothermas os mais utilizados são o de Langmuir, Freundlich e o de Langmuir-Freundlich.

- *Isotherma de Langmuir*

O primeiro modelo de isoterma foi desenvolvido por Langmuir em 1918, inicialmente proposto para explicar a quimissorção com a formação de uma monocamada, embora em vários casos apresentem resultados satisfatórios em dados de adsorção física (Equação 9). Trata-se de um modelo teórico, que assume que todos os sítios ativos são idênticos e possuem mesma atividade. Além disso, considera não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas (NASCIMENTO *et al.* 2014):

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

em que  $q_{eq}$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida na fase sólida,  $C_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) é a concentração na fase líquida no equilíbrio,  $q_{m\acute{a}x}$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada e  $K_L$  ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ ) parâmetro de afinidade entre o adsorvato e o material.

- *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich (Equação 10) representa e descreve a formação de múltiplas camadas o que caracteriza a ocorrência da fisissorção. O modelo é bastante útil para descrever a adsorção em superfícies de alta heterogeneidade:

$$q_{eq} = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

em que  $k_F$  é a constante de equilíbrio que representa a capacidade de adsorção ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$ ) e  $1/n$  denominado fator de heterogeneidade, fator empírico e adimensional que indica a se o processo é ou não favorável. Valores de  $1/n$  acima de 1, indica adsorção desfavorável. (FREUNDLICH, 1906 *apud* BEN-ALI *et al.* 2017).

- *Isoterma Langmuir-Freundlich*

Desenvolvida por Redlich e Peterson em 1959, essa isoterma combina o modelo teórico de Langmuir com o empírico de potência de Freundlich. Desta forma esse modelo permite a aplicação em modelos homogêneos e heterogêneos (Equação 11) (REDLICH; PETERSON, 1959 *apud* FRANCO, 2018):

$$q_{eq} = \frac{q_m K_m C_e^c}{1 + K_m C_e^c} \quad (11)$$

O parâmetro  $c$  indica qual das isoterma predomina no sistema. Valores de  $c$  próximos de 1 indicam que a predominância da equação de Langmuir, já valores próximos a 0 indicam o modelo de Freundlich (RUTHVEN, 1984; CANTELI, 2018).

### 3 METODOLOGIA

Neste tópico estão apresentados: a descrição dos materiais utilizados, método de quantificação, preparação e caracterização do adsorvente e a sua aplicação nos experimentos de adsorção dos fármacos paracetamol e propranolol.

Para realização dos ensaios, foram preparadas soluções de trabalho a partir do princípio ativo dos fármacos paracetamol e propranolol, adquiridos em uma farmácia de manipulação. Foram preparadas soluções binárias contendo esses fármacos, numa concentração de  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  cada. Os demais reagentes foram as soluções de HCl ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e NaOH ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) utilizadas para ajustar o pH das amostras medidos por um pHmetro (Marca Hanna).

A quantificação dos fármacos foi obtida através do espectrofotômetro UV-Vis (Marca Gêneses, Modelo Genesys 10S). Inicialmente foi realizada a identificação dos comprimentos de onda ( $\lambda$ ) característico de cada fármaco, realizada por varredura espectral via espectrofotometria Ultravioleta Visível (UV-Vis), na faixa entre 200 a 700 nm. A quantificação das soluções antes e após o processo de adsorção foi realizada através de curvas analíticas construídas para os  $\lambda$  identificados. De modo a garantir a confiabilidade dos dados, foram determinados os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) dos métodos, bem como o coeficiente de variância (CV) dos resultados, conforme o INMETRO (2020).

#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Para o estudo do processo de adsorção dos fármacos paracetamol e propranolol foram avaliados cinco adsorventes preparados a partir da casca de amendoim: *in natura*, lavagem básica, ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ativado com  $\text{CO}_2$  e o funcionalizado. A seguir serão apresentadas as metodologias adotadas para a preparação de cada tipo de material utilizado:

- *In natura*: inicialmente as cascas foram lavadas com água corrente e secas em estufa (Marca Splabor) a  $100^\circ\text{C}$ , em seguida o material foi triturado em um moinho de facas (Marca: Cienlab; modelo: CE-430), lavado com água destilada e seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 24h.
- *Lavagem básica*: 20 g do adsorvente *in natura* foi misturado em uma solução de 400 mL de NaOH ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) por 2 h. Após esse período o material foi filtrado e lavado com água destilada. O processo de lavagem com água destilada foi repetido até a solução chegar a um pH neutro. Em seguida o adsorvente foi seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 24h.

- *Ativado com  $H_3PO_4$* : 20 g do material *in natura*, foi homogeneizado com ácido fosfórico na proporção 5 g de adsorvente: 4 mL de ácido, com auxílio de um bastão de vidro. Em seguida o material foi levado a murfla com rampa de aquecimento a uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $100^{\circ}\text{C}$  ficando nessa temperatura por 30 min, em  $200^{\circ}\text{C}$  por 1h e por fim em  $300^{\circ}\text{C}$  por 1h. Logo em seguida, foi realizada uma lavagem inicial utilizando uma solução de bicarbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{HCO}_3$ ) a 1% até atingir pH de 6 a 7, seguida de uma lavagem com água destilada para remover os resíduos presente. Por fim, o adsorvente foi seco em estufa à  $105^{\circ}\text{C}$  por 24h.
- *Ativado com  $\text{CO}_2$* : 20 g da casca de amendoim foi submetida a uma rampa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $500^{\circ}\text{C}$  em atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  em um reator de quartzo conectado a um forno elétrico. Após atingir a temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ , o sistema permaneceu nesta condição por cerca de 1h. Em seguida, o fluxo de nitrogênio foi substituído por  $\text{CO}_2$  na mesma vazão também por 1h, conforme Silva *et al.* 2018.
- *Funcionalização*: 5 g do material *in natura* com 3 mL ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) ficou em contato por cerca de 3h. Em seguida, foi realizada uma lavagem com uma solução de hidróxido de sódio ( $0,1\text{ mol L}^{-1}$ ) até atingir pH neutro, seguido de lavagem com água destilada, filtrado e seco na estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  por 24h. Logo após, esse material foi misturado a 30 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 35% por 2h. Por fim, se realizou a filtração desse material e secagem em temperatura ambiente.

Após a preparação, os materiais foram moídos e peneirados em peneira de inox (marca BETEL), obtendo-se uma granulometria inferior a  $0,090\text{ mm}$  ( $170\text{ mesh}$ ), utilizadas nos ensaios adsorptivos. A granulometria escolhida foi baseada nos resultados obtidos por Gama (2016).

### 3.2 SELEÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente utilizado neste trabalho foi avaliado a partir da sua capacidade adsorptiva na remoção dos fármacos. Assim foram realizados ensaios em triplicata, utilizando frascos Erlenmeyers de 125 mL de capacidade com 50 mL da solução binária dos fármacos ( $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  cada fármaco) e 0,1 g de cada adsorvente preparado, separadamente. As suspensões foram colocadas em incubadora shake (Marca SPlabor, modelo SP-223) sob agitação de 100 rpm por 2 h, no pH natural da solução (pH 5,5) e temperatura ambiente ( $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ). Após o período de agitação as amostras foram filtradas, para isso foi utilizado o papel de filtro faixa azul (Marca Cientec). Após filtração, foi realizada a quantificação dos fármacos. A partir dos resultados das

capacidades adsorptivas, calculadas pela Equação 1 (Item 2.3) para cada sistema, foi selecionado o material mais eficiente que foi utilizado nos estudos subsequentes.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente selecionado e o seu precursor foram caracterizados pelas técnicas: de adsorção/dessorção de nitrogênio para determinação da área superficial do material, a análise de espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) para avaliação dos modos vibracionais entre as ligações e a natureza dos sítios ativos e o pH do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) para estudo da carga superficial do adsorvente em função do pH da solução.

#### 3.3.1 Adsorção/dessorção de nitrogênio

A adsorção/dessorção de nitrogênio, visando obter a área superficial, diâmetro e volume dos poros do IN e do CA, foi realizada utilizando o equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA-2000. Inicialmente o material *IN* foi aquecido a 50°C e o CA foi a 120°C, ambos sob vácuo por 6 h para remoção da umidade presente na superfície do material. A partir da equação padrão de BET a área superficial específica foi obtida na faixa de pressão relativa ( $P/P_0$ ) entre 0 e 0,3. O diâmetro e o volume dos poros foram calculados pelo método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) na etapa de dessorção (SANTOS, 2021). As análises desse estudo foram feitas no Laboratório de Micro Reatores Aplicados a Indústria Química (MRAI) da UFPE.

#### 3.3.2 Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier

As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis da UFPE (LAC/UFPE), em que foi utilizado um espectrômetro (Marca Bruker, Modelo Tensor 27), utilizando a técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR). Os espectros de absorção foram obtidos na região do infravermelho de ( $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Os resultados foram plotados através do *software OriginLab 7.5* (OriginLab Corporation, Northhampton, MA 01060, EUA).

#### 3.3.3 pH do ponto de carga zero

Nesse estudo foram realizados ensaios com o material adsorvente e seu precursor, utilizando 0,1 g do material em 25 mL de água destilada em pH de 2 a 10, sob velocidade de agitação de 100 rpm por 24 h, na temperatura de 25°C. Os ajustes dos pH das soluções foram realizados utilizando soluções de NaOH e HCl ambos a  $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e um pHmetro (Marca



Quimis, modelo Q488AS). Após as 24 h o pH das soluções foram medidos novamente e em seguida com os dados obtidos foi plotado o gráfico  $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$  versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ . O pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) é o valor onde a curva intercepta o eixo das abscissas.

### 3.4 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Nessa etapa foram realizados ensaios nos quais foi avaliada a capacidade adsortiva do adsorvente selecionado com relação aos parâmetros operacionais do processo, como: pH inicial da solução, velocidade de agitação e a relação entre a massa de adsorvente e o volume de solução.

#### 3.4.1. Influência do pH da solução

Foram testados três pH da solução de trabalho (3,5, 4,5 e 5,5), faixa já estudada em pesquisas correlatas. Os ensaios foram realizados em triplicata, utilizando 50 mL de solução para 0,1 g do adsorvente selecionado, sob agitação de 100 rpm por 2h. Em seguida, as amostras foram filtradas e quantificadas. Para o ajuste do pH das soluções foram utilizadas soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio, ambas a  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### 3.4.2 Influência da relação massa de adsorvente e o volume da solução

A influência da relação da massa do adsorvente e o volume da solução (m/V) foi avaliada conforme Santos (2021). Foram testadas cinco diferentes relações m/V (1, 2, 4, 8, 16  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Os ensaios foram realizados na concentração binária dos fármacos ( $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , sob agitação de 100 rpm por 2 h. Após a filtração e quantificação se calculou a capacidade adsortiva (Equação 1, item 2.3) e o percentual de remoção (%R) (Equação 13):

$$\% R = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \times 100 \quad (13)$$

sendo  $C_o$  e  $C_f$  a concentração inicial e final dos fármacos ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), respectivamente. Após os cálculos, foram construídas as curvas da capacidade adsortiva e do %R dos fármacos e escolhida a m/V que leva a melhores resultados.

#### 3.4.3 Influência da velocidade de agitação

Nesta etapa foram avaliadas as diferentes V.A no processo (0, 50, 100, 150, 200 e 250 rpm) na incubadora shake (Marca SPlabor, modelo SP-223). Os ensaios foram realizados por um período de 2 h para a relação m/V selecionada no estudo anterior, nas mesmas condições.

### 3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Depois de determinadas as condições operacionais, foi investigada a evolução cinética do processo adsorptivo. Os ensaios foram conduzidos nas condições obtidas nos estudos anteriores nos tempos de contato de 0, 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 e 120 min. A eficiência do processo foi analisada a partir da sua capacidade adsorptiva ao longo do tempo. Em seguida foram realizados os ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos pseudoprimeira ordem (Equação 2, item 2.3) e pseudosegunda ordem (Equação 3, item 2.3) utilizando o *software Origin Lab 7.5*. Também foram analisados os modelos cinéticos intrapartícula de Weber e Moris (Equação 4, item 2.3) e de Boyd (Equação 5, item 2.3). O ajuste dos modelos foi avaliado levando em consideração aos valores dos coeficientes obtidos na regressão linear ( $R^2$ ) e dos seus respectivos erros residuais (RSS).

### 3.6. ISOTERMA DE EQUILÍBRIO

Os experimentos foram realizados nas condições experimentais definidas nos estudos anteriores e no tempo de equilíbrio definido no estudo cinético. Foram analisadas diferentes concentrações iniciais da mistura binária dos fármacos: 1, 10, 30, 60, 80, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 mg·L<sup>-1</sup> a 25 ± 1 °C. Após obtenção dos dados foram feitos ajustes aos modelos de Langmuir (Equação 9, item 2.4), Freundlich (Equação 10, item 2.4) e Langmuir-Freundlich (Equação 11, item 2.4). Os modelos foram ajustados e avaliados de forma similar aos do estudo cinético.

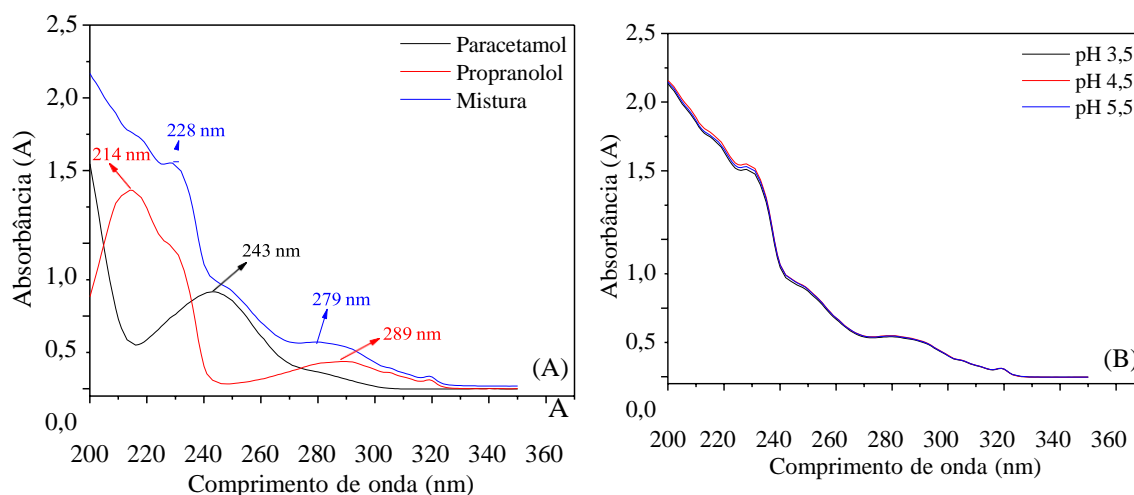
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo trata da apresentação dos resultados obtidos a partir da caracterização do material adsorvente selecionado para adsorção dos fármacos estudados, assim como os resultados obtidos no estudo das condições de operacionais do processo adsorativo, do comportamento da evolução cinética e equilíbrio adsorativo.

### 4.1 MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO

Para a quantificação das concentrações dos fármacos antes e após processo de adsorção, foi necessária realizar varreduras espectrais em espectrofotômetro ultravioleta visível (UV-Vis), com o intuito de identificar os comprimentos onda característico ( $\lambda_c$ ) de cada fármaco, bem como da mistura binária. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 7, assim como os espectros da mistura binária em diferentes pH.

**Figura 7-** Varredura espectral por UV-vis. Espectros dos fármacos paracetamol, propranolol e da mistura (A) e Espectros da mistura dos fármacos em diferentes faixas de pH das soluções de trabalho (B).



Fonte: Autora (2022)

Com base nos espectros UV-Vis da Figura 7A, é possível constatar picos característicos dos fármacos individualmente nos  $\lambda_c$  de 243 nm para o paracetamol (PCM) e de 214 e 289 nm para o propranolol (PPN), semelhantes aos encontrados por Bavasso *et al.* (2020) e Yang *et al.* (2019). O espectro da mistura binária apresenta dois picos característicos, sendo eles nos  $\lambda_c$  de 228 nm (referente ao PCM) e 279 nm (PPN). Além disso, na Figura 7B, a partir dos espectros da mistura binária em diferentes pH, não foi observado deslocamentos desses picos característicos, o que consequentemente garante a correta quantificação nessa faixa de pH testada. Em seguida, foram construídas as curvas analíticas para os  $\lambda_c$  da mistura binária no pH

natural da solução (pH 5,5). Após a construção das curvas, os parâmetros analíticos foram calculados e estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Parâmetros analíticos das curvas analíticas para quantificação dos fármacos em mistura.

Parâmetros	228 nm	279 nm
Limite de detecção (LD, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0,06	0,08
Limite de quantificação (LQ, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0,22	0,31
Coeficiente de variação (CV, %)	2,03	3,10
Coeficiente de correlação ( $r$ )	0,99	0,99
Erro residual	0,003	0,036

Fonte: Autora (2022)

De acordo com os parâmetros da Tabela 1, as curvas analíticas apresentaram alta precisão, indicada pelos baixos percentuais do coeficiente de variação. Além disso, possuem coeficientes de correlação acima de 0,99 e erros residuais inferiores a 0,036, que conforme Skoog *et al.* (2014), indica que o método é linear e apresenta exatidão. As curvas analíticas para quantificação dos fármacos separadamente estão anexadas no APÊNDICE A.

## 4.2 SELEÇÃO DO ADSORVENTE

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para os cinco adsorventes testados, preparados a partir da casca de amendoim (material precursor), na adsorção dos fármacos paracetamol, do propranolol e da mistura binária de ambos os fármacos em solução aquosa. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2-** Capacidade adsorptiva ( $q$ ) e percentual de remoção (%R) dos adsorventes testados. Condições: :  $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $m/V = 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; V.A. = 100 rpm e  $t = 120 \text{ min}$ .

Adsorvente	Fármacos									
	PCM (243 nm)		PPN (215 nm)		PPN (289 nm)		MB (228 nm)		MB (279 nm)	
	$q(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	%R	$q(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	%R	$q(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	%R	$q(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	%R	$q(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	%R
<i>In natura</i>	NA	0	$1,021 \pm 0,01$	20	NA	0	$1,09 \pm 0,02$	21	NA	0
Funcional	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0
Básico	NA	0	$1,96 \pm 0,07$	38	NA	0	$2,01 \pm 0,04$	40	NA	0
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$4,35 \pm 0,02$	92	$4,57 \pm 0,01$	92	$4,18 \pm 0,01$	84	$4,61 \pm 0,06$	95	$4,30 \pm 0,02$	87
CO <sub>2</sub>	NA	0	$2,75 \pm 0,02$	56	$1,20 \pm 0,06$	24	$1,56 \pm 0,02$	32	$0,74 \pm 0,03$	15

Funcional – Funcionalizado; PCM – paracetamol; PPN- propranolol; MB – Mistura Binária; NA = não adsorveu.

Fonte: Autora (2022)

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 2, os materiais *in natura*, funcionalizado e o submetido ao processo de lavagem básica, não apresentaram resultados satisfatórios na remoção dos fármacos. Também pode ser observado na Tabela 2 que o carvão ativado com  $H_3PO_4$  apresentou maior eficiência na remoção dos fármacos separadamente e em mistura, apresentando maior capacidade adsortiva ( $q$ ) e maior % R em relação aos demais materiais preparados. Quando comparado como segundo melhor adsorvente preparado, o ativado com  $CO_2$ , a diferença no %R foi de 72%.

Segundo Che *et al.* (2020) quando se aplica a ativação ácida normalmente há um aumento da capacidade adsortiva do material, visto que esse tratamento gera um maior número de grupos funcionais oxigenados na sua superfície, além disso os agentes químicos usados nesse processo atuam como agentes desidratantes, proporcionando maior grau de porosidade que consequentemente leva o aumento da área superficial, aumentando a eficiência da remoção. Resultados semelhantes foram encontrados por Sajid *et al.* (2022) na remoção dos fármacos PCM em carvão ativado com  $H_3PO_4$  a partir de biomassa lignocelulósica, obtendo-se ótimos resultados.

Através dos resultados desse estudo, foi escolhido o carvão ativado com ácido fosfórico preparado a partir da casca de amendoim, visto que esse material apresentou maior  $q$  e maior %R na remoção dos fármacos paracetamol e propranolol separadamente e em mistura binária.

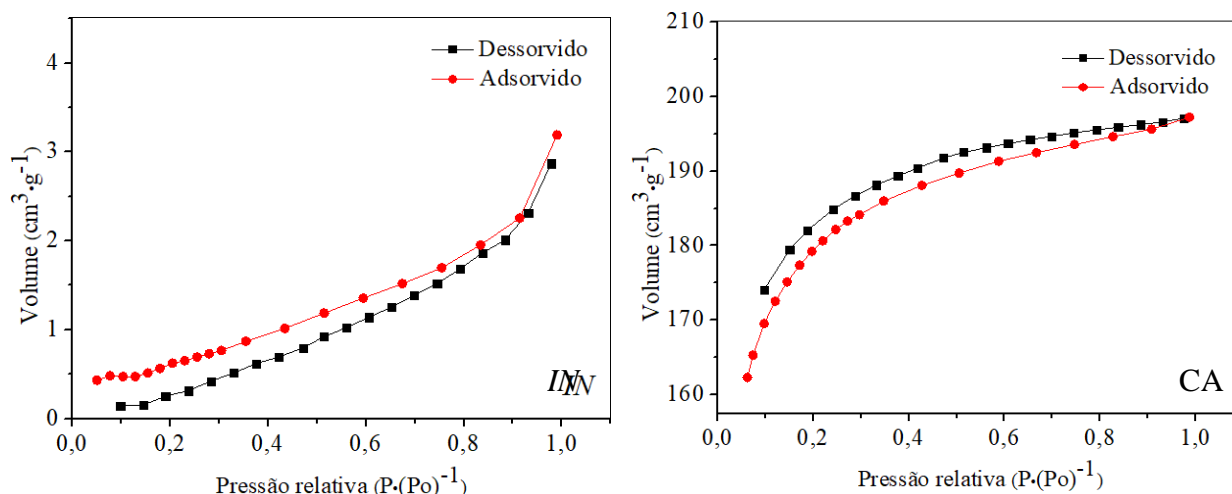
#### 4.3. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO

Após a seleção do adsorvente para os estudos de adsorção para mistura binária dos fármacos, foi realizada a caracterização prévia tanto do material escolhido quanto do seu precursor. Os resultados obtidos foram referentes as análises de adsorção/dessorção de nitrogênio, de espectroscopia na região infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e do pH do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ).

##### 4.3.1 Adsorção/dessorção de nitrogênio

A partir da aplicação dos modelos desenvolvidos por Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barret, Joyner and Halenda (BJH) é possível realizar a classificação e quantificação da estrutura dos poros do material (CHEN *et al.* 2020). As isotermas dos adsorventes *in natura* (IN) e do carvão ativado com  $H_3PO_4$  (CA) estão apresentadas na Figura 8, conforme Santos (2021).

**Figura 8** - Isoterma de adsorção/dessorção para o material *in natura* (IN) e carvão ativado (CA)



Fonte: Santos (2021)

Por se tratar de um sistema de adsorção gás-sólido, as isotermas da Figura 8 podem ser comparadas com a classificação IUPAC (Figura 5, item 2.4). A isoterma para o material *IN* se assemelha com do tipo III, indicando que existe baixa afinidade das moléculas de nitrogênio e o material *IN*. Enquanto isso, pode ser observado na Figura 8B que para o CA a isoterma descreve o comportamento do tipo I, indicando um material micro a mesoporoso, caracterizado pela alta afinidade adsorvato-adsorvente (alta adsorção inicial).

Além disso, é possível perceber a ocorrência do fenômeno de histerese, no qual o gás dessorve em uma pressão relativa menor que a adsorvida, apresentada pelos dois materiais. De acordo com Rashidi e Yusup (2017) a histerese acontece devido a uma condensação capilar nas estruturas de mesoporos, desta forma, quanto maior a distribuição de mesoporos no material maior tende a ser a diferença entre a curva de adsorção e dessorção. O volume e diâmetro do poro e da área superficial para os adsorventes *IN* e CA obtidos pela análise de adsorção/dessorção de nitrogênio estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** – Valores do volume do poro, diâmetro médio do poro e área superficial dos adsorventes *in natura* (IN) e carvão ativado (CA).

Parâmetro	IN	CA
Diâmetro médio do poro (nm)	9,5	2,2
Volume do poro (cm³·g⁻¹)	0,005	0,020
Área superficial (m²·g⁻¹)	2,1	547

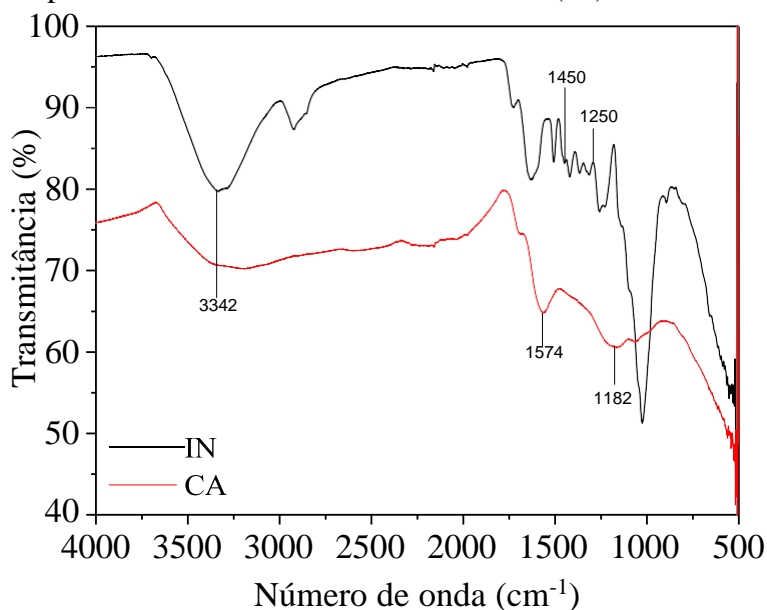
Fonte: Santos (2021)

Com base nos dados Tabela 3 é possível observar uma redução no diâmetro médio do poro e um aumento no volume do poro e da área superficial do material *IN* quando comparado o CA. Segundo Belhamdi *et al.* (2019), no processo de ativação o  $H_3PO_4$  degrada o material, formando cavidades e quando são evaporados no processo térmico, essas cavidades dão forma aos poros. Nesse processo também são formadas cavidades externas, que se ligam aos meso e microporos.

#### 4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada com o intuito de se investigar e analisar os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais adsorvente *IN* e CA. Os espectros obtidos estão mostrados na Figura 9.

**Figura 9** – Espectros de FT-IR do material *in natura* (*IN*) e do carvão ativado (*CA*).



Fonte: Autora (2022)

De acordo com os espectros de FT-IR mostrados na Figura 9, é possível observar a redução do número de picos e deslocamento característicos de grupos funcionais existentes na superfície do material *IN* com relação ao CA, causados pela modificação em sua estrutura devido ao tratamento térmico-químico.

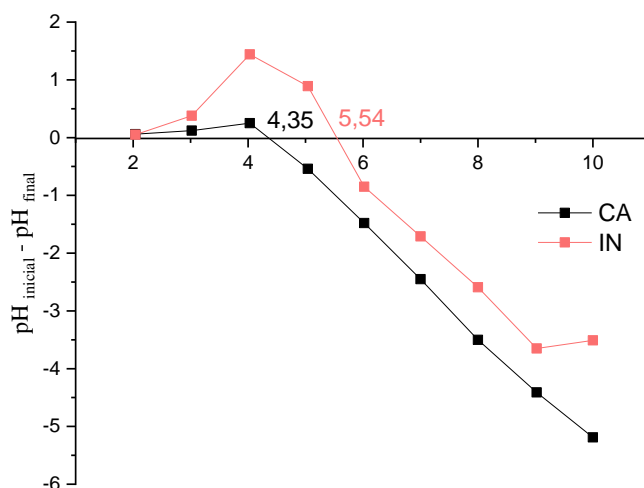
No processo são liberados alguns grupos funcionais localizados entre 1574 a 1182  $cm^{-1}$ , que estão relacionados aos materiais lignocelulósicos presente na casca do amendoim. Os grupos correspondentes a parte hemicelulósica (grupamento  $-COOH$ ) e da celulose ( $-C-O$ ) podem ser identificadas na faixa de 1450 a 1250  $cm^{-1}$ , assim como a fração de lignina ( $-C=O$ ) identificado na faixa de 1750 a 1600  $cm^{-1}$  (JIAN *et al.* 2018). A formação desses grupos

funcionais foi relatada por Kerhoff *et al.* (2021) em seus estudos relacionados a obtenção de carvão de biomassa. Com relação ao processo de modificação utilizando  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , segundo Bayat, Alighardashi e Sadeghasadi (2018), o pico em  $1182\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao estiramento de ligações de hidrogênio  $\text{P=OOH}$  ou  $\text{P-O-C}$ , enquanto o pico  $3342\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à vibração do alongamento do O-H de hidroxilas. Desta forma, o processo de ativação química provocou a formação de grupos oxigenados na superfície do CA.

#### 4.3.3 pH do ponto de carga zero

A análise do pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) também conhecido como potencial zeta, tem papel fundamental para identificar como o adsorvente se comporta ao entrar em contato com soluções em diferentes pH. Este estudo indica em que pH a superfície do material se encontra com carga líquida nula. Os valores dos  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do carvão ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e seu precursor estão apresentados na Figura 10.

**Figura 10** –  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  para o adsorvente ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (CA) e *in natura* (IN).



Fonte: Autora (2022)

Analisando o gráfico da Figura 10, o valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do material precursor (5,54) foi maior do que o apresentado pelo CA (4,35), redução causada provavelmente pela acidificação do material. Dependendo das características do adsorvato, pode-se aumentar a capacidade adsorptiva variando o pH da solução, a fim de alterar a carga apresentada na superfície do material. Albatrni, Qiblawey e Al-Marri (2022) afirmam que valores de pH da solução inferiores ao valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  pode deixar a superfície do material carregada positivamente, favorecendo a adsorção de contaminantes aniônicos. Considerando que o pH da solução seja



maior que o valor do  $pH_{PCZ}$ , alguns grupos da superfície do material liberam  $H^+$ , tornando a superfície aniônica, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. Também através dessa análise se pode indicar a natureza do adsorvente, assim, como o valor do  $pH_{PCZ}$  do CA foi de 4,35, pode-se afirmar o material é de natureza ácida.

#### 4.4. DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO PROCESSO ADSORTIVO

A seguir serão analisados os resultados com relação aos ensaios referentes a definição das condições operacionais: escolha do pH da solução, relação massa do adsorvente/ volume da solução e velocidade de agitação. Além disso, mostrar como esses parâmetros influenciam o processo e definir as melhores condições para elevar a capacidade de remoção dos fármacos.

##### 4.4.1 Definição do pH inicial da solução

O pH da solução tem papel fundamental no processo adsorptivo por alterar a carga superficial do adsorvente, além de indicar o grau de dissociação ou protonação do soluto (ALBATRNI, QIBLAWEY E AL-MARRI, 2022). Desta forma foi realizado um estudo para avaliar a influência do pH inicial da solução sobre o processo adsorptivo das misturas dos fármacos pelo CA e os resultados estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** – Avaliação do efeito do pH inicial da solução no processo adsorptivo do PCM e PPN em mistura binária pelo CA. Condições:  $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; V.A. = 100 rpm e  $t = 2\text{h}$ .

pH	PCM		PPN	
	q ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	%R	q ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	%R
3,5	5,07±0,01	100	5,33±0,01	100
4,5	5,07±0,03	100	5,33±0,60	100
5,5	5,05±0,01	100	5,33±0,05	100

Fonte: Autora (2022)

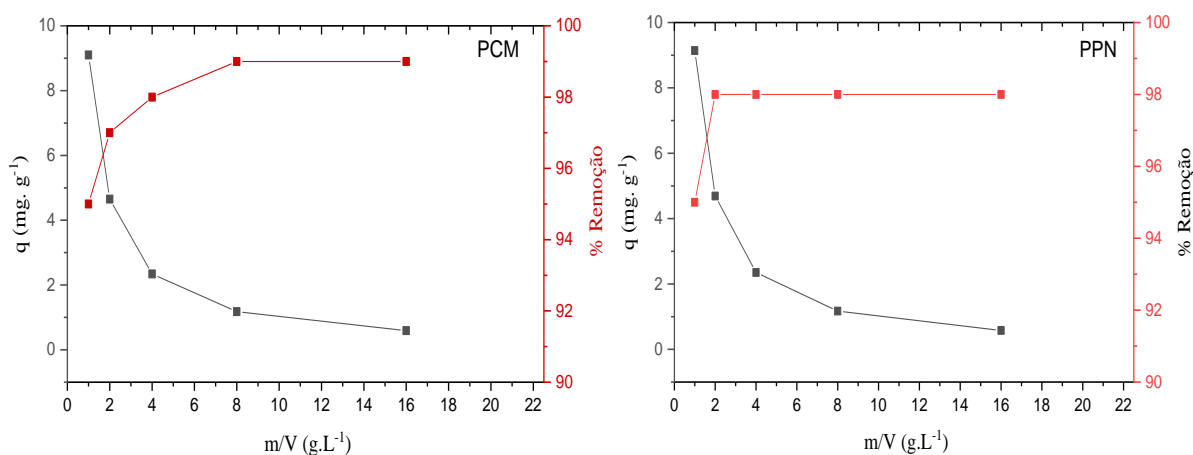
Foi constatado a remoção completa nos três diferentes pH estudados (Tabela 4), apresentando 100% de remoção dos contaminantes. O PCM é um eletrólito fraco com  $pK_a$  de 9,38 e pode coexistir nas formas ionizada (uma base) e não ionizada (um ácido), a distribuição dessas formas está estritamente relacionada ao pH da solução. Com 90% do PCM existindo na sua forma protonada até pH 7, pode sofrer desprotonação e torna-se neutro em solução com pH 7-9. Acima do pH 9,38 assume a forma aniônica (THAKUR; SHARMA; MANN, 2020). O PPN assim como o PCM pode formar tanto ânions como cátions em solução, pois apresenta

grupos hidroxila e amino secundário (RAKHYM; SEILKHANOVA; MASTAI, 2021). Nos pH testados nesse estudo, esses dois fármacos apresentam-se protonados, ou seja, apresentam carga positiva. Como visto, no subitem 4.3.2, o  $pH_{PCZ}$  do adsorvente é 4,35, ou seja, a superfície do material encontra-se carregada negativamente para as soluções no pH 4,5 e 5,5 favorecendo a atração eletrostática entre os fármacos e a superfície do carvão, convergindo com os resultados obtidos. Porém, no pH da solução de 3,5 (superfície carregada positivamente) também foram obtidos valores de 100%, possivelmente devido à presença de grupos oxigenados na superfície do material identificados pela análise de FT-IR. Sendo assim, não foi constatada influência do pH da solução para a faixa avaliada. Desta forma, foi selecionado para os estudos subsequentes o pH natural da solução (5,5), reduzindo o custo de operação não necessitando de agentes para correção do pH e atendendo consequentemente a legislação brasileira no descarte de águas residuais (lançamento entre pH 5 e 9), conforme a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430 de 2011.

#### 4.4.2 Estudo da influência da relação da massa do adsorvente e o volume da solução

A relação entre a massa de adsorvente utilizada e o volume da solução (m/V) também conhecida como dosagem do adsorvente, determina o equilíbrio entre o adsorvato (fármacos) e o adsorvente. Os resultados obtidos para diversas relações testadas estão apresentados na Figura 11.

**Figura 11** – Influência da relação massa de adsorvente/volume da solução na remoção do PCM e PPN pelo CA. Condições:  $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , V.A = 100 rpm,  $t = 2\text{h}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $m/V = 1, 2, 4, 8 \text{ e } 16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e pH 5,5.



Fonte: Autora (2022)

Pode ser verificado na Figura 11 que à medida que se aumenta a relação m/V o %R aumenta e o q diminui. O máximo %R alcançado no processo para a remoção do PCM foi de

99% com a dosagem de  $8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  com capacidade adsortiva de  $1,18 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e 98% com para o PPN quando se empregou  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  com capacidade adsortiva de  $4,69 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Tendo em vista que tanto o  $q$  quanto o  $\%R$  são importantes no processo adsortivo, se faz necessário a obtenção do melhor desempenho desses dois parâmetros simultaneamente. Para isso se escolhe como a relação  $m/V$  no ponto mais próximo da interseção das duas curvas. De acordo com as curvas da Figura 7, a dosagem de  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  foi o ponto mais próximo da interseção de ambos os fármacos, sendo essa relação escolhida para os seguintes estudos. Esta escolha não deve afetar de forma significativa a remoção do PCM, pois em  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  obteve uma capacidade adsortiva de  $4,65 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e 97 % de remoção.

#### 4.4.3 Influência da velocidade de agitação

A velocidade de agitação pode afetar a taxa de adsorção, uma vez que a agitação pode reduzir a espessura da camada limite, além de manter as partículas suspensas no meio, fatores que aumentam a velocidade do processo adsortivo (SAJID *et al.* 2022). Na Tabela 5 é possível observar o efeito da V.A na remoção dos fármacos na mistura binária pelo CA.

**Tabela 5** – Influência da velocidade de agitação na capacidade adsortiva. Condições:  $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $t = 2 \text{ h}$ ;  $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$  e V.A = 0, 50, 100, 150, 200 e 250 rpm.

Velocidade de agitação (rpm)	$q \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$	
	PCM	PPN
0	$4,607 \pm 0,021$	$4,415 \pm 0,053$
50	$4,672 \pm 0,016$	$4,410 \pm 0,033$
100	$4,518 \pm 0,021$	$3,970 \pm 0,013$
150	$4,642 \pm 0,004$	$4,303 \pm 0,004$
200	$4,607 \pm 0,006$	$4,128 \pm 0,002$
250	$5,027 \pm 0,002$	$4,583 \pm 0,009$

Fonte: Autora (2022)

De acordo com os resultados observados na Tabela 5, a V.A teve pouca influência na capacidade adsortiva ( $q$ ) do CA. Para o PCM o  $q$  variou na faixa de  $4,6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  com uma diferença de 10% entre o menor e o maior valor. Para o PPN o  $q$  variou na faixa de  $4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  com uma diferença entre o maior valor para o menor de 13,4%. Além disso a velocidade de 50 rpm atingiu o segundo melhor resultado, possuindo uma diferença de 7% (PCM) e 4% (PPN) com relação ao maior valor obtido em 250 rpm. Tendo em vista esses resultados, a V.A

selecionada para os estudos posteriores foi a de 50 rpm, visando redução do consumo de energia do processo.

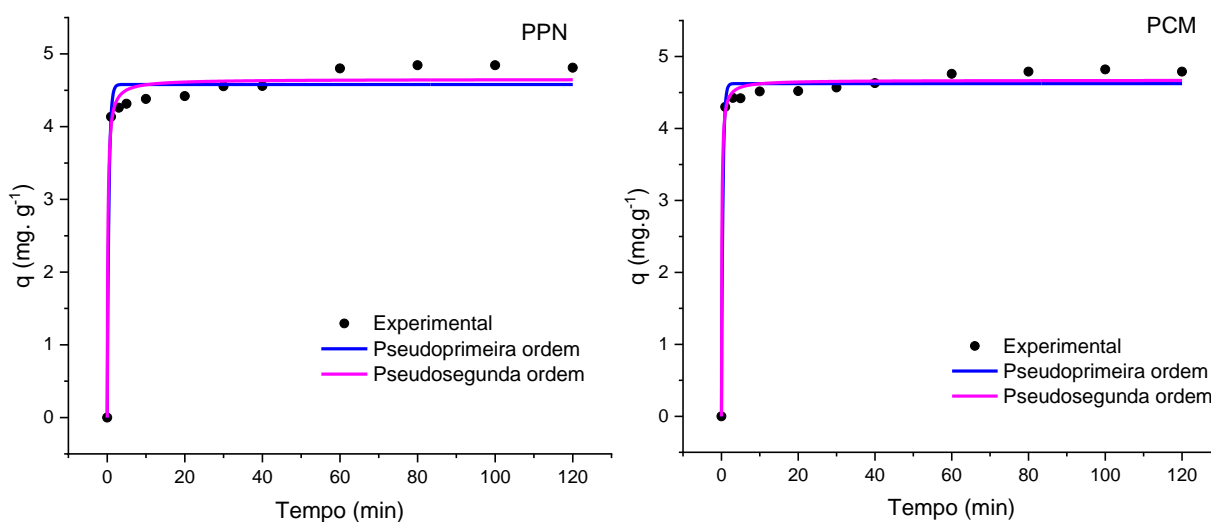
Após as definições das condições de operação da adsorção (pH da solução igual a 5,5, relação m/V de  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e V.A de 50 rpm), foram realizados os estudos referentes a cinética e equilíbrio de adsorção.

#### 4.5 ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético relaciona o comportamento da capacidade adsorptiva do material adsorvente em relação ao tempo. Esse estudo possibilita obter informações referente ao mecanismo de adsorção e definir a etapa que rege o processo. Os dados experimentais para a adsorção dos fármacos PCM e PPN em mistura pelo CA e os ajustes dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem estão apresentados na Figura 12.

Analisando a Figura 12 a adsorção dos dois fármacos cresce rapidamente já nos primeiros minutos, em seguida ocorre uma estabilização lenta, é só após 60 min o sistema entra em equilíbrio. A maior remoção no período inicial pode estar relacionada a elevada quantidade de sítios ativos disponíveis no início do processo conforme Nascimento *et al.* (2021).

**Figura 12** – Evolução cinética da adsorção dos fármacos PCM e PPN em mistura pelo CA. Condições:  $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de cada fármaco, V.A = 50 rpm,  $T = 25^\circ\text{C}$ , pH = 5,5, m/V =  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $t = 0$  a 120 min.



Fonte: Autora (2022)

Pode ser observado ainda na Figura 12 que os dois modelos, pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais. Os parâmetros obtidos dos ajustes dos modelos estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6** – Parâmetros dos modelos cinéticos pseudoprimeira e pseudosegunda ordem para adsorção dos fármacos PCM e PPN em mistura pelo CA.

PARÂMETROS	PCM	PPN
<i>Modelo pseudoprimeira ordem</i>		
$K_f$ (min <sup>-1</sup> )	2,65 ± 0,47	2,31 ± 0,50
$q_{eq}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	4,62 ± 0,05	4,58 ± 0,07
R <sup>2</sup>	0,9889	0,9755
RSS	0,0218	0,0478
<i>Modelo pseudosegunda ordem</i>		
$K_s$ (g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	1,97 ± 0,03	1,31 ± 0,05
$q_{eq}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	4,67 ± 0,04	4,65 ± 0,06
R <sup>2</sup>	0,9931	0,9847
RSS	0,0136	0,0299

Fonte: Autora (2022)

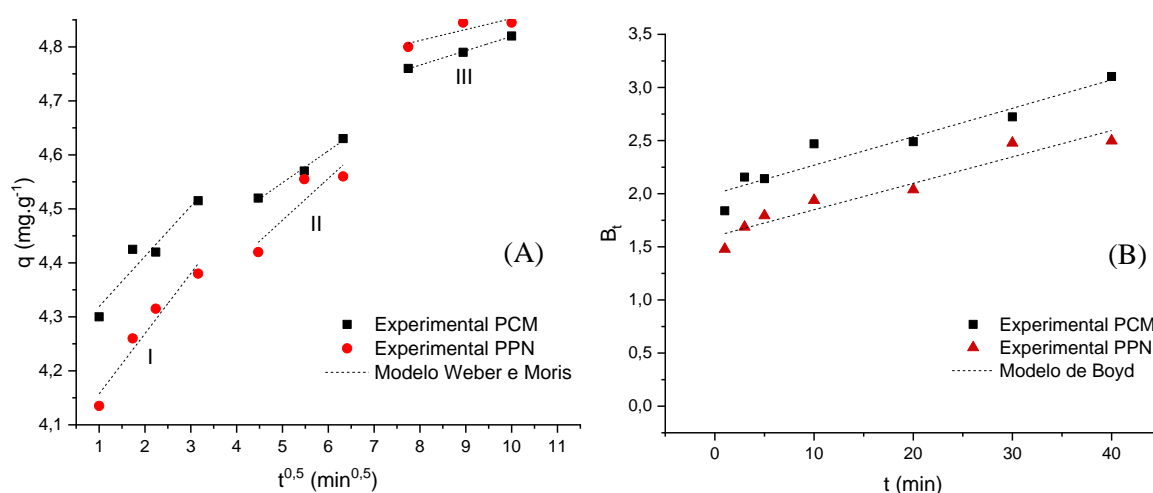
É possível observar na Tabela 6, que embora ambos os modelos apresentem bom ajustes aos dados experimentais, a adsorção do PCM e PPN segue o modelo de pseudosegunda ordem, possuindo os melhores coeficientes da regressão linear ( $R^2 \geq 0,99$ ) e menores resíduos deixados pelos modelos (RSS) para ambos os fármacos. Este resultado indica que a quimissorção foi o mecanismo de controle da taxa adsorção dos fármacos (Lung *et al.* 2021).

Além disso, o valor do  $q_{eq}$  experimental de 4,78 mg·g<sup>-1</sup> foi mais próximo do  $q_{eq}$  calculado por este modelo. Resultados semelhantes foram obtidos por Fuentes *et al.* (2020) na adsorção do PCM por carvão ativado obtido por biochar. Além disso, Streit *et al.* (2021), em seu estudo da adsorção dos fármacos PCM, ibuprofeno e cetoprofeno, afirmam que o modelo pseudosegunda ordem é adequado para representar a adsorção de fármacos.

Foram realizados os ajustes dos dados experimentais aos modelos intrapartícula. Os resultados apresentados na Figura 13, estão relacionados a avaliação dos dados a partir do modelo de difusão proposto por Weber e Moris (Equação 4, item 2.3) no qual foi relacionado o  $q$  em função da raiz quadrada do tempo e o modelo de Boyd (Equação 5, item 2.3), para determinação da etapa limitante da cinética, foi plotado o gráfico  $B_t$  em função do tempo.

Pode ser visto na Figura 13A que os dados não passam pela origem, o que indica que o mecanismo de adsorção do PCM e PPN em CA é complexo e a difusão intrapartícula não é a única etapa controladora da taxa de adsorção do processo. Além disso, os gráficos não foram lineares em todo intervalo de tempo, estando separados em três regiões lineares. Os parâmetros cinéticos das curvas e constantes foram obtidos através de regressão linear nas três diferentes regiões, encontrados na Tabela 7.

**Figura 13** – Cinética adsorptiva de difusão intrapartícula dos fármacos PCM e PPN em mistura pelo CA. Modelo de Weber e Moris (A) Modleio de Boyd (B). Condições:  $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de cada fármaco,  $V.A = 50 \text{ rpm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5,5$ ,  $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $t = 0$  a 120 min.



Fonte: Autora (2022)

**Tabela 7** – Parâmetros dos modelos intrapartícula de Weber e Moris e Boyd para adsorção dos fármacos PCM e PPN em mistura pelo CA.

Parâmetro	Região I	Região II	Região III	Boyd	
PCM					
K <sub>d</sub> (mg·g <sup>-1</sup> ·min <sup>-0,5</sup> )	0,09 ± 0,02	0,06 ± 0,01	0,03 ± 0,01	D (cm <sup>-2</sup> ·min <sup>-1</sup> )	2,19 x 10 <sup>-7</sup>
C (mg·g <sup>-1</sup> )	4,23 ± 0,02	4,25 ± 0,03	4,055 ± 0,01	B <sub>t0</sub>	2,00 ± 0,07
R <sup>2</sup>	0,9558	0,9948	0,9993	R <sup>2</sup>	0,9556
PPN					
K <sub>d</sub> (mg·g <sup>-1</sup> ·min <sup>-0,5</sup> )	0,11 ± 0,04	0,08 ± 0,03	0,02 ± 0,01	D (cm <sup>-2</sup> ·min <sup>-1</sup> )	2,04 x 10 <sup>-7</sup>
C (mg·g <sup>-1</sup> )	4,05 ± 0,02	4,10 ± 0,20	4,65 ± 0,09	B <sub>t0</sub>	1,60 ± 0,06
R <sup>2</sup>	0,9738	0,9034	0,8837	R <sup>2</sup>	0,9631

Fonte: Autora (2022)

Analisando os valores dos coeficientes de regressão linear (Tabela 7), pôde-se ver que o ajustes do modelo nas três regiões (exceto a III para o PPN) apresentaram uma boa correlação,

com valores de  $R^2 > 0,90$ . Além disso, nenhuma das curvas cruzam a origem ( $C \neq 0$ ). Também se observa que os valores dos coeficientes de difusão ( $K_d$ ) vão diminuindo ao longo do tempo, visto que a concentração dos fármacos em solução também se reduz.

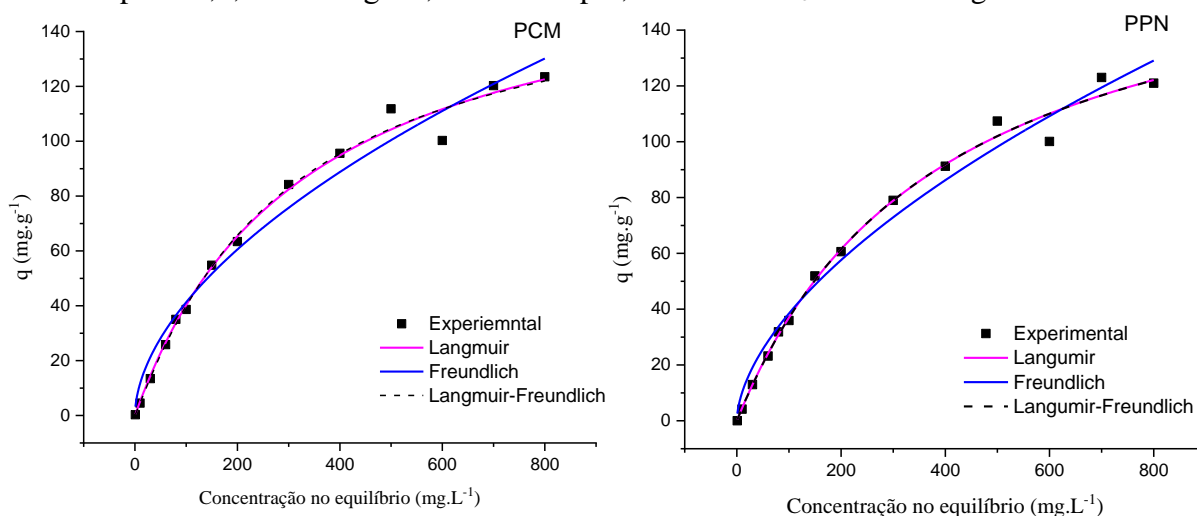
Pode ser observando na Figura 13B o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Boyd. Assim como o modelo anterior, o coeficiente linear da curva ajustada é diferente de zero ( $B_0 \neq 0$ ), confirmando novamente que a difusão interna aos poros não é a etapa controladora do processo.

#### 4.6 ESTUDO DO EQUILÍBRIO ADSORTIVO

O estudo do equilíbrio da adsorção tem um papel muito importante, pois ele descreve a interação adsorvente-adsorvato. Os parâmetros obtidos através dos ajustes dos modelos de isoterma, pode ajudar também a explicar o mecanismo da adsorção e a heterogeneidade da superfície do adsorvente (NASCIMENTO *et al.* 2014).

Os dados experimentais do estudo de equilíbrio, bem como os ajustes aos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich estão apresentados na Figura 14.

**Figura 14** – Estudo de equilíbrio de adsorção do PCM e PPN pelo CA. Condições:  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5,5$ ,  $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $V.A = 50 \text{ rpm}$ ,  $t = 60 \text{ min}$   $C_0 = 1 \text{ a } 800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .



Fonte: Autora (2022)

As formas das curvas para o PCM e o PPN na Figura 14, de acordo com a classificação de Gilles (Figura 6, item 2.4) podem ser consideradas isotermas do tipo L1, caracterizada pela concavidade para baixo. Também é possível observar que o processo não apresentou um platô (indicando o equilíbrio), apesar de serem empregadas elevadas concentrações iniciais dos

fármacos ( $800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Provavelmente o material ainda continha uma elevada disponibilidade de sítios ativos. Os parâmetros para os modelos isotérmicos avaliados estão apresentados na Tabela 8.

Ao se avaliar os parâmetros experimentais presentes na Tabela 8, é possível observar que o maior  $q$  do CA é para o PPN, que apresenta maior massa molar, maior estrutura e menor solubilidade em água, em comparação ao PCM. Isso proporciona que um maior número de moléculas do PPN seja adsorvido por unidade de adsorvente. Streit *et al.* 2021 também retrata esse fenômeno em seu estudo sobre a remoção dos fármacos paracetamol, ibuprofeno e cetoprofeno utilizando biocarvão.

**Tabela 8** – Parâmetros dos modelos de equilíbrio para adsorção dos fármacos PCM e PPN pelo CA.

PARÂMETRO	PCM	PPN
<i>Modelo de Langmuir</i>		
$q_{\text{máx}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$173 \pm 8$	$182 \pm 9$
$K_L (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	$0,003 \pm 0,001$	$0,002 \pm 0,0005$
$R^2$	0,9916	0,9928
RSS	17,41	14,75
<i>Modelo de Freundlich</i>		
$1/n$	$0,55 \pm 0,03$	$0,58 \pm 0,03$
$k_F (\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}^{1/n})$	$3,2 \pm 0,8$	$2,6 \pm 0,6$
$R^2$	0,9765	0,9819
RSS	48,62	37,03
<i>Modelo de Langmuir-Freundlich</i>		
$q_m (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$165 \pm 21$	$180 \pm 27$
$K_m (\text{L}^c\cdot\text{g}^{-1})$	$0,002 \pm 0,001$	$0,002 \pm 0,001$
$c$	1,06	1,01
$R^2$	0,9917	0,9928
RSS	18,72	16,08

Fonte: Autora (2022)

Os três modelos apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais. O parâmetro  $c$  do modelo Langmuir-Freundlich foi 1, desta forma esse modelo tende ao modelo de Langmuir.



Além disso, o modelo de Langmuir apresentou maiores valores  $R^2$  e menores valores de RSS, sendo assim, este modelo foi o que melhor representou os dados experimentais de equilíbrio.

Os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com alguns valores obtidos na literatura. A comparação está apresentada na Tabela 9.

**Tabela 9** - Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com artigos da literatura que utilizaram carvão obtido de resíduo agroindustrial aplicado para adsorção dos fármacos.

Precursor	Tratamento	$t_{eq}$ (min)	pH	m/V (g·L <sup>-1</sup> )	C <sub>máx</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	Contaminante	q <sub>máx</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )	Modelo	Fonte
Casca de amendoim	Carbonização + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	60	5,5	2,0	800	Paracetamol	173	Langmuir	Este trabalho
			(natural)			Propranolol	182		
Casca de arroz	Pirólise	80	8	10	100	Paracetamol	7,65	Langmuir	Tshakur; Sharma;e Mann (2020)
Endocarpo de Butia Capita	Pirólise + ZnCl <sub>2</sub>	80	7	0,9	300	Paracetamol	100,6	Langmuir	Kerhoff <i>et al.</i> (2021)

$t_{eq}$  - tempo em que o sistema atinge o equilíbrio.

Fonte: Autora (2022)

De acordo com os trabalhos listados na Tabela 9, foi possível observar que a capacidade adsorptiva do material CA da casca de amendoim presente neste estudo, foi superior aos demais trabalhos, principalmente com relação à adsorção do PCM, também realizados por Thakur, Sharma e Mann (2020) e Kerhoff *et al.* (2021). Além disso, o tempo para atingir o equilíbrio foi o menor em relação aos outros tipos de materiais. O modelo de Langmuir em geral se adequou melhor aos sistemas de adsorção de fármacos a partir de biocarvões. Isso indica que nesses tipos de configuração ocorre a formação de monocamada e com limitado número de sítios ativos com energia equivalente.

## 5 CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados nesse trabalho, foi possível avaliar a capacidade de obtenção de adsorventes tratados termicamente e quimicamente, através da utilização de resíduos agroindustriais. Neste estudo foi avaliada a eficiência da remoção dos fármacos paracetamol e propranolol, utilizando como material precursor a casca de amendoim, considerando o desenvolvimento do tratamento de efluentes de maneira sustentável.

Dentre os adsorventes preparados, o carvão ativado quimicamente com ácido fosfórico foi o que apresentou o melhor resultado. Devido as propriedades únicas e a presença de grupos funcionais oxigenados, o CA demonstrou ser capaz de remover os fármacos estudados. Os resultados indicaram que a ativação química proporcionou mudanças na estrutura da biomassa, tornando-se um material de alta capacidade adsortiva. De acordo com as condições operacionais estudadas no processo a relação  $m/V$  igual a  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  assegurou alta capacidade adsortiva alinhado com alto %R. Além disso, o pH natural da solução foi suficiente para garantir a atração eletrostática entre os contaminantes e a superfície de adsorção.

No estudo cinético, foi constatado uma boa interação entre os fármacos e o adsorvente, visto que o tempo de equilíbrio foi atingido em apenas 60 minutos. O modelo pseudosegunda ordem foi o que melhor descreveu os dados experimentais, indicando que nesse processo adsortivo, a adsorção dos fármacos ocorre em sítios específicos. Os modelos intrapartícula testados indicaram que a difusão intrapartícula não é a etapa limitante do processo.

No estudo de equilíbrio foi verificado que quanto mais se aumentava a concentração dos fármacos (até  $800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), continuavam a ser adsorvidos não atingindo a saturação do material. Esse comportamento é característico de materiais que possuem expressiva quantidade de sítios ativos, referente ao comportamento de isothermas do tipo L1 da classificação de Gales. Os modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich foram os que apresentaram melhores ajustes dos dados, com  $q_{\text{máx}}$  de  $182 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para PPN e de  $173 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para PCM.

Desta forma, esse trabalho mostrou que adsorventes preparados a partir de materiais lignocelulósicos, apresentam excelente propriedades adsortivas e que possuem potencial para ser utilizados para o tratamento de efluente reais contendo os fármacos avaliados.

## REFERÊNCIAS

- AFOLABI, I. C.; POPOOLA, S. I.; BELLO, O. S. Abordagem de aprendizado de máquina para previsão da eficiência de adsorção de paracetamol em casca de laranja quimicamente modificada. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomelecular spectroscopy**, 2020.
- AHMAD, T.; DANISH, M. Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 330-348, 2018.
- ANVISA – **AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA**. Bulário eletrônico. Disponível em: <https://consultas.anvisa.gov.br/#/bulario/>. Acesso: 01 de maio de 2022.
- ARAÚJO, P. C. C.; GONÇALVES JÚNIOR, D. R. CARDOZO-FILHO, L. MARQUES, J. J.; SANTOS, J. Uso de carvão ativado na remoção de CO<sub>2</sub>. **Scientia Plena**. v. 14. N 5, 2018.
- BATISTA, GILLANE ROSAS. **Estudo da degradação do paracetamol (acetaminofeno) por fotocatalise heterogênea**. 2019. p. 59. Monografia de TTC . Universidade do Estado do Amazonas, graduação em Engenharia Química, 2019.
- BAVASSO, I.; POGGI, C.; PETRUCCI, E. Enhanced degradation of paracetamol by combining UV with electrogenerated hydrogen peroxide and ozone. **Journal of Water Process Engineering**. v. 34, 101102, 2020.
- BAYAT, M.; ALIGHARDASHI, A.; SADEGHASADI, A. Fixed-bed column and batch reactors performance in removal of diazinon pesticide from aqueous solutions by using walnut shell-modified activated carbon. **Environmental Technology e Innovation**. v. 12. p. 148-159, 2018.
- BEN-ALI, S.; JAOUALI, I.; SOUISSI-NAJAR, S.; OUEDERNI, A. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3809-3821, 2017.
- BEYENE, H.D. The potential of dyes removal from textile wastewater by using different treatment technology. **A review. International Journal of Environmental Monitoring and Analysis**, v. 2, n. 6, p. 347-353, 2014
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.
- CAETANO, GABRIELA COSTA. **Otimização dos processos de adsorção e dessorção da octaetilporfina de níquel em adsorventes à base de carbono**. 2021. p. 159. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Goiás, programa de pós-graduação em Engenharia Química. Goiânia, 2021.
- CAI, Y. et al. Constructing a multi-layer adsorbent for controllably selective adsorption of various ionic dyes from aqueous solution by simply adjusting pH. **Chemical Engineering Journal**, p. 122829, 2019.

CÂMARA, ANNE BEATRIZ FERREIRA. **Remoção de contaminantes da indústria de petróleo por adsorção com paligorsquita – uma avaliação cinética e termodinâmica**. 2019. p. 124. Dissertação de pós-graduação, LTEN, Natal/ RN, 2019.

CANTELI, ANDERSON MARCOS DIAS. **Adsorção de corante por um bioissorvente obtido do casulo do bicho-da-seda (*bombyx mori*): experimentos e modelagem**. Tese de Doutorado. 2018. p. 254. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2018.

CANTELLI, A. M. D. **Adsorção de corante por um bioissorvente obtido do casulo do bicho-da-seda (*bombyx mori*): Experimentos e modelagem**. 2018. p. 254. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

FLUENTES, A. L. B.; CANEVESI, R. L. S.; GADONNEIX, P.; MATHIEU, S.; CELZARD, A.; FIERRO, V. FUKS, L.; HERDZIK-KONIECKO, I. Metal-selective sorbents. In: **Solid-Phase Extraction**. Elsevier, 2020. p.185-213.

FRANCO, MARCELA ANDREA ESPINA. **Adsorção em carvão ativado: Processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura**. Tese de Doutorado. 2018. p.201. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS. 2018.

FRANGUELLI, F.P.; TANNOUS, K.; CIONE COPPI, C. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using raw coconut fiber as a natural adsorbent. **Chemical Engineering Communications**, v. 206, n. 11, p. 1437-1450, 2019.

FUKS, L.; HERDZIK-KONIECKO, I. Metal-selective sorbents. In: **Solid-Phase Extraction**. Elsevier, 2020. p.185-213.

GAMA, B. M. V.; NASCIMENTO, G. E. do; SALES, D. C. S.; RODRIGUEZ-DIAZ, J. M.; BARBOSA, C. M. B. M.; GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of synthesis methods, characterization techniques and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393-1414, 2018.

GAMA, BRÍGIDA MARIA VILAR. **Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir de resíduo agroindustrial na adsorção de fenol e Cd+2**. Dissertação de Mestrado. 2016. p. 98. Recife, PE: UFPE, 2016.

GAMA, BRÍGIDA MARIA VILAR. **Adsorção dos íons cádmio e cobre em adsorventes preparados a partir de casaca de amendoim**. Tese de doutorado. 2021. p. 159, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2021.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of Classifications of Solution Adsorption Isotherms, and Its Use Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973–3993, 1960.

GODOY, I. J. **Como são denominados os tipos de amendoim**. Disponível em: [www.infoamendoim.com.br/site/artigostecnico](http://www.infoamendoim.com.br/site/artigostecnico).

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393-1414, 2018.

HADDAOUI, I.; SAGASTA, J. M. A review on occurrence of emerging pollutants in Waters of the MENA region. **Environmental Science and Pollution Research**. 28, 68090–68110 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16558-8>.

HADDAOUI, I.; SAGASTA, J. M. A review on occurrence of emerging pollutants in waters of the MENA region. **Environmental Science and Pollution Research**., 2021.

HE. G.; GENG. C.; ZHAI. J.; ZHAO. Y.; WANG. Q.; JIANG. S.; ZHU. Y.; WANG. L. Impact of food consumption patterns change on agricultural water requirements: An urban-rural comparison in China. **Agricultural WaterManagement**. v. 243, 2021

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). **Orientação sobre validação de métodos analíticos (DOQ-CGCRE-008)**. Revisão 09, 2020. Acesso em 27 de julho de 2022. Disponível em: [http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc\\_organismos.asp?torganismo=calibensaio](http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?torganismo=calibensaio).

ISMAIL, S.N.A.S.; RAHMAN, W. A.; RAHIM, N. A. A.; MASDAR, N. D.; KAMAL, M. L. Adsorption of malachite green dye from aqueous solution using corn cob. In: AIP Conference Proceedings. **AIP Publishing**, v. 2031, n. 1, p. 20036, 2018.

KERKHOFF, C. M.; MARTINELLO, K. B.; FRANCO, D. S. P.; NETTO, M. S.; GEORGIN, J.; FOLETTO, E. L.; PICILLI, D. G. A.; SILVA, L. F. O.; DOTTO, G. L. Adsorption of ketoprofen and paracetamol and treatment of a synthetic mixture by novel porous carbon derived from Butia capitata endocarp. **Journal of Molecular Líquids**. v. 339, 2021.

LAUNIO, C. C.; LUIS, J. S.; ANGELES, Y. B. Factors influencing adoption of selected peanut protection and production technologies in Northern Luzon, Philippines. **Technology in Society**, v. 55, p. 56–62, 2018.

LUNG, I.; SORAN, M. L.; STEGARESCU, A.; OPRIS, O.; GUTOIU, S.; LEOSTEAN, C.; LAZAR, M. D.; KCSO, I.; SILIPAS, T. D.; PORAV, A. S. Evaluation of CNT-COOH/MnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for ibuprofen and paracetamol removal from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**. v. 403, 2021.

MARIANA, M.; KHALIL, A. H. P. S.; MISTAR, E. M.; YAHYA, E. B.; ALFATAH, T.; DANISH, M.; AMAYREH, M. Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption. **Journal of Water Process Engineering**. v. 43, 2021.

MURGOLO. S.; CEGLIE. C.; DI IACONI. C.; MASCOLO. G. Novel TiO<sub>2</sub>-based catalysts employed in photocatalysis and photoelectrocatalysis for effective degradation of pharmaceuticals (PhACs) in water: A short review. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**. v. 30, 2021.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. 2. ed. Electronic: John Wiley & Sons, 1999.

N'DIAYE, A. D.; BOLLAHI, M. A.; KANKOU, M. S. A. Sorption of paracetamol from aqueous solution using groundnut shell as a low cost sorbent. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 10, p. 553-562, 2019.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção – Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

PAULETTO, P.S.; LUTKE, S.F.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Previsão da adsorção multicomponente de nimesulida e paracetamol através de rede neural artificial. **Revista de Engenharia Química**, 2021.

PELLO, A.; EFRAÍM, A. S.; BUSSEMAKER, M.; RICARDO, A. T.; LEE, J. Uma revisão sobre a remoção de produtos farmacêuticos das águas por sistemas biológicos únicos e combinados, filtração por membrana e ultrassom. **Ultrassônicos Sonoquímica**, 2021.

PENG, Q.; SHI, G.; YANG, Y.; SI, W.; LI, Q. Effect of Modified Peanut Shell on the Removal of Cu(II) in Aqueous Solution. **IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science**, v. 621, p. 012116, 2021.

PESSOA, NATÁLIA TRINDADE. **Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir da casca de amendoim para adsorção de cádmio e níquel**. Dissertação de Mestrado. p.91.2017. Recife, PE: UFPE, 2017.

PICILLI, D. G. A.; SILVA, L. F. O.; DOTTO, G. L. Adsorption of ketoprofen and paracetamol ent treatment of a synthetic mixture by novel porous carbono derived from Butia capitata endocarp. **Journal of Molecular Liquids**, 2021.

RAKHYM, A. B.; SEILKHANOVA, G. A.; MASTAI, Y. Physicochemical evaluation of the effect of natural zeolite modification with didodecyldimethylammonium bromide on the adsorption of Bisphenol-A and propranolol hydrochloride. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2021.

RAY, B.; SHAW, R. **Urban Drought. Emerging Water Challenges in Asia**. 1 ed, Springer, 2019.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

RUWOLDT, J. et al. Asphaltene fractionation based on adsorption onto calcium carbonate: Part 3. Effect of asphaltene on wax crystallization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 554, p. 129-141, 2018.

SAJID, M.; BARI, S.; REHMAN, M. S. U.; ASHFAQ, M.; GUOLING, Y.; MUSTAFA, G. Adsorption characteristics of paracetamol removal onto activated carbon prepared from Cannabis sativum Hemp. **Alexandria Engineering Journal**, 2022.

SANTOS, VITOR HUGO. **Resíduos agroindustriais como precursores para preparação de materiais adsorventes visando a remoção de íons Cd (II) e Pb (II) em sistema de mistura binária**. 2021. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2021.



SILVA, T.; BARBOSA, C.; GAMA, B.; NASCIMENTO, G.; DUARTE, M. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: Remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim. **Revista Materia**, v. 23, n. 1, 2018.

SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, J.; CROUCH, S. **Fundamentos de Química Analítica**. Nona edição, 2014.

SPALTRO, A.; PILA, M. N.; COLASURDO, D. D.; GRAU, E. N.; ROMAM, G.; SIMINETT, S.; RUIZ, D. L. Removal of paracetamol from aqueous solution by activated carbono and sílica. Experimental and computation study. **Journalof contaminant hydrology**, 2021.

TRAKUR, A.; SHARMA, N. MANN, A.; Removal of ofloxacin hydrochloride and paracetamol from aqueous solutions: Binary mixtures and competitive adsorption. **Materials Today: Proceedings 28**, 2020.

UNITED STATES DEPARTAMENT OF AGRICULTURA (USDA). Disponível em: [https://ipad.fas.usda.gov/cropexplorer/cropview/commodityView.aspx?cropid=2221000&sel\\_year=2021&rankby=Production](https://ipad.fas.usda.gov/cropexplorer/cropview/commodityView.aspx?cropid=2221000&sel_year=2021&rankby=Production).

VIEIRA, G. E. G.; NUNES, A. P.; TEXEIRA, L. F.; COLEN, A. G. N. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, v. 15, n. 24, p. 105-212, jul./dez. 2014.

VINCENT, T.; TAULEMESSE, J. M.; DAUVERGNE, A.; CHANUT, T.; TESTA, F.; GUIBAL, E. Thallium (I) sorption using Prussian blue immobilized in alginate capsules. **CarbohydratePolymers**, v. 99, p. 517-526, 2014.

WANG, X.; JING, J.; ZHOU, M.; DEWIL, R. Avanços recentes em processos avançados de oxidação baseados em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para remoção de antibióticos de águas residuais. **Chinese Chemical Letters**, 2022.

WANG. Q.; WANG. X.; LIU. Y.; LI. R. Urbanization and water consumption at national- and subnational-scale: The roles of structural changes in economy, population, and resources. **Sustainable Cities and Society**. v. 75, 2021.

YANG, Y.; COA, Y.; JIANG, J.; LU, X.; MA, J.; PANG, S.; LI, J.; LIU, Y.; ZHOU, Y. GUAN, C. Comparative study on degradation of propranolol and formation of oxidation products by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate (PDS). **Water Research**, v. 149, p. 534-552, 2019.

YOUCEF, L.D.; BELAROU, L.S.; LÓPEZ-GALINDO, A. Adsorption of a cationic methylene blue dye on an Algerian palygorskite. **Applied Clay Science**, v. 179, p. 105145, 2019.

ZAMA, F. E., ZHU, Y., REID, B. J., SUN, G. The role of biochar properties in influencing the sorption and desorption of Pb (II), Cd(II) and As(III) in aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 127-136, 2017.

## APÊNDICE A

Curvas analíticas usadas na quantificação dos fármacos separadamente:

- $\lambda_c = 243 \text{ nm}$  (Paracetamol)

$$\text{Curva: } y = 6,92965^{-0,2} x$$

$$R^2 = 0,9997$$

$$\text{Erro residual} = 0,0065$$

- $\lambda_c = 215 \text{ nm}$  (Paracetamol)

$$\text{Curva: } y = 0,1351817 x$$

$$R^2 = 0,9984$$

$$\text{Erro residual} = 0,0357$$

- $\lambda_c = 288 \text{ nm}$  (Propranolol)

$$\text{Curva: } y = 1,883576^{-0,2} x$$

$$R^2 = 0,9984$$

$$\text{Erro residual} = 0,0051$$