



Adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado granulado por processo em batelada

Marcela Andrea E. de Franco¹, Cassandra B. de Carvalho¹, Mariana M. Bonetto¹, Rafael de P. Soares², Liliana A. Féris¹

¹Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP)

²Laboratório Virtual de Predição de Propriedades (LVPP)

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (marcela.eq@gmail.com)

Resumo

O diclofenaco sódico é o anti-inflamatório não esteroide com a maior toxicidade aguda e tem sido detectado com frequência em mananciais de água e efluentes. Neste contexto, tecnologias alternativas são propostas para o tratamento deste tipo de contaminante em água como a adsorção em carvão ativado. O presente trabalho propõe a aplicação da adsorção na remoção de diclofenaco sódico de solução aquosa utilizando carvão ativado granulado comercial como sólido adsorvente. Os experimentos realizados por processo em batelada indicaram que o tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção seja atingido é de 150 minutos nas condições experimentais estudadas. Diferentes concentrações de sólido adsorvente foram avaliadas, onde se verificou que utilizando-se 15 g L⁻¹ de carvão o máximo percentual de remoção é atingido, cerca de 80%. O estudo cinético indicou que o modelo que melhor descreve o comportamento da adsorção deste fármaco foi o de pseudo-segunda ordem. Por fim, o estudo da isoterma de equilíbrio indicou que a adsorção do diclofenaco sólido em carvão ativado é melhor descrita pelo modelo de Freundlich.

Palavras-chave: Diclofenaco. Adsorção. Carvão ativado. Contaminantes emergentes.

Área Temática: Águas Residuárias

Sodium diclofenac adsorption onto granular activated carbon: batch process

Abstract

Sodium diclofenac is an anti-inflammatory drug with the highest acute toxicity among the non-steroidal anti-inflammatory drugs and it has been frequently detected in water sources and wastewaters. In this context, alternative technologies have been proposed for water treatment in the removal of this type of pollutant such as adsorption onto activated carbon. The present work aims to study the removal of sodium diclofenac from water by adsorption onto commercial granular activated carbon. Batch experiments revealed that adsorption equilibrium is reached after 150 min at the studied experimental conditions. Different adsorbent concentrations were evaluated and it was observed maximum removal percentage of 80% is reached with 15 g L⁻¹ of activated carbon. Kinetic study indicated that pseudosecond order model was the equation that best fitted the experimental data. In the equilibrium adsorption study was verified that Freundlich isotherm is the model that best described sodium diclofenac adsorption equilibrium on activated carbon.

Keywords: Diclofenac. Adsorption. Activated carbon. Emerging contaminants.



1 Introdução

Contaminante emergente é o termo utilizado para se referir a compostos que são frequentemente detectados em mananciais de água, estações de tratamento de água e esgoto e efluentes industriais e que são característicos da ação do homem no meio ambiente. Dentro desta classe se destacam os fármacos, drogas ilícitas, produtos de higiene, surfactantes, pesticidas (NAIDU et al., 2016). Em geral, muitos destes contaminantes não são totalmente removidos por processos convencionais de tratamento de efluentes devido ao seu caráter recalcitrante e não biodegradável (ÁLVAREZ-TORRELLAS et al., 2016).

Os fármacos, por sua vez, formam um grupo de substâncias de grande relevância neste contexto. O diclofenaco sódico é o anti-inflamatório não esteroidal que apresenta a toxicidade mais aguda e é bastante utilizado no tratamento de patologias como a artrite reumatoide (ÁLVAREZ et al., 2015). Devido ao seu grande consumo, o diclofenaco tem sido frequentemente detectado em amostras de diversas fontes de água e estações de tratamento de efluente (BUENO et al., 2012; KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009; ROSAL et al., 2010), rios (GINEBREDA et al., 2010) e águas superficiais (CABAN et al., 2015).

Estudos têm demonstrado que os processos de tratamento convencional de água e efluentes tem sido ineficazes na remoção de diclofenaco. Kasprzyk-Hordern et al. (2009) não observaram remoção desses composto presente em amostras de uma estação de tratamento de efluentes usando filtros e lodo ativado. Rosal et al. (2010) reportaram remoção de apenas 5% de diclofenaco após tratamento biológico de efluente doméstico.

Várias tecnologias de tratamento avançado de efluentes têm sido estudadas ao longo dos últimos anos. A adsorção tem se mostrado um processo efetivo na remoção de muitos anti-inflamatórios em solução aquosa, como o ibuprofeno (MANSOURI et al., 2015). O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados por apresentar elevada porosidade e área específica, além de demonstrar uma grande capacidade de remoção de diversos contaminantes orgânicos e inorgânicos (POURETEDAL; SADEGH, 2014).

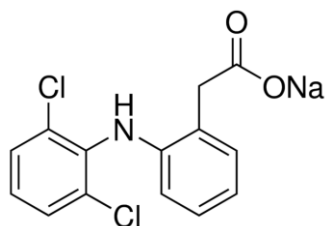
O presente trabalho tem como objetivo estudar a adsorção do diclofenaco sódico em solução aquosa empregando carvão ativado granulado comercial como sólido adsorvente. Experimentos em batelada foram realizados com o objetivo de verificar a influência do tempo de contato e da concentração de carvão em solução. A cinética de adsorção foi investigada segundo os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, assim como as condições de equilíbrio representadas pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

2 Metodologia

2.1 Materiais

O diclofenaco sódico (CAS 15307-79-6, massa molar = 318,13 g mol⁻¹) utilizado nos experimentos foi fornecido pela Sigma-Aldrich (Figura 1). O carvão ativado granulado (CAS 7440-44-0) foi adquirido da Êxodo Científica (Sumaré, SP). Antes de ser utilizado nos experimentos o carvão foi peneirado (granulometria média entre 2,00 e 2,38 mm), lavado com água destilada e seco à temperatura ambiente.

Figura 1 – Molécula do diclofenaco sódico.





2.2 Preparação dos ensaios

As soluções aquosas de diclofenaco foram preparadas em diferentes concentrações a partir da diluição de uma solução-mãe de 500 mg L^{-1} em água destilada. Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados em frascos *schott* com capacidade de 250 mL. Foi utilizado um agitador de Wagner (Marconi, MA 160BP) na frequência de $28 (\pm 2) \text{ rpm}$ para promover o contato da solução com o adsorvente. A temperatura foi de 25°C e o pH mantido natural na realização de todos os ensaios. O volume de solução utilizada nos experimentos foi de 100 mL. A massa de carvão foi pesada em uma balança semi-analítica (Ohaus, Adventurer AR3130, precisão de 0,001 g). O tempo de adsorção foi medido em um cronômetro digital e tinha início quando o carvão era adicionado à solução.

2.3 Metodologia analítica

Após o processo de adsorção, a solução foi filtrada (Papel filtro Quanty JP40 – faixa branca) com o intuito de separar a fase aquosa do carvão. O diclofenaco em solução foi quantificado em um espectrômetro UV/Vísivel (Thermo Scientific, Genesys 10S UV-Vis) no comprimento de onda de 276 nm.

2.4 Experimentos de adsorção em batelada

Neste estudo foram avaliadas as principais variáveis que influenciam o processo de adsorção, como o tempo de contato e a concentração de sólido adsorvente. Além disso, foram investigadas também a cinética e a isoterma de adsorção a 25°C .

A fim de avaliar a influência do tempo de contato, foram realizados experimentos com 20 mg L^{-1} de cafeína e concentração de carvão de 10 g L^{-1} .

Para avaliar o efeito da concentração de carvão na adsorção do diclofenaco, ensaios foram realizados com valores entre 5 e 20 g L^{-1} . A concentração de diclofenaco foi de 20 mg L^{-1} e o tempo de contato de 3 h.

A quantidade adsorvida, em mg de poluente por g de carvão, em cada instante, foi calculada segundo a seguinte equação:

$$q_t = (C_0 - C) * V / m \quad (1)$$

Onde C_0 é a concentração inicial (mg L^{-1}), C é a concentração no tempo t (mg L^{-1}), V é o volume da solução (L) e m é a massa de carvão (g).

Os modelos cinéticos de pseudoprimeira (equação 2) e pseudosegunda ordem (equação 3), descritos a seguir, foram usados para analisar os dados experimentais.

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

$$t / q_t = 1 / (k_2 q_e) + t / q_e \quad (3)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), k_1 é a constante cinética do modelo de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), k_2 a constante cinética do modelo de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e t é o tempo em minutos.

Por último, foi avaliada a quantidade de diclofenaco adsorvida na condição de equilíbrio (equação 4) partindo de soluções com concentrações entre 10 e 1500 mg L^{-1} e tempo de conato de 24 h..

$$q_e = (C_0 - C_e) * V / m \quad (4)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg g^{-1}).

Foram realizados ajustes dos dados experimentais às equações das principais isotermas: Langmuir (equação 5), Freundlich (equação 6) e Redlich-Peterson (equação 7).

$$q_e = q_L * k_L * C_e / (1 + k_L * C_e) \quad (5)$$



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

$$q_e = k_R \cdot C_e / (1 + a_R \cdot C_e^\beta) \quad (7)$$

Onde: q_L é a constante de capacidade máxima de adsorção, expressa por grama de adsorvente (mg g^{-1}); k_L é a constante de Langmuir correspondente à energia de sorção (L mg^{-1}); C_e corresponde à concentração de cafeína no equilíbrio (mg L^{-1}); k_F ($(\text{mg g}^{-1})/(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) e n são parâmetros empíricos de Freundlich que medem a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente; k_R (L g^{-1}) e a_R (L mg^{-1}) $^\beta$ são constantes da isoterma de Redlich-Peterson e β é um expoente que varia entre 0 e 1.

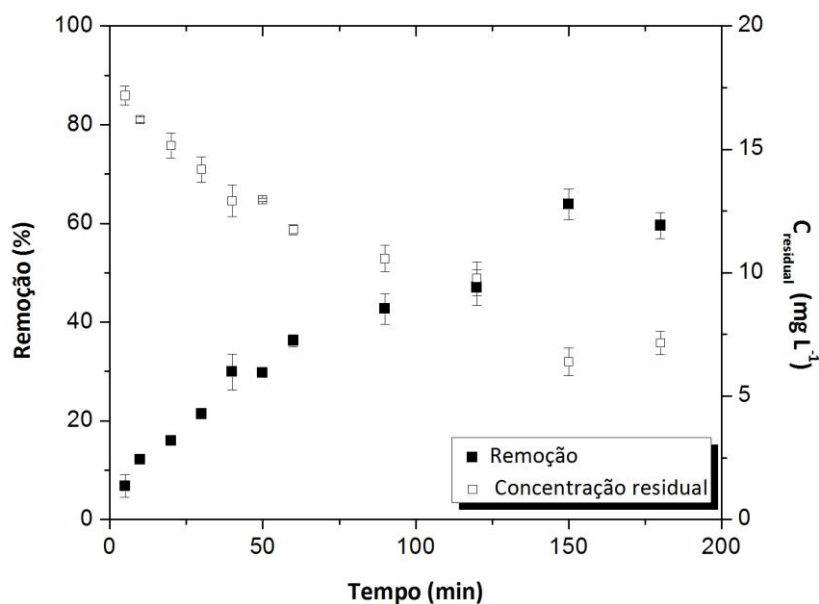
3 Resultados e discussão

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados com o objetivo de determinar as condições experimentais mais favoráveis para promover a adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado comercial. Para tanto, as principais variáveis que influenciam o processo de adsorção foram avaliadas: tempo de contato, concentração de sólido adsorvente, cinética e isoterma de adsorção.

3.1 Efeito do tempo de contato

O tempo de contato da solução com o sólido adsorvente é um fator importante a ser considerado no processo de adsorção. Ensaios foram realizados em determinados intervalos de tempo de 5 minutos até 3 h com o objetivo de observar o atingimento da condição de equilíbrio. Os dados obtidos e apresentados na Figura 2 revelam que a quantidade adsorvida tende a aumentar até 150 minutos de contato. Após este intervalo de tempo, o equilíbrio de adsorção é atingido e não há mais transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida (FERNANDES et al., 2011). A máxima remoção atingida foi em torno de 60%, correspondente a uma quantidade adsorvida de $1,2 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 2 – Efeito do tempo de contato na adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado comercial ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 12,5 \text{ g L}^{-1}$).

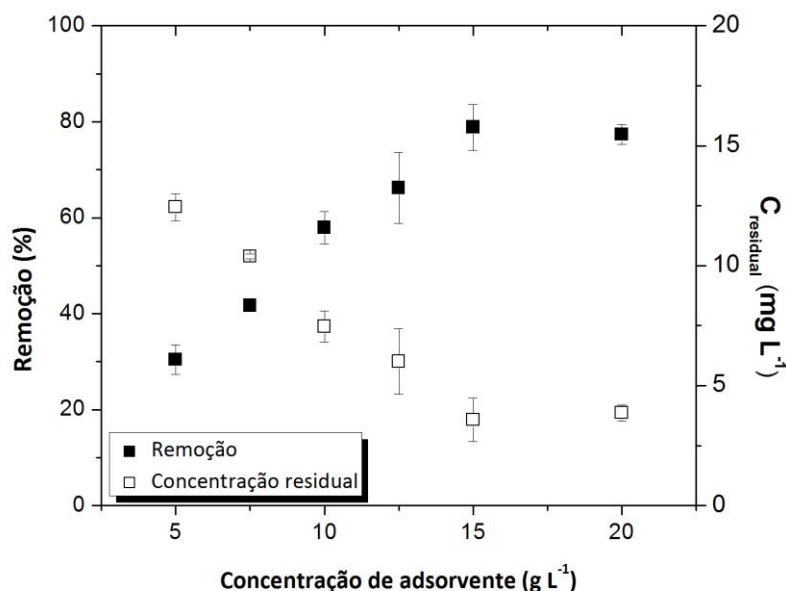




3.2 Efeito da concentração de sólido adsorvente

Na Figura 3 é apresentado o gráfico do efeito da concentração de carvão na adsorção do diclofenaco sódico em solução aquosa.

Figura 3 – Influência da concentração de carvão ativado na adsorção de diclofenaco ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, tempo de 3 h).



Observa-se que a remoção do poluente aumenta conforme se aumenta a concentração de carvão na solução. Este fato pode ser atribuído ao aumento da área superficial e da disponibilidade de sítios ativos (NAZARI; ABOLGHASEMI; ESMAIELI, 2016). Para valores acima de 15 g L^{-1} o percentual de remoção chega ao seu máximo valor, cerca de 80%. Mesmo para valores de concentração superiores o percentual de remoção não aumenta. Apesar do aumento da quantidade de sítios ativos disponíveis, a quantidade de adsorvato continua a mesma e o limite de adsorção foi atingido mesmo que nem todos os sítios tenham sido saturados (ALJEBOREE; ALSHIRIFI; ALKAIM, 2014).

3.3 Cinética de adsorção

A cinética da adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado foi avaliada utilizando os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 1 – Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem.

Modelo de Pseudoprimeira ordem	
$q_{e, \text{calc}} (\text{mg g}^{-1})$	$1,36 \pm 0,01$
$k_1 (\text{min}^{-1})$	$0,011 \pm 0,0001$
R^2	0,989
Modelo de Pseudosegunda ordem	
$q_{e, \text{calc}} (\text{mg g}^{-1})$	$1,74 \pm 0,003$
$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$0,006 \pm 0,0003$
R^2	1

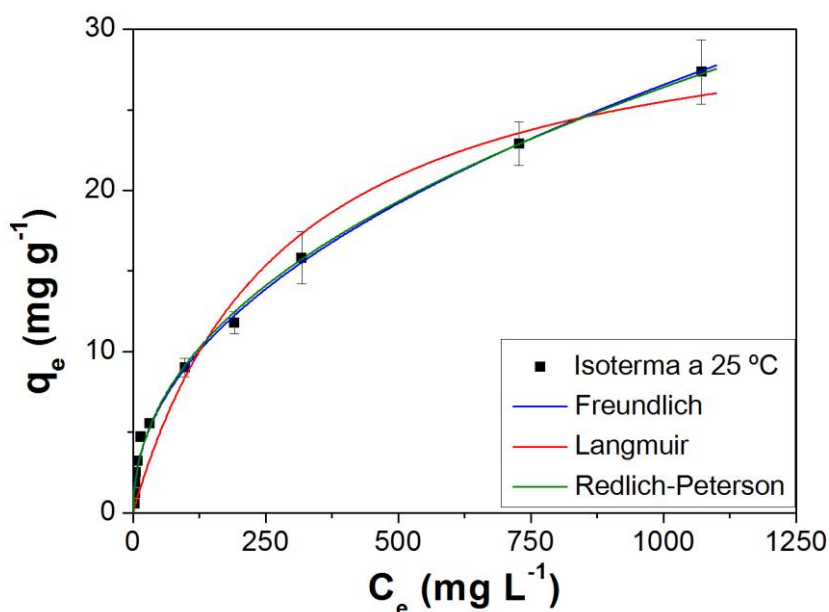


A comparação entre os valores dos coeficientes de determinação (R^2) dos ajustes realizados indicou que o modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor se adequou aos dados experimentais. Segundo Pourtedal and Sadegh (2014), a principal consideração do modelo de pseudosegunda ordem é a da adsorção como reação química, ou seja, quimissorção. Outros autores que estudaram a adsorção do diclofenaco em carvão ativado preparado com resíduos agroindustriais (BACCAR et al., 2012) e xerogéis (ÁLVAREZ et al., 2015) também citam que o modelo de pseudosegunda ordem foi aquele que descreveu de forma mais satisfatória a cinética de adsorção do diclofenaco quando comparado ao modelo de pseudoprimeira ordem.

3.4 Isotermas de adsorção

O estudo do equilíbrio de adsorção é de grande importância para a compreensão dos mecanismos que regem as interações de uma molécula em um determinado sólido adsorvente. Na Figura 4 são apresentados os dados experimentais da isoterma de adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado granulado a 25°C, assim como os ajustes aos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

Figura 4 – Isotermas de adsorção do diclofenaco em carvão ativado ($C_{\text{carvão}} = 15 \text{ g L}^{-1}$ e tempo de 24 h).



É possível observar que, entre os três ajustes realizados, a isoterma de Langmuir foi a que mais se afastou do comportamento da curva de equilíbrio do diclofenaco. Isso se deve ao fato de que a quantidade adsorvida aumentou continuamente na porção final, e o modelo de Langmuir prevê que exista uma capacidade máxima para a adsorção, atingindo, em certo ponto, uma estabilidade.

Para comparação dos demais modelos, são apresentados na Tabela 4 valores dos parâmetros obtidos com os ajustes das isotermas estudadas, assim como seus respectivos coeficientes de determinação (R^2).



Tabela 2 – Parâmetros ajustados das isotermas de adsorção.

Langmuir		Freundlich		Redlich-Peterson	
q_L (mg g ⁻¹)	32,77 ± 0,080	$K_F((\text{mg g}^{-1})/(\text{L mg}^{-1}))^{1/n}$	1,04 ± 0,02	K_R (L g ⁻¹)	1,93 ± 0,03
K_L (L mg ⁻¹)	0,0035 ± 0,001	n	2,13 ± 0,04	a_R (L mg ⁻¹) ^β	1,53 ± 0,00
R ²	0,9616	R ²	0,9949	β	0,56 ± 0,001
				R ²	0,9954

O parâmetro empírico $1/n$ calculado a partir da isoterma de Freundlich foi de 0,48. Por ser menor que 1, este parâmetro indica que a isoterma é favorável no intervalo de concentração que foi avaliada (PEZOTI et al., 2016). A isoterma de Freundlich apresentou maior R^2 em comparação ao modelo de Langmuir. O fato da quantidade adsorvida visivelmente aumentar conforme o aumento da concentração de equilíbrio é a principal premissa do modelo de Freundlich, uma vez que ele prevê que a adsorção não seja restrita a uma monocamada. O mesmo resultado foi obtido por Rakić *et al.* (2014) na investigação do equilíbrio de adsorção do diclofenaco em dois tipos de carvão ativado comercial.

O modelo que também se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais foi a isoterma de três parâmetros de Redlich-Peterson. A isoterma de Redlich-Peterson pressupõe existir uma forte interação entre o adsorvato e o adsorvente, com um comportamento característico da isoterma de Langmuir na porção inicial da curva e posteriormente, uma melhor aproximação à isoterma de Freundlich (FOO; HAMEED, 2010). No entanto, nota-se que desde o início da curva a quantidade adsorvida aumenta de forma acentuada, sendo esta uma característica da isoterma de Freundlich. Outros autores relataram melhor predição feita pela isoterma de Freundlich do comportamento de equilíbrio de adsorção do diclofenaco em carvões ativados modificados (JODEH et al., 2014).

4 Conclusão

Os experimentos realizados indicaram que a adsorção em carvão ativado é um processo viável para a remoção de diclofenaco sódico presente em água. Após a realização dos ensaios foi possível verificar que o tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção nas condições experimentais estudadas foi de cerca de 150 minutos. Diferentes concentrações de sólido adsorvente foram avaliadas, onde se verificou que com 15 g L⁻¹ de carvão a remoção atingiu 80%, seu máximo valor. O estudo cinético indicou que o modelo que melhor descreveu o comportamento da adsorção deste fármaco foi o de pseudo-segunda ordem. Por fim, o estudo da isoterma de equilíbrio indicou que a adsorção do diclofenaco sódico é descrita mais adequadamente pela isoterma de Freundlich.

Referências Bibliográficas

- ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, 2014.
- ÁLVAREZ-TORRELLAS, S. et al. Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 936–947, 2016.
- ÁLVAREZ, S. et al. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 229–238, 2015.
- BACCAR, R. et al. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared



from agricultural by-product. **Chemical Engineering Journal**, v. 211–212, n. November, p. 310–317, 2012.

BUENO, M. J. M. et al. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. **Environmental Pollution**, v. 164, p. 267–273, 2012.

CABAN, M. et al. Determination of pharmaceutical residues in drinking water in Poland using a new SPE-GC-MS(SIM) method based on Speedisk extraction disks and DIMETRIS derivatization. **Science of the Total Environment**, v. 538, p. 402–411, 2015.

FERNANDES, A. N. et al. Remoção de hormônios 17B estradiol e 17 a etinilestradiol. v. 34, n. 9, p. 1526–1533, 2011.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

GINEBREDÁ, A. et al. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). **Environment International**, v. 36, n. 2, p. 153–162, 2010.

JODEH, S. et al. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using *Cyclamen persicum* tubers based activated carbon (CTAC). **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, 2014.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water Research**, v. 43, n. 2, p. 363–380, 2009.

MANSOURI, H. et al. Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 449, p. 252–260, 2015.

NAIDU, R. et al. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, v. 154, p. 350–357, 2016.

NAZARI, G.; ABOLGHASEMI, H.; ESMAIELI, M. Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 357–365, 2016.

PEZOTI, O. et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778–788, 2016.

POURETEDAL, H. R.; SADEGH, N. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. **Journal of Water Process Engineering**, v. 1, p. 64–73, 2014.

RAKIĆ, V. et al. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons. **Journal of hazardous materials**, v. 282, p. 141–149, 2014.

ROSAL, A. R. et al. Removal of emerging pollutants in urban wastewater through biological treatment followed by ozonation. **Water research**, v. 44, p. 578–588, 2010.