

# REMOÇÃO DE METAMIZOL DE SOLUÇÃO AQUOSA POR ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

*Data de aceite: 26/01/2024*

**Karoline Maragno Benedet**

**Maria Alice P. Cechinel**

**RESUMO** O fármaco Metamizol, popularmente conhecido como Dipirona, é um analgésico, antipirético e antirreumático amplamente utilizado devido a seu baixo custo e extensa gama de aplicações. Sua larga aplicação fez com que, nos últimos anos, sua presença fosse detectada em corpos hídricos em concentrações na faixa do  $\mu\text{g/L}$ . Os tratamentos convencionais para tratamento de águas não são eficientes para esse composto, fazendo-se necessária a utilização de tecnologias avançadas de tratamentos de águas, como, por exemplo, a adsorção. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de remoção de Metamizol de soluções aquosas por adsorção utilizando carvão ativado comercial em pó. O carvão foi caracterizado através de técnicas de BET e pH de ponto de carga zero (pHPCZ), características do material essenciais ao processo de adsorção. A cinética de adsorção foi descrita realizando-se a comparação entre os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Os modelos de isotermas de equilíbrio aplicados aos dados experimentais foram os de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin. Para a análise de BET obteve-se uma área superficial de  $851,4 \text{ m}^2/\text{g}$  e volume de poros de  $0,6659 \text{ cm}^3/\text{g}$ , e ponto de carga zero de 7,11, o que sugere uma favorável relação eletrostática e alta viabilidade do processo adsorptivo. A eficiência de remoção foi avaliada em sistema batelada, utilizando concentrações de  $100 \text{ mg/L}$  de Metamizol e carvão ativado com uma razão de  $0,5 \text{ g/L}$  e pH natural da solução. Obteve-se uma remoção máxima de 75%, com tempo de equilíbrio de 180 min. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu a cinética de adsorção do Metamizol por carvão ativado e o modelo isotérmico que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo proposto por Langmuir, com capacidade máxima de adsorção de  $334 \text{ mg/g}$ . Com estes resultados é possível concluir que o processo de adsorção de Metamizol por carvão ativado em pó é eficiente para a remoção desse fármaco de águas contaminadas.

**PALAVRAS-CHAVE** Metamizol · Dipirona sódica · Adsorção · Carvão Ativado · Cinética · Isoterma

## 1 | INTRODUÇÃO

Nas últimas duas décadas, uma nova classe de contaminantes de águas, denominada de poluentes emergentes, tem sido relatada em diversos estudos. Esses contaminantes são descritos como novos produtos químicos sem status regulatório e cujos efeitos na saúde humana, no meio-ambiente e nos ambientes aquáticos são pouco conhecidos [9].

Estes poluentes podem chegar ao meio ambiente por diferentes fontes e incluem metais, fármacos, pesticidas, ftalatos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e desreguladores endócrinos [9,41]. Os produtos farmacêuticos são considerados importantes poluentes emergentes, uma vez que sua ocorrência em águas vem sendo amplamente registradas no mundo todo [50].

A presença de compostos farmacêuticos nas águas superficiais é atribuída, principalmente, a produtos de higiene pessoal, resíduos da indústria farmacêutica, resíduos hospitalares e drogas terapêuticas. Esses compostos não são totalmente metabolizados por organismos vivos ou são eliminados incompletamente nas estações de tratamento de águas [37,50,51]. Além disso, entre 30 a 90% das doses de antibiótico administradas em seres vivos podem ser excretadas como composto parental não metabolizado na urina ou nas fezes [24]. A ocorrência destes poluentes em água potável é uma preocupação de saúde pública, uma vez que podem alterar características que estas águas apresentam e interferir nos organismos vivos locais [38]. Diversos estudos foram realizados no Brasil, Inglaterra, Holanda, Estados Unidos, Áustria, Grécia, Itália, Espanha, Suíça, e Alemanha sobre a ocorrência de compostos farmacêuticos em ambientes aquáticos e mais de 80 tipos de compostos foram detectados em esgotos, águas superficiais e subterrâneas, em níveis de  $\mu\text{g/L}$  [20]. A Figura 1 apresenta as origens e caminhos dos produtos farmacêuticos nos ambientes terrestre e aquático.

Inúmeras são as formas de como os medicamentos podem ser excretados ao meio ambiente. A fonte majoritária destes poluentes, contudo, vem dos resíduos hospitalares, industriais, domésticos, de animais e também da aquicultura, tendo como principal destino as águas residuais urbanas que são posteriormente tratadas em estações de tratamento de esgoto antes de entrarem em contato com águas superficiais e lençóis freáticos [27]. Outra grande fonte de contaminação são medicamentos desperdiçados e entregues em farmácias, pois quando não utilizados podem ser incorretamente descartados no lixo doméstico e posteriormente dispostos em aterros sanitários sem passar por qualquer tipo de tratamento [38]. Embora grande parte dos efluentes contendo poluentes emergentes sejam tratados, pesquisas relatam que os processos são ineficientes nas estações de tratamento de esgoto, o que permite a chegada destes compostos ativos no meio ambiente.

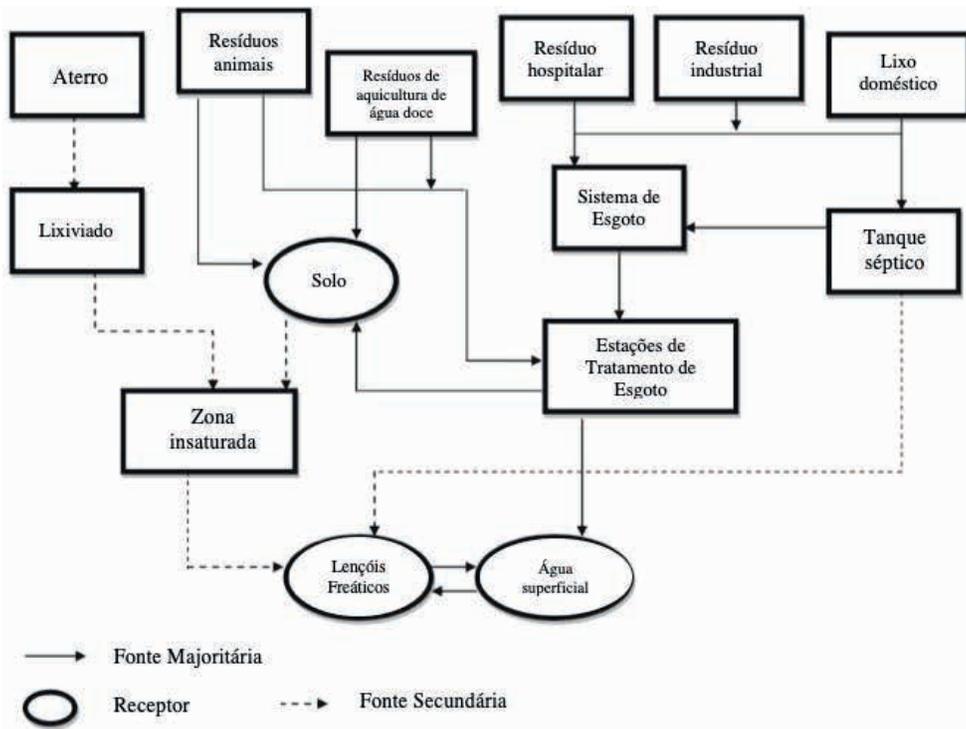


Figura 1. Potenciais fontes de produtos farmacêuticos no ambiente.

Fonte: Adaptado de Li (2014) [27].

O Metamizol, amplamente conhecido como dipirona sódica, é um medicamento altamente popular em alguns países da Europa, América do Sul e África, apesar de ter sido banido da América do Norte devido a alguns potenciais efeitos colaterais e pela possibilidade de contaminação do meio ambiente [5,3]. É um agente terapêutico largamente utilizado como analgésico, antipirético e antirreumático, e utilizado também em hospitais em tratamentos pós-operatórios [10,46]. Por ser uma pró-droga, após sua ingestão oral, a dipirona é hidrolisada espontaneamente no líquido gástrico e absorvida como 4-metilaminoantipirina (4-MAA), seu principal metabólito. Diversas reações enzimáticas ocorrem convertendo o 4-MAA em vários outros metabólitos [11,36]. Por ser um medicamento vendido sem prescrição médica, é altamente utilizado em hospitais por ter um baixo custo e uma ampla gama de aplicações [38]. Por esse motivo, concentrações de Metamizol entre 0,24 e 8,25  $\mu\text{g/L}$  foram encontradas em águas na Espanha; na Alemanha, concentrações de seus metabólitos entre 20 a 939  $\text{ng/L}$  foram detectadas [47,19]. Embora águas residuais não tratadas que contenham dipirona possam permear ambientes aquáticos, as informações sobre a toxicidade do medicamento para organismos aquáticos são escassas. No entanto, há estudos relatando efeitos relacionados, principalmente, a danos ao DNA, podendo atingir até mesmo níveis estruturais em organismos aquáticos [33].

Uma vez que compostos farmacêuticos muitas vezes são resistentes à degradação biológica e mantêm sua estrutura química por tempo suficiente para causar efeitos adversos e considerando-se o possível impacto do Metamizol no meio ambiente, é evidente a importância de estudos sobre a remoção deste poluente emergente de águas residuais. E considerando que as estações de tratamento de águas convencionais não são eficientes para estes compostos, novas metodologias de tratamento devem ser implementadas [1].

Atualmente, há vários métodos utilizados para remoção de poluentes de águas, tais como processo biológico (tratamento de lodo ativado), oxidação por cloração e ozonização, filtração por membrana e adsorção [6]. Dentre os tratamentos citados, a adsorção é considerada a técnica mais promissora para remoção de poluentes, pois não há subprodutos resultantes do processo e tanto a água quanto o adsorvente podem ser reciclados/reutilizados [1]. A escolha do adsorvente, no entanto, deve levar em consideração a eficácia na remoção do composto desejado, a facilidade de obtenção do material adsorvente e o seu custo [7].

A adsorção com carvão ativado é amplamente conhecida como uma tecnologia eficiente para o tratamento de sistemas aquosos, de modo que a purificação de águas é a principal aplicação deste adsorvente. O carvão ativado é uma preparação de carvão com alta área superficial com alta capacidade de reter superficialmente diferentes tipos de compostos e é normalmente produzido por decomposição térmica de material carbonáceo, seguido de ativação com vapor ou dióxido de carbono em altas temperaturas (700-1100°C) [40]. O uso de carvão ativado como adsorvente possui diversas vantagens, tais como o baixo custo, segurança e de facilidade de operação, possibilidade de regeneração do carvão, a não geração de compostos tóxicos ou farmacologicamente ativos, além de os carvões ativados já serem indicados na literatura como altamente capazes para a adsorção de fármacos [37,41,48]. Diversos estudos já relataram a eficiência do carvão ativado na remoção de fármacos da água, Prigol (2018) obteve uma remoção de 80,3% ao adsorver Diclofenaco de sódio utilizando carvão ativado comercial granular e Silva (2012) obteve uma eficiência de mais de 90% ao estudar a adsorção de uma mistura de antibióticos (Ampicilina, Amoxicilina, Cefalexina e Ciprofloxacina), utilizando carvão ativado obtido da casca de coco da baía [34,43].

Embora o uso de carvão ativado para o tratamento de águas seja amplamente conhecido, verificou-se, com base nos trabalhos até hoje publicados na literatura, que estudos de adsorção de Metamizol por carvão ativado são raros ou inexistentes. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo estudar a remoção do medicamento Metamizol de águas usando carvão ativado comercial como adsorvente.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais e Reagentes

O Metamizol (Figura 2) utilizado para o desenvolvimento deste trabalho foi adquirido junto a Sigma-Aldrich (Lote: LRAC2806). Uma solução mãe de 200 mg/L foi preparada dissolvendo-se o Metamizol em água ultrapura. Esta solução foi mantida em refrigeração e utilizada posteriormente para a preparação das soluções dos ensaios através de diluição em água ultrapura.

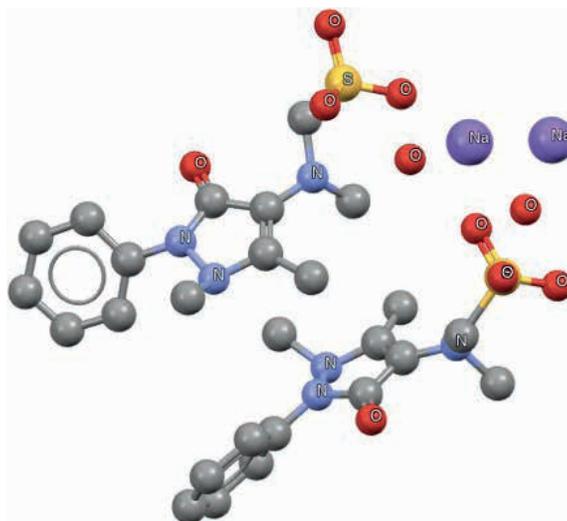


Figura 2. Estrutura molecular da dipirona sódica.

Fonte: Adaptado de SALIHÍ (2018) [43].

O carvão ativado em pó utilizado nesse trabalho foi disponibilizado através do Laboratório de Orgânica da Dublin City University (DCU), com tamanho de partícula de 20 a 80 mesh.

### 2.2 Caracterização do sólido adsorvente

A caracterização textural da amostra de carvão ativado em pó foi realizada através da técnica de BET (*Brunauer-Emmett-Teller*), com o intuito de obter valores de área superficial do material e volume de poros, utilizando equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1200e.

Para a determinação do pH de ponto de carga zero do carvão ativado utilizou-se metodologia adaptada de Babic et al. (1999) [4]. Aproximadamente 0,15 g de carvão ativado foram colocados em contato com 50 mL de solução de NaCl 0,01M em diferentes pH (entre 2 e 12, ajustados com soluções 0,1 M de HCl e NaOH) em erlenmeyers de 250 mL. Os

frascos erlenmeyer foram postos sob agitação a 300 oscilações/min em Mesa agitadora para frascos Stuart Scientific - SF1, durante 24 h em temperatura ambiente ( $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ ). Decorrido o tempo estabelecido, as amostras foram filtradas com filtro de Nylon  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  Supelco Analytical, e o pH final de cada solução foi medido com pHmetro digital de bancada 3505 Jenway. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Os resultados de pH inicial e final foram plotados em um gráfico de pH final *versus* pH inicial e o Ponto de Carga Zero analisado graficamente, no qual é tido como o ponto em que o pH é neutro na superfície do material (o intervalo do pH da solução se mantém constante). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Orgânica da Dublin City University – DCU.

### 2.3 Determinação de Metamizol em solução por HPLC

A determinação da concentração de Metamizol presente em solução, foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O equipamento utilizado foi um sistema Agilent Technologies 1200 series, com coluna cromatográfica do modelo Eclipse XDB – C18 ( $4,6 \times 250\text{ mm}$ ,  $5\text{ }\mu\text{m}$ ) e detector UV com comprimento de onda  $210\text{ nm}$ . O fluxo foi de  $1,5\text{ L/min}$  utilizando como fase móvel 55% de Acetonitrila e 45% de água e temperatura de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A curva de calibração foi obtida utilizando-se soluções de Metamizol em diferentes concentrações (70, 120, 140, 160, 180 e 200) mg/L. A partir da curva de calibração, todas as amostras foram analisadas em sistema HPLC, e as concentrações finais obtidas a partir da integração dos picos obtidos no cromatograma e pela equação da reta.

### 2.4 Avaliação do efeito da concentração de carvão ativado

Com o intuito de avaliar o efeito da concentração de carvão ativado na remoção de Metamizol de soluções aquosas, foram utilizadas diferentes concentrações de carvão ativado (0,5; 1; 2; 4; 6; 8 e 9 g/L) em 5 mL de solução de Metamizol com concentração de 10 mg/L. Nesta etapa, as amostras foram postas sob agitação a 500 oscilações/min em uma Mesa agitadora para frascos Stuart Scientific - SF1, por 24 h à temperatura ambiente ( $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ ). Após o tempo estipulado, as amostras foram filtradas em filtro de Nylon  $0,22\text{ }\mu\text{m}$  e analisadas em HPLC. Os pHs iniciais e finais de cada amostras foram determinados utilizando-se um pHmetro digital de bancada 3505 Jenway. Todas as amostras foram realizadas em duplicata.

### 2.5 Cinética de Adsorção

O efeito do tempo de contato entre o Metamizol e o carvão ativado no sistema foi investigado através de ensaios em pH natural da solução. Os ensaios foram conduzidos em

batelada, em erlenmeyers de 5 mL, e a concentração de Metamizol em solução foi de 200 mg/L. Em seguida, adicionou-se carvão ativado numa razão de 0,5 g/L. As soluções foram mantidas em agitação a 500 oscilações/min e temperatura ambiente ( $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) variando o tempo de contato em intervalos de tempo pré-determinados entre 1 e 240 minutos. Após o intervalo de tempo, a fase sólida foi separada da fase líquida por filtragem utilizando-se filtro de Nylon  $0,22\text{ }\mu\text{m}$ . Todos os ensaios foram realizados em duplicata, e o pH inicial e final das soluções foram medidos utilizando-se um pHmetro digital de bancada 3505 Jenway. As amostras foram posteriormente analisadas em HPLC para determinação da concentração residual de Metamizol em solução.

Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados para este estudo. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren (1898) [25], é baseado na capacidade sólida e é descrito por (Equação 1):

$$q_t = q_{eq}[1 - e^{-K_1 \cdot t}] \quad (1)$$

onde  $q_t$  é a quantidade de adsorvato na fase sólida no tempo  $t$  (mg/g),  $q_{eq}$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $K_1$  é a constante da taxa do modelo de pseudo-primeira ordem (1/h) e  $t$  é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato (h).

O modelo de pseudo-segunda ordem [21], é expresso por (Equação 2):

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

na qual  $K_2$  é a constante da taxa do modelo de pseudo-segunda ordem (g/mg.h).

## 2.6 Isotermas de Adsorção

A investigação do equilíbrio de adsorção entre o Metamizol e o carvão ativado no sistema foi feita através de ensaios em batelada, variando a concentração de Metamizol em solução numa faixa entre 70 e 200 mg/L em temperatura ambiente ( $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ ). A concentração de carvão utilizada foi de 0,5 g/L, o pH foi o natural da solução de Metamizol, a agitação foi 500 oscilações/min e tempo de contato foi de 240 minutos. Finalizado o ensaio, as amostras foram filtradas em filtro de Nylon  $0,22\text{ }\mu\text{m}$  e posteriormente analisadas em HPLC para determinação da concentração residual de Metamizol em solução.

Para cada amostra foi calculada a quantidade de Metamizol adsorvida segundo a curva de calibração. Neste estudo, as isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips e Temkin foram ajustadas aos dados de equilíbrio.

A equação isotérmica de Langmuir (1918) [26], expressa pela Equação 3, exige para sua aplicabilidade uma monocamada na superfície do adsorvente:

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{C_{eq} + K_L} \quad (3)$$

onde  $q_{eq}$  é a quantidade de adsorvato adsorvido no carvão ativado no equilíbrio (mg/g),  $C_{eq}$  representa a concentração de adsorvato em solução no equilíbrio (mg/L),  $K_L$  é a constante de adsorção de Langmuir (L/mg) e  $q_{máx}$  é a constante de capacidade máxima de adsorção (mg/g).

A isoterma empírica de Freundlich (1906) [17], é expressa pela Equação 4:

$$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

na qual  $K_F$  é a constante de adsorção de Freundlich (L/mg) e  $n$  o fator de heterogeneidade.

O modelo de Redlich-Peterson (1959) [35], é outro modelo matemático utilizado para caracterizar processos de adsorção, representado por (Equação 5):

$$q_{eq} = \frac{K_{RP} \cdot C_{eq}}{1 + a_{RP} \cdot C_{eq}^c} \quad (5)$$

onde  $K_{RP}$  é a constante de adsorção de Redlich-Peterson (L/mg),  $a_{RP}$  o coeficiente de afinidade (L/mg) e  $c$  o fator de heterogeneidade.

A isoterma de Sips (1950) [44], representa a junção dos modelos de Langmuir e Freundlich, expresso por (Equação 6):

$$q_{eq} = \frac{K_{LF} \cdot q_m \cdot C_{eq}}{1 + K_{LF} \cdot C_{eq}^s} \quad (6)$$

onde  $K_{LF}$  é a constante de adsorção de Langmuir-Freundlich (L/mg), e  $s$  o fator de heterogeneidade.

O modelo de Temkin (1941) [45], representado pela Equação 7, é caracterizada pela distribuição uniforme de energias de ligação.

$$q_{eq} = \frac{RT}{t} \ln EK \frac{C}{T} \frac{C}{eq} G \quad (7)$$

onde  $K_T$  é a constante de equilíbrio de ligação (L/mg),  $t$  é o calor de adsorção,  $R$  é a constante universal dos gases (8,314 J/K.mol) e  $T$  é a temperatura (K).

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização do sólido adsorvente

A amostra de carvão ativado, com granulometria entre 20 e 80 mesh, teve sua área específica e volume de poros obtidos através do método BET, apresentando valores de 851,4 m<sup>2</sup>/g e 0,6659 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. Comparando-se o valor obtido para a amostra aos apresentados na Tabela 1, que apresenta alguns dados da literatura, observa-se que

a área superficial para o carvão ativado comercial obtida neste trabalho está dentro da faixa de carvões ativados comerciais, que varia de 800 a 1000 m<sup>2</sup>/g [34], e é ainda maior que a área obtida em diversos outros trabalhos encontrados na literatura. Ao comparar o volume total de poros obtido neste trabalho (0,6659 cm<sup>3</sup>/g) com o valores obtidos por Linhares (2016) de 0,2200 cm<sup>3</sup>/g e Feroldi (2017) de 0,3278 cm<sup>3</sup>/g [28,12], percebe-se que o volume total de poros do carvão ativado comercial deste trabalho é também muito maior que os valores obtidos em algumas literaturas. Há indicativos que quanto maior for a área superficial e o volume total de poros do adsorvente, maiores são as chances de uma remoção efetiva de fármacos em solução aquosa [34]. Devido a isso, o carvão ativado comercial pode ser considerado um potencial adsorvente para a remoção de Metamizol.

<b>Adsorvente</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Referência</b>
	644,0	[34]
	1053,0	[8]
Carvão ativado	618,7	[42]
comercial	603,2	[12]
	700,0	[49]
	851,4	Este trabalho

Tabela 1. Área superficial de carvões ativados encontrados na literatura.

O pH de ponto de carga zero (pHPCZ) é uma análise importante para materiais adsorventes uma vez que os sítios de ligação de um carvão ativado podem apresentar cargas positivas ou negativas de acordo com o pH da solução, devido à dissociação ou adsorção de íons da solução [30,31]. O pHPCZ corresponde ao ponto em que a carga superficial total líquida será nula, e, dessa forma, quando o pH da solução for menor que o pHPCZ ocorrerá uma atração entre a superfície do carvão e ânions presentes em solução e, quando pH da solução for maior que o pHPCZ, a atração ocorrerá com os cátions em solução [39]. A Figura 3 apresenta os dados obtidos para a determinação do pHPCZ do carvão ativado em pó utilizado como sólido adsorvente neste estudo.

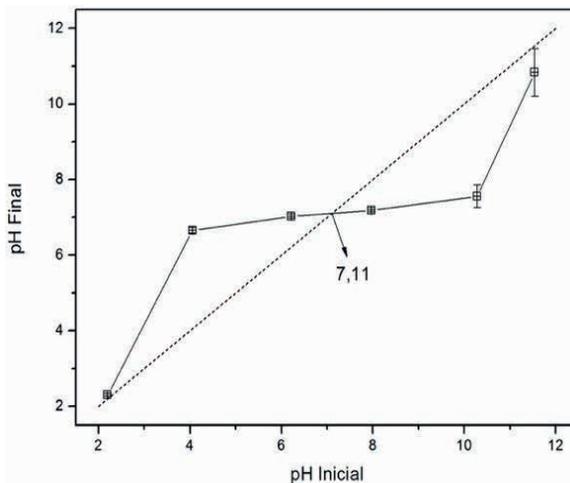


Figura 3. Curva de pH de ponto de carga zero (pHPCZ) do carvão ativado em pó.

Observa-se que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  obtido para a amostra de carvão ativado foi de 7,11 e nesta faixa onde não há variação do pH o carvão se comporta como um tampão. Em seu estudo, Freire (2017) [16], obteve um pH para o carvão ativado de 7,2, e Menezes (2017) [32] obteve um pH de 6,78 para o carvão ativado comercial, ambos resultados muito próximos ao obtido neste trabalho. Desta forma pode-se aferir que em situações onde o pH da solução for maior que 7,11, o carvão ativado utilizado neste estudo tende a apresentar carga superficial negativa, favorecendo a adsorção de cátions; e em pH menor que 7,11 o carvão apresenta cargas positivas, favorecendo a adsorção de contaminantes aniônicos [16]. O pH natural da solução de Metamizol possui um valor de 6,40, apresentando caráter aniônico em solução, sendo assim viabilizada a adsorção por carvão ativado.

### 3.2 Determinação da concentração de Metamizol em solução

A quantificação de Metamizol em solução, antes e após os ensaios de adsorção, foi determinada pelo método de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). O equipamento utilizado foi um sistema Agilent Technologies 1200 series, e detector UV com comprimento de onda de 210 nm. A curva analítica de calibração foi construída utilizando soluções com concentrações conhecidas de Metamizol variando de 70 a 200 mg/L e as áreas respectivas obtidas no HPLC. A Figura 4 apresenta a equação da reta obtida com ajuste linear, com fator de correlação  $R^2 = 0,9877$ , dada pela Equação 8:

$$A = 20.115C + 98.589 \quad (8)$$

onde A corresponde a Área total do pico correspondente ao Metamizol medida por HPLC e C a concentração de Metamizol em solução (mg/L). Ao realizar-se a validação da

curva de calibração, obteve-se um limite de detecção para a área dos picos de Metamizol de 366,488 e para a concentração de 13,318.

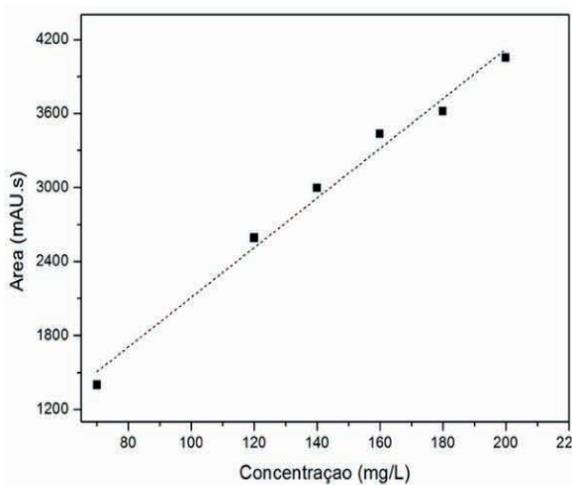


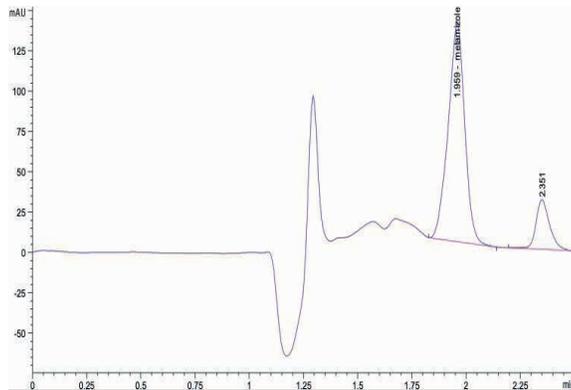
Figura 4. Curva de calibração do Metamizol.

### 3.3 Influência da concentração de carvão ativado na adsorção de Metamizol

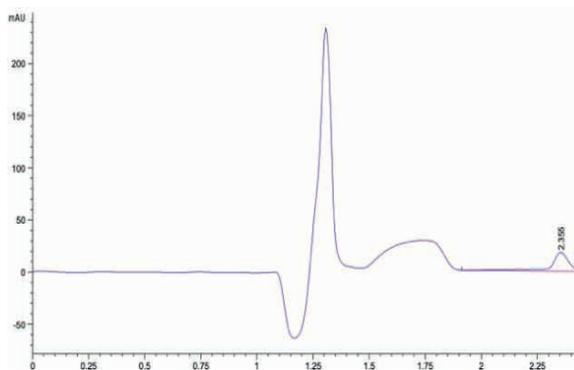
A influência da concentração de carvão ativado em pó na adsorção do Metamizol foi investigada com soluções de 10 mg/L de Metamizol. O pH da solução não foi ajustado, mantendo-se o pH natural da solução, em torno de 6,40. A Figura 5 apresenta os picos de concentração de Metamizol obtidos antes e após o processo de adsorção com 0,5 g/L de carvão ativado.

Analisando-se os cromatogramas, observa-se que o pico referente ao Metamizol se encontra em um tempo de retenção de aproximadamente 1.9 min. Na Figura 5a o Metamizol apresenta um pico com área de 716.80 mAU.s, enquanto na Figura 5b nenhum pico de Metamizol foi detectado. Com base nestes dados, conclui-se que todo o medicamento foi adsorvido pelo carvão ativado, apresentando a mesma eficiência que concentrações maiores de carvão de 1 a 9 g/L.

A partir dos resultados apresentados, optou-se por aumentar a concentração de Metamizol para 100 mg/L nos ensaios posteriores e manter a concentração de carvão ativado em pó com razão de 0,5 g/L, a fim de identificar a capacidade máxima de adsorção do Metamizol pelo carvão ativado. Interessante destacar que as concentrações de Metamizol em solução relatadas na literatura são de até 8,25  $\mu\text{g/L}$ , isso significa que o carvão seria bastante efetivo em uma solução real.



(a)



(b)

Figura 5. Cromatogramas de Metamizol com concentração de 10 mg/L antes do processo de adsorção (a) e após o processo de adsorção com 0,5 g/L de carvão ativado (b) por 24h.

### 3.4 Ensaios cinéticos de adsorção de Metamizol

A cinética de adsorção deve ser investigada para descrever o perfil de adsorção, determinando-se o tempo de equilíbrio e elucidando-se o mecanismo do processo, como a velocidade em que as moléculas são adsorvidas e quão resistentes são à transferência de massa na partícula do adsorvente, e informações sobre causas que afetam essas reações [29]. A Figura 6 apresenta os resultados dos ensaios cinéticos de adsorção de Metamizol com carvão ativado.

Observa-se que a cinética ocorre rapidamente nos primeiros 5 minutos de ensaio, havendo uma elevada taxa de adsorção, que pode estar relacionada à adsorção nos poros externos do adsorvente, devido a grande disponibilidade de sítios vazios no início do experimento [13]. Após esse tempo, percebe-se uma redução na velocidade de adsorção, que pode estar associada ao processo de transferência de massa e difusão na parte interna dos poros do carvão ativado. O carvão ativado comercial utilizado neste trabalho possui

alta área superficial e volume de poros, o que contribui para essa diminuição de velocidade de reação, uma vez que a reação ocorre mais lentamente na parte interna do adsorvente, que ainda apresenta sítios ativos disponíveis.

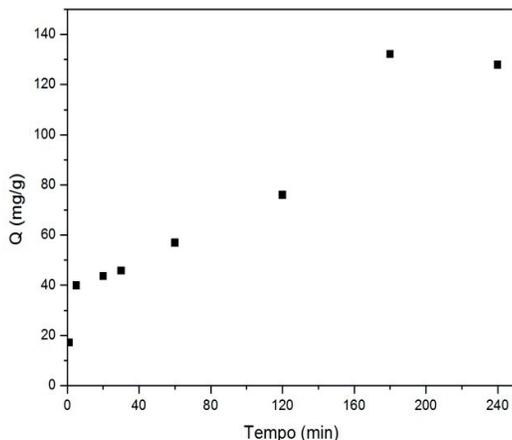


Figura 6. Cinética de adsorção do Metamizol com carvão ativado:  $C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{carvão}} = 0,5 \text{ g/L}$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 6,40$ .

Acima de 120 minutos de ensaio percebe-se um novo expressivo aumento na taxa de adsorção, podendo ser relativo ao início da adsorção pelos poros internos do carvão. De acordo com Franco (2018) [15], atinge-se o equilíbrio quando em determinado instante não há mais transferência de massa entre fase fluida e a fase adsorvida no sólido. Nesse sentido, observa-se que o equilíbrio é alcançado em 180 minutos, obtendo-se 75% de remoção de Metamizol. Embora a curva de adsorção apresente um comportamento singular, para efeitos de modelagem, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais obtidos até 60 min e são apresentados na Figura 7. Os parâmetros do modelo são apresentados na Tabela 2.

Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
$q_1$ (mg/g)	$K_1$ (1/h)	$R^2$	$q_2$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg.h)	$R^2$
$49 \pm 3$	$0,4 \pm 0,1$	0,832	$53 \pm 4$	$0,009 \pm 0,004$	0,888

Tabela 2. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo- primeira e segunda ordem de Lagergren.

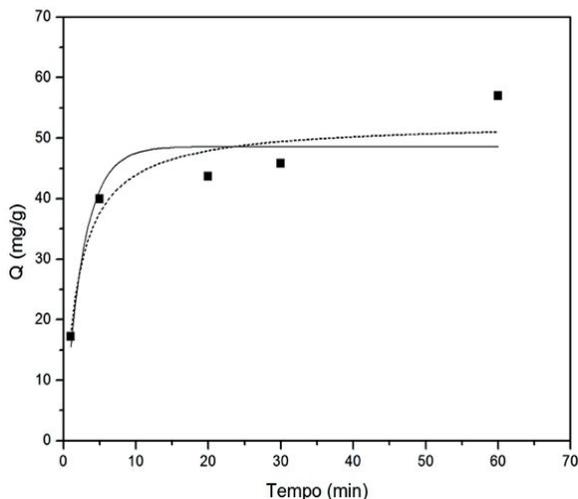


Figura 7. Capacidade adsorptiva do carvão ativado em comparação com os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. ■ – dados experimentais; linha contínua – modelo de pseudo-primeira ordem; linha tracejada – modelo de pseudo-segunda ordem.

As capacidades de adsorção obtidas por ambos os modelos cinéticos são relativamente próximas à obtida experimentalmente ( $q_{ex} = 59,8 \text{ mg/g}$ ). Ao comparar o grau de correlação dos modelos estudados, percebe-se que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou resultados mais satisfatórios. Este modelo é baseado na capacidade de sorção na fase sólida, prevendo que a quimissorção é a etapa de controle de taxa, em que as moléculas de Metamizol são atraídas para os centros ativos do carvão ativado, ocorrendo a formação de monocamada [22,2]. O processo é dependente da quantidade de soluto adsorvida na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio, e considera que a cinética de adsorção é controlada pela difusão externa, onde há resistência a transferência de massa na parte externa do adsorvente [23,14]. Já o modelo de pseudo-primeira ordem na maioria dos casos da literatura, subestima os valores de  $q_{exp}$  e não se ajusta aos dados cinéticos [43].

Ao avaliar a variação do pH no início e fim dos ensaios, observa-se que logo após a adição do adsorvente o pH do meio decai de 6,40 para 5,50 em média e, conforme a o processo de adsorção ocorre, o valor tende a voltar ao inicial. Como o pH natural da solução é próximo do ponto de carga zero 7,11 e muito próximo da neutralidade, conclui-se que para esses ensaios não houve influência significativa do pH na capacidade de adsorção do Metamizol.

### 3.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são modelos matemáticos que relacionam a distribuição

do adsorvato no equilíbrio, ou seja, associa a quantidade de Metamizol na fase sólida ( $q_{eq}$ ) e a concentração final de Metamizol na fase líquida ( $C_{eq}$ ), a uma temperatura constante [30]. A Figura 8 apresenta os dados experimentais de equilíbrio e os ajustes para os modelos isotérmicos de Langmuir e Temkin. Os ajustes dos modelos foram realizados utilizando a ferramenta de ajuste não linear do software OriginPro 8 e a Tabela 3 apresenta os parâmetros obtidos para cada modelo.

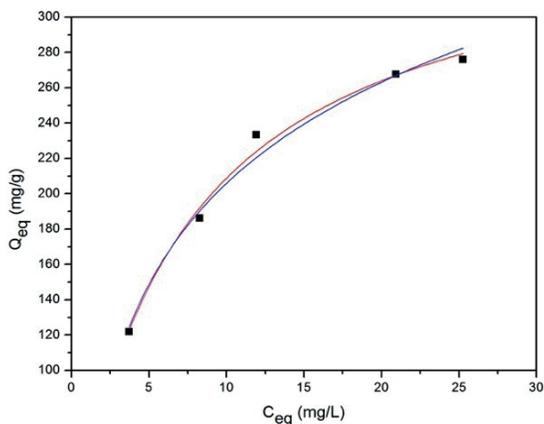


Figura 8. Dados experimentais de equilíbrio de adsorção do Metamizol (símbolos vazados) e ajustes dos modelos de — Langmuir e — Temkin. Concentração de carvão ativado: 0,5 g/L;  $t = 240$  min;  $T = 20$  °C  $\pm 1$ .

Isoterma	Parâmetros ajustados	
Langmuir	$Q_m$ (mg/g)	$334 \pm 15$
	$K_L$ (L/mg)	$0,16 + 0,03$
	$R^2$	0,966
Temkin	$t$ (adim.)	$0,21 \pm 0,03$
	$K_F$ (L/mg)	$1,74 \pm 0,74$
	$R^2$	0,922

Tabela 3. Valores dos parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio de adsorção.

De acordo com a literatura, a curva isotérmica obtida pode ser classificada como tipo L, que é caracterizada por um aumento inicial acentuado e uma curvatura côncava, seguidos por um platô ou saturação, indicando uma redução da disponibilidade de sítios ativos com o aumento da concentração de soluto [18,13,2]. Observa-se na Figura 8 que o platô descrito não foi atingido, porém comparando-se os dados dos dois últimos pontos da curva, referentes às concentrações iniciais de 140 e 160 mg/L, verifica-se uma variação muito pequena na capacidade de adsorção quando comparada aos pontos iniciais da curva, indicando que o equilíbrio já foi atingido ou estaria muito próximo de ser atingido. A curva isotérmica obtida é característica de sistemas em que o adsorvato apresenta alta afinidade com o adsorvente e indica que não há forte competição do solvente pelos locais ativos de

adsorção [13], indicando que o carvão ativado estudado seja um adsorvente efetivo para o Metamizol.

A Isoterma de Langmuir apresentou capacidade máxima de 334 mg/g, constante de equilíbrio de 0,16 L/mg com  $R^2$  de 0,966, valor relativamente próximo do obtido experimentalmente, de 292 mg/g. Para a isoterma de Temkin a constante de equilíbrio foi de 1,74 e o calor de adsorção 0,21 com  $R^2$  de 0,922. Comparando os fatores de correlação, o modelo de equilíbrio de Langmuir apresentou melhor ajuste aos dados experimentais de adsorção. Ao se comparar as constantes de equilíbrio obtidas para os dois modelos, a constante de Temkin apresenta um valor muito maior que Langmuir, o que indica uma maior dependência da concentração de soluto e uma reação que ocorre mais lentamente.

A isoterma de Langmuir permite quantificar a eficácia de adsorção, descrevendo o processo em monocamada, indicando uma uniformidade da superfície adsorvente [43,2]. Seguindo essa premissa, os dados obtidos indicam que a adsorção do Metamizol pelo carvão ativado é localizada, ocorrendo em monocamada, e sem interações entre as moléculas adsorvidas. Além disso, a equação de Langmuir também é considerada por muitos autores como adequada para descrever comportamentos de equilíbrio de diversos materiais, dentre eles carvões ativados [43].

Resultados semelhantes foram obtidos por SALIHÍ (2018) [41], ao investigar a adsorção de Metamizol por carvão ativado em simulações de fluidos gástricos e intestinais, porém obtendo capacidades muito menores, de 185 e 161 mg/g, respectivamente. Os modelos de Freundlich, Redlich-Peterson e Sips também foram testados para ajuste dos dados experimentais, porém as isotermas não convergiram satisfatoriamente.

## 4 | CONCLUSÃO

Conclui-se que o objetivo deste trabalho foi obtido, uma vez que o processo de adsorção se mostrou eficiente para remoção do composto farmacêutico Metamizol de solução aquosa, em sistema batelada. Os resultados de caracterização do carvão ativado utilizado confirmam que o material apresenta alta área superficial e representativo volume total de poros, características que potencializam o processo de adsorção. O ponto de carga zero também favorece a adsorção do fármaco, uma vez que no pH natural da solução a carga da superfície do carvão favorece a adsorção de contaminantes aniônicos, como o Metamizol. Através da cinética de adsorção observa-se que o tempo de equilíbrio é atingido após 180 minutos, apresentando percentual de remoção de 75% mesmo para uma baixa concentração de carvão ativado (0,5 g/L). O modelo de pseudo- segunda pode ser aplicado aos dados experimentais e o estudo cinético permitiu verificar que a adsorção ocorre mais rapidamente no início do processo. A isoterma que melhor descreveu o comportamento dos dados de equilíbrio foi a de Langmuir, apresentando capacidade de adsorção de 344 mg/g. Desta forma, conclui-se que a tecnologia de adsorção se firma como uma alternativa eficaz

para o tratamento avançado de água e efluentes que contenham Metamizol.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UNESCO, à Dublin City University (DCU), ao Laboratório de Valorização de Resíduos da UNESCO, e ao laboratório de Orgânica da DCU pela infraestrutura e concessão do local para realização dos experimentos, fornecimento dos materiais e reagentes e apoio para realização desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- [1] AL-KHATEEB, L. A.; ALMOTIRY, S.; SALAM, M. A. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. *Chemical Engineering Journal*, 248, p. 191-199, 2014.
- [2] ALVES, A. C. F. Avaliação da remoção de Bisfenol-A por adsorção em carvão ativado produzido da borra de café. 2018. 71 f. (Mestrado.) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Goiás.
- [3] AMBALAVANAR, V.; HABEKOST, A. The Analgesic Metamizol (Dipyrone). Part 2: Adsorption, Oxidative and Reductive Degradation *World Journal of Chemical Education*, 6, n. 5, p. 204-211, 2018.
- [4] BABIĆ, B. M.; MILONJIĆ, S. K.; POLOVINA, M. J.; KALUDIEROVIĆ, B. V. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, v. 37, n. 3, p. 477-481, 1999.
- [5] BARROS, W. R. P.; BORGES, M. P.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S. *et al.* Degradation of Dipyrone by the Electro-Fenton Process in an Electrochemical Flow Reactor with a Modified Gas Diffusion Electrode. *J. Braz. Chem. Soc.*, 25, n. 9, p. 1673-1680, 2014.
- [6] BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239, p. 229-246, 2009.
- [7] CECHINEL, M. A. P. Remoção de íons metálicos de efluentes petroquímicos sintéticos usando macroalgas marinhas como trocadores catiônicos naturais. 2017. 192 f. (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [8] DANTAS, T. L. P. Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão. 2009. 159 f. (Tese de Doutorado) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [9] DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *Int J Hyg Environ Health*, 214, n. 6, p. 442-448, Nov 2011.
- [10] DUBASH, D. D.; MOORE, W. E. Preliminary studies on oxidative decomposition of dipyrone solutions. *J Pharm Sci*, 61, n. 3, p. 386-389, Mar 1972. [11] A.B. da Luz, J.A. Sampaio, S.C.A. França, Tratamento de minérios, 5ª Edição, Rio de Janeiro, 2010.

- [11] ERGÜN, H.; FRATTARELLI, D. A.; ARANDA, J. V. Characterization of the role of physicochemical factors on the hydrolysis of dypirone. *J Pharma Biomed Anal*, 35, n. 3, p. 479-487, May 2004.
- [12] FEROLDI, M.; BORBA, C. E.; MONTEIRO JÚNIOR, S. D.; ALVES, H. J. Armazenamento de metano à pressão reduzida em carvão ativado sob diferentes condições de temperatura e vazão de carga. *Revista Matéria. Suplemento. e-11921* 2017.
- [13] FERREIRA, R. C.; DE LIMA, H. H. C.; CÂNDIDO, A. A.; COUTO JUNIOR, O. M. *et al.* Adsorption of Paracetamol Using Activated Carbon of Desde and Babassu Coconut Mesocarp. *International Journal of Biotechnology and Bioengineering*. 9 2015.
- [14] FONTANA, K. B.; CHAVES, E. S.; SANCHEZ, J. D. S.; WATANABE, E. R. L. R. *et al.* Biossorção de pb(ii) por casca de urucum (*bixa orellana*) em soluções aquosas: estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. *Quim. Nova*, 9, 39, p. 1078-1084, 2016.
- [15] FRANCO, M. A. E. D. ADSORÇÃO DE FÁRMACOS EM CARVÃO ATIVADO: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura. 2018. 184 f. (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [16] FREIRE, I. A.; NOVA, G. N. C.; FILHO, N. M. L. Estudo de adsorção para remoção do corante Remazol Preto B em solução aquosa utilizando carvão ativado. *Revista Processos Químicos*. 2017.
- [17] FREUNDLICH, H. M. . Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, v. 57, p. 385–470, 1906.
- [18] GILES, C.; MACEWAN, T.; NAKHWA, S.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI.\* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *J Chem Soc*: 3973-3993 p. 1960.
- [19] GÓMEZ-CANELA, C.; PUEYO, V.; BARATA, C.; LACORTE, S. *et al.* Development of predicted environmental concentrations to prioritize the occurrence of pharmaceuticals in rivers from Catalonia. *Sci Total Environ*, 666, p. 57-67, May 2019.
- [20] HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol Lett*, 131, n. 1-2, p. 5-17, May 2002.
- [21] HO Y., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 1999; 34:451–65.
- [22] HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE*. 76 1998. [23] A.P. Gonçalves, K.S. Santos, C.D.C. Silva, Identificação de isolados de Citrus tristeza virus (CTV) protetivos para Citrus sinensis (L.) Osbeck, 44 (2017) 17–22.
- [23] HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P. *et al.* Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 19, n. 7, p. 705-710, 2015.
- [24] JIA, M.; WANG, F.; BIAN, Y.; JIN, X. *et al.* Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. *Bioresour Technol*, 136, p. 87-93, May 2013.

- [25] LAGERGREN S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. K Sven Vetenskapsakademiens, Handl 1898;24:1–39.
- [26] LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, v. 40, n. 9, p. 1361– 1403, 1918.
- [27] LI, W. C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. Environ Pollut, 187, p. 193-201, Apr 2014.
- [28] LINHARES, F. D. A.; MARCÍLIO, N. R.; MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. Scientia cum Industria, 4, n. 2, p. 74-79, 2016.
- [29] MACHADO, A. A.; ROSA, A. L. D. D.; CARISSIMI, E. Adsorção de rodamina B em carvão ativado comercial. Revista CIATEC - UPF. 11: 100- 107 p. 2019.
- [30] MAGALHÃES, M. F. M. C. D. Remoção de produtos farmacêuticos da água utilizando cascas de carvalho. 2016. 81 f. (Mestrado) -, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
- [31] MARIN, P.; BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, S. D. D. *et al.* Avaliação do efeito da temperatura, pH e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5G. Engevista. 17: 59-68 p. 2015.
- [32] MENEZES, A. C. P. F.; SANTOS, H. C. F.; JESUS, A. P.; OZANSKI, G. D. *et al.* Ponto de Carga Zero - (PCZ) em carvões de súberes extraídos de espécies arbóreas do cerrado brasileiro. In: Encontro Nacional de Tecnologia Química, 2017, Goiânia. Disponível em: <[http://www.abq.org.br/entequi/2017/trabalhos/50/5\\_0-10433-23910.html](http://www.abq.org.br/entequi/2017/trabalhos/50/5_0-10433-23910.html)>.
- [33] PAMPLONA, J. H.; OBA, E. T.; DA SILVA, T. A.; RAMOS, L. P. *et al.* Subchronic effects of dipyrone on the fish species *Rhamdia quelen*. Ecotoxicol Environ Saf, 74, n. 3, p. 342-349, Mar 2011.
- [34] PRIGOL, G. S. Adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado. 2018. 34 f. (Trabalho de Diplomação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, DEQUI.
- [35] REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. The Journal of Physical Chemistry, v. 63, n. 6, p. 1024–1024, 1959.
- [36] REIS, R. M.; BAIO, J. A. F.; MIGLIORINI, F. L.; ROCHA, R. D. S. *et al.* Degradation of dipyrone in an electrochemical flow-by reactor using anodes of boron-doped diamond (BDD) supported on titanium. Journal of Electroanalytical Chemistry, 690, p. 89- 95, 2013.
- [37] RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M.; PRADOS-JOYA, G. *et al.* Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. Chemosphere, 93, n. 7, p. 1268-1287, Oct 2013.
- [38] RODRIGUES, S. L. Remoção em fase líquida do fármaco Diclofenac por adsorção em biocarvão. 2015. 50 f. (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

- [39] RODRÍGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon Materials in heterogeneous catalysis. Carbon, 36, n. 3, p. 159-175, 1998.
- [40] RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: J. Wiley, 1984.
- [41] SALÍHI, E. C. A. K. Adsorption of Metamizole Sodium by Activated Carbon in Simulated Gastric and Intestinal Fluids. JOTCSA, 5, n. 1, p. 237-246, 2018.
- [42] SCHIMMEL, D. Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial. 2008. 83 f. (Dissertação de Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
- [43] SILVA, N. C. D. Remoção de Antibióticos da Água por Meio do Processo de Adsorção em Carvão Ativado. 2012. 95 f. (Mestrado.) -, Universidade Estadual Paulista, Departamento de Física e Química.
- [44] SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. II. The Journal of Chemical Physics, v. 18, n. 8, p. 1024–1026, 1950.
- [45] TEMKIN, M. I. Adsorption Equilibrium and the Kinetics of Processes on Nonhomogeneous Surfaces and in the Interaction between Adsorbed Molecules. Zh. Fiz. Khim, v. 15, p. 296–332, 1941.
- [46] QIAN, X.; GANG, N.; XIAN-SUA, W.; GANG, C. Stability and Determination of Metamizole Sodium by Capillary Electrophoresis Analysis Combined with Infra-red Spectroscopy CHEM. RES. CHINESE U, 23, n. 6, p. 654-658, 2007.
- [47] WIEGEL, S.; AULINGER, A.; BROCKMEYER, R.; HARMS, H. *et al.* Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries. Chemosphere, 57, n. 2, p. 107-126, Oct 2004.
- [48] YANG, Y.; OK, Y. S.; KIM, K. H.; KWON, E. E. *et al.* Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. Sci Total Environ, 596-597, p. 303-320, Oct 2017.
- [49] ZAMBRANA, C. O. Regeneração de carvão ativado utilizado para adsorção de pesticida por meio de processos oxidativos avançados. 2013. 99 f. (Dissertação de Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [50] ZHOU, S.; DI PAOLO, C.; WU, X.; SHAO, Y. *et al.* Optimization of screening-level risk assessment and priority selection of emerging pollutants - The case of pharmaceuticals in European surface waters. Environ Int, 128, p. 1-10, 07 2019.
- [51] ZHOU, Y.; MENG, J.; ZHANG, M.; CHEN, S. *et al.* Which type of pollutants need to be controlled with priority in wastewater treatment plants: Traditional or emerging pollutants? Environ Int, 131, p. 104982, Jul 2019.