

Carvão ativado magnético: Perspectiva para adsorção de ibuprofeno

Magnetic activated carbon: Perspective for ibuprofen adsorption

RESUMO

José Eurico Bento Guimarães
joseguimaraes@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Fernanda Lini Seixas
fernandalini@outlook.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil.

Indiana Bersi Duarte
ind_yana@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil.

Bruno Rafael Del Rio Vieira
brunov@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil.

Rúbia Michele Suzuki
rubiasuzuki@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



O Ibuprofeno, comumente encontrado em efluentes domésticos, gera preocupação com relação à saúde da população e do ecossistema aquático. Nesse contexto, ressalta-se a importância de buscar um material adsorvente capaz de sua remoção, o carvão ativado destaca-se na remoção deste contaminante. Assim, o objetivo do presente trabalho foi sintetizar carvão ativado magnético usando as sementes de maracujá amarelo. Elas eram provenientes de uma indústria produtora de polpa de suco, tratando-se, portanto, de um resíduo agro industrial. Foi utilizado um procedimento de ativação química com NaOH na razão de 3:1 (g de NaOH: g de carvão) para a preparação do carvão ativado seguido de uma etapa de magnetização das amostras com cloreto férrico na razão de 2:1 (g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: g de carvão ativado). O material final apresentou capacidade magnética e rendimentos de 26,62% na etapa de pirólise; 20,88% na etapa de ativação e 31,65% na etapa de magnetização. A capacidade magnética das amostras permite que o material seja facilmente separado da solução por meio da aplicação de um campo magnético. Trabalhos futuros pretendem utilizar o material adsorvente para a adsorção de ibuprofeno em soluções sintéticas.

PALAVRAS-CHAVE: Semente de maracujá. Resíduos agroindustriais. Fármaco.

ABSTRACT

Ibuprofen, commonly found in domestic effluents, raises concerns about the health of the population and the aquatic ecosystem. In this context, the importance of seeking an adsorbent material capable of its removal is emphasized, activated carbon stands out in the removal of this contaminant. Thus, the objective of this work was to synthesize magnetic activated carbon using yellow passion fruit seeds. They came from an industry producing juice pulp, and therefore an industrial agro residue. A chemical activation procedure with NaOH was used at the ratio of 3:1 (g of NaOH: g of coal) for the preparation of activated charcoal followed by a magnetization step of the samples with iron chloride at the ratio of 2:1 (g of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: g of activated carbon). The final material presented magnetic capacity and yields of 26.62% in the pyrolysis stage; 20.88% in the activation stage and 31.65% in the magnetization stage. The magnetic capacity of the samples allows the material to be easily separated from the solution by applying a magnetic field. Future studies intend to use the adsorbent material for the adsorption of ibuprofen in synthetic solutions.

KEYWORDS: Passion fruit seed. Agro-industrial waste. Drug.



INTRODUÇÃO

O composto Ácido (RS)-2-(4-isobutilfenil)-propanóico comercialmente conhecido como ibuprofeno é um dos anti-inflamatórios mais consumidos em todo o mundo por não necessitar de receita médica para aquisição, tornando-se um dos micros poluentes emergentes orgânicos (sendo descritos como substâncias com significativo potencial tóxico). O composto vem se destacando nos últimos anos, devido às elevadas quantidades encontradas nos corpos hídricos tais como efluentes de estações de tratamento de esgoto e águas superficiais, fato que enaltece a importância do estudo de sua remoção (GUERRA *et al.*, 2019).

A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso na efetiva remoção de corantes e fármacos. Este processo encontra grande aplicação industrial pois apresenta elevadas taxas de remoção. Além disso, em alguns casos possibilita a recuperação do adsorbato sem alterar sua identidade química por ser um método não destrutivo (FUNGARO *et al.*, 2009).

O processo da adsorção que utiliza carvão ativado é eficaz para a remoção de micro poluentes de águas residuárias, entretanto, seu alto custo promove a busca de alternativas por adsorventes mais baratos (NEVES *et al.*, 2015).

Os resíduos agrícolas são os mais comuns materiais brutos estudados para este fim, visto que eles são renováveis, usualmente acessíveis em larga quantidade e de custo inferior comparados a outros materiais para manufaturar uma diversidade de tipos de adsorventes (PINTO *et al.*, 2013).

Dentre esses resíduos, destaca-se a casca e as sementes de maracujá, visto que o Brasil é o maior produtor e consumidor mundial dessa fruta, com produção de 330 mil toneladas. Deste total, cerca de 95% da produção do Brasil é do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) que é utilizado principalmente no preparo de sucos (CEAGESP, 2009).

No processamento de suco de maracujá a casca e sementes correspondem a cerca de 70% do peso do fruto e muitas vezes são descartados. Dessa forma, agregar valor a estes resíduos é de interesse econômico e científico. Uma das alternativas para a transformação destes resíduos é utilizá-lo na produção de carvão ativado (LEITE *et al.*, 2019).

Entretanto, mesmo com essas aplicações favoráveis, o carvão ativado apresenta algumas restrições que limitam sua aplicabilidade, como a baixa densidade, que reflete na dificuldade de manipulação e recuperação durante a adsorção do adsorbato, além da dificuldade de homogeneização, quando misturadas aos sistemas contaminados, culminando em perda do poder de adsorção do poluente e da reciclagem das partículas (LEITE, 2016).

Restrições essas que podem ser minimizadas pela combinação deste material com compostos magnéticos, com objetivo de obter um sistema que responde ao estímulo de um campo magnético externo e, dessa maneira, podem ser manipulados e recuperados. Permitindo, desta forma, a remoção do adsorbente sem a necessidade de uma etapa de filtração ou decantação por gravidade (LEITE, 2016).

Assim, o objetivo principal deste trabalho é preparar carvão ativado magnético usando sementes de maracujá amarelo. Em trabalhos futuros o material adsorvente obtido será aplicado na adsorção de ibuprofeno presente em soluções sintéticas.

MATERIAIS E MÉTODOS

As sementes de maracujá foram fornecidas pela empresa Polpanorte (Indústria produtora de polpa de frutas), localizada na cidade de Japurá-PR. Essas sementes foram lavadas em água corrente, secas em estufa a 100 °C por 24 h, armazenadas em embalagens de polietileno e acondicionada em geladeira para futura utilização.

PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO: ETAPA DE PIRÓLISE

As amostras de sementes inteiras foram conduzidas em um reator de aço inoxidável com um volume de 180 cm³ e tampa removível com orifícios para entrada e saída de gases. E inserido em forno mufla, para a realização da etapa de pirólise com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ partindo da temperatura ambiente até atingir a temperatura de 500 °C a qual permanece constante por 2 h sob fluxo de nitrogênio (150 mL min⁻¹). Após a pirólise as amostras permaneceram no forno até atingir a temperatura ambiente, sendo posteriormente pesadas. O rendimento da etapa de pirólise foi calculado conforme a Eq. (1).

$$\text{Rendimento Pirólise}(\%) = \frac{mf_1}{mi_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Em que mf_1 representa a massa da amostra após a etapa de pirólise e mi_0 a massa inicial de sementes de maracujá.

PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO: ETAPA DE ATIVAÇÃO

Para a preparação do carvão ativado foi utilizada a metodologia de Schettino Jr. *et al.* (2004) com algumas modificações, sendo que o processo de aquecimento realizado em forno mufla Zezimag FHMP, em que as sementes pirolisadas foram impregnadas com hidróxido de sódio NaOH 1:3 (g carvão: g reagente) e umedecidas com água destilada, sob agitação mecânica durante 30 min, ao término, foram colocadas na estufa a 110 °C durante 12 h. Após este tempo a amostra impregnada foi inserida no reator de aço inoxidável e submetida à calcinação com gradiente de 10 °C min⁻¹ partindo da temperatura ambiente até atingir a temperatura de 500 °C a qual permanece constante por 2 h sob fluxo de nitrogênio (150 mL min⁻¹).

A massa calcinada foi lavada com ácido clorídrico HCl (0,1 M), e posteriormente lavado repetida vezes com água destilada até atingir um pH neutro, em seguida o material foi seco em estufa a 100 °C por 24 h.

O rendimento da etapa de ativação foi calculado conforme a Eq. (2).

$$\text{Rendimento Ativação}(\%) = \frac{mf_2}{mi_1} \cdot 100 \quad (2)$$

Em que mf_2 representa a massa da amostra após a etapa de ativação e mi_1 a massa inicial de amostra pirolisada e impregnada com NaOH adicionada ao reator.

PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO: ETAPA DE MAGNETIZAÇÃO

Para a preparação do carvão ativado magnético foi utilizada a metodologia proposta por Cazetta (2014) com algumas modificações, o carvão ativado foi impregnado com cloreto férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) na razão de 2:1 (g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$: g de carvão ativado) e submetido à agitação com 10 mL de água destilada por 2 h. Decorrido este tempo, a mistura foi levada à estufa onde foi mantida a 120 °C para evaporação da água. Posteriormente, a mistura sólida foi transferida para o reator de aço inoxidável e levada ao forno mufla e aquecido a 700 °C, sobre um fluxo de gás nitrogênio de 100 mL min^{-1} , e taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} por 1,5 h. Após o aquecimento a amostra permaneceu no forno até atingir a temperatura ambiente e posteriormente submetido ao processo de purificação com solução de HCL (0,1 mol L^{-1}) e água destilada na qual o sólido foi lavado várias vezes até que o líquido de lavagem alcançasse o valor de pH neutro. Em seguida, o carvão obtido foi seco em estufa a 100 °C por 24 h e armazenado para posterior caracterização e aplicação.

Com objetivo de preservar o carvão ativado magnético de possível oxidação das partículas de ferro contida em sua superfície, as amostras foram maceradas e liofilizadas com base no método de Terroni *et al.* (2020). As amostras foram umedecidas com água destilada e colocadas no congelador, após o congelamento foram transferidas ao liofilizador de bancada modelo SL- 404 da marca Solab a qual permaneceram por 24 h. Em seguida o carvão ativado magnético foi devidamente armazenado em frascos de plásticos e vedado com papel filme para evitar a exposição das amostras a umidade do ar até serem utilizados.

O rendimento da etapa de magnetização foi determinado segundo a Eq. (3).

$$\text{Rendimento Magnetização(\%)} = \frac{mf_3}{mi_2} \cdot 100 \quad (3)$$

Em que mf_3 representa a massa da amostra após a etapa de magnetização e mi_2 a massa inicial de amostra ativada e impregnada com $FeCl_3$ adicionada ao reator.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foi possível a síntese de carvão ativado magnético tendo como matéria prima as sementes de maracujá amarelo. O material obtido após as etapas de preparação apresentou formato granular, isto é, as sementes mantiveram uma estrutura rudimentar pirolisada.

Além disso, o processo de secagem das amostras por liofilização mostrou-se eficiente uma vez que não foram observados pontos de oxidação nas amostras. Segundo Freire (2020), o custo do produto na forma granular é moderadamente mais elevado do que na forma de pó, conquanto é de fácil manuseio, além da maior facilidade e economia de regeneração. Os materiais granulares ainda apresentam excelentes propriedades quando empregados em sistemas de fluxo contínuo, tais como em estações de tratamento de efluentes.

A capacidade magnética foi comprovada pela aproximação de um ímã que atraiu as partículas de carvão ativado magnético conforme ilustra a Figura 1.

Figura 1 – (a) imagem da primeira amostra de carvão ativado magnético sintetizada (b) imagem do carvão ativado magnético macerado e liofilizado.



Fonte: Autoria própria (2020).

O valor médio de rendimento para cada etapa do processo de síntese realizado para obtenção do material adsorvente encontra-se na Tabela 1

Tabela 1 – Resultado de Rendimento das etapas de preparação do material adsorvente

Etapas da síntese	Rendimento (%)
Pirólise	26,62
Ativação química	20,88
Magnetização	31,65

Fonte: Autoria própria (2020).

Leite *et al.*, (2019) obteve rendimentos de em média, 35% na etapa de pirólise e 56% na etapa de ativação, porém, em seu trabalho as sementes foram previamente desengorduradas a fim de obter a extração de seus lipídios, para assim, serem usadas na produção do carvão ativado.

De acordo com Rodrigues *et al.*, (2019), as sementes de maracujá possuem alto teor de oleosidade e uma alta predominância de ácido linoleico. Como este trabalho usa a semente de maracujá *in natura* como material precursor ao carvão ativado, o alto teor de oleosidade pode ter contribuído para os menores valores de rendimentos.

Para trabalhos futuros será realizada a caracterização das amostras. É importante conhecer características tais como superfície específica, ponto de carga zero, composição superficial, entre outras. Não obstante, testes exordiais indicam sua aplicabilidade na remoção de ibuprofeno presente em soluções sintéticas.

Diversos trabalhos relatam a remoção eficiente de ibuprofeno por amostras de carvão ativado proveniente de diferentes precursores (GUEDIDI *et al.*, 2013; LOVINO *et al.*, 2015; MESTRE *et al.*, 2007), no entanto, não foram ainda encontrados trabalhos que utilizam carvão ativado produzidos a partir de

sementes de maracujá para a adsorção de tal componente. Dessa maneira, é imprescindível para confirmação estudos empíricos da adsorção do fármaco.

CONCLUSÃO

Os carvões ativados foram sintetizados de forma eficiente e apresentaram capacidade magnética. Dessa forma, espera-se que o material adsorvente em estudo (carvão ativado de semente de maracujá magnetizado) revele uma capacidade significativa de adsorção do fármaco ibuprofeno igual ou superior aos carvões ativados comerciais. Pois, assim, a semente de maracujá proveniente de resíduo agro industrial poderia ser usada como material precursor de baixo custo. Além disso, a capacidade magnética dos adsorventes viabilizaria uma forma de separação por atração magnética que é mais fácil de se obter quando comparada aos processos de filtração convencionais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à empresa Polpanorte de Japurá-PR pelo fornecimento das sementes de maracujá e agradeço, também, as instituições de ensino superior Universidade Estadual de Maringá (UEM) e Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pela disponibilidade do espaço físico e dos equipamentos, além de fornecer materiais imprescindíveis para a realização do trabalho.

REFERÊNCIAS

CAZETTA, A. L. **Síntese e caracterização de carvões Ativados Magnéticos (CAMS) da casca do coco (cocos nucifera): Estudos de adsorção do corante amarelo crepúsculo**. Dissertação (Pós- Graduação em Química) – UEM. Maringá, 2014. Disponível em:

<http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/4719/2/ANDRE%20LUIZ%20CAZETTA.pdf>. Acesso em: 26 nov. 2019.

CEAGESP. **Brasil é o maior produtor mundial de maracujá**. notícias agropecuárias, canal rural, publicado em 19 fev. 2009. Disponível em: <https://www.canalrural.com.br/noticias/brasil-maior-produtor-mundial-maracuja-47917/>. Acesso em: 25 jul. 2020.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinza de carvão para remoção de azul de metileno em água**: Orbital, p. 49-63, 2009. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/2009/14902.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2020.

FREIRE, Q. G. **Tirando dúvidas sobre o carvão ativado na água da Cedade**. Diário do rio.com o jornal 100% carioca Rio de Janeiro- RJ, 2020. Disponível em: <https://diariodorio.com/tirando-duvidas-sobre-o-carvao-ativado-na-agua-da-cedade/#:~:text=A%20forma%20granular%20C3%A9%20levemente,em%20sistemas%20de%20fluxo%20cont%C3%ADnuo>. Acesso em: 28 ago. 2020.

GUEDIDI, H.; REINERT, L.; LÉVÊQUE, J.; SONEDA, Y.; BELLAKHAL, N.; DUCLAUX, L. **The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen.** Elsevier: carbon vol. 54, april 2013, p. 432-443. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.059>. Acesso em: 02 set. 2020.

GUERRA, A. C.S; ANDRADE, M. B; SANTOS, T. R. T; BERGAMASCO, R. **Estudo da adsorção de ibuprofeno em meio aquoso utilizando óxido de grafeno como adsorvente:** XI EPCC- encontro internacional de produção científica, 2019. Disponível em: <http://rdu.unicesumar.edu.br/handle/123456789/3351>. Acesso em: 02 set. 2020.

LEITE, F.S.A.; IMPOSSETTO, D.F.; SANCHES, L.F.; HIGUTI, V.; GOMES, M.C.S.; SUZUKI, R.M. **Reaproveitamento de semente de maracujá para a produção de carvão ativado com ativação química.** ENEMP Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Belém -PA, 2019. Disponível em: <https://proceedings.science/enemp-2019/papers/reaproveitamento-de-semente-de-maracuja-para-a-producao-de-carvao-ativado-com-ativacao-quimica>. Acesso em: 23 ago. 2020.

LEITE, M. A. F. O. **Elaboração de carvão magnético para remoção de bifenol em águas contaminadas.** Dissertação de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia. UnB-Universidade de Brasília, Brasília- DF, 2016. Disponível em: <https://repositorio.unb.br/handle/10482/2>. Acesso em: 26 ago. 2020.

LOVINO, P.; CANZANO, S. CAPASSO, S. ERTO, A.; MUSMARRA, D. **A modeling analysis for the assessment of ibuprofen adsorption mechanism onto activated carbons.** Elsevier: chemical engineering journal, vol.277, 1 October 2015, p. 360-367. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.097>. Acesso em: 02 ago. 2020.

MESTRE, A. S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J. M. F.; CARVALHO, A. P. **Activated carbons for the adsorption of ibuprofen.** Elsevier: Carbon, vol. 45, september 2007, p.1979-1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.06.005>. Acesso em: 02 ago. 2020.

NEVES, U. M.; SILVA, N. C.; REIS, A.S. **Produção de carvão ativado a partir de casca de arroz:** DESAFIOS: Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins -V.2, N° Especial, P.89-103, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/311917727_Producao_de_carvao_ativado_a_partir_de_casca_de_arroz. Acesso em: 25 jul. 2020.

PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L. S.; SARAIVA, A. C. F. **Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II):** ACTA Amazônica [online]. 2013 vol.43, n.1,

pp.73-80. ISSN 0044-5967 Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0044-59672013000100009>. Acesso em: 25 jul. 2020.

RODRIGUES, E. V.F; VILHENA, A. E. G.; PINHEIRO, D. R.; MARTELLI, M. C. **Análise do ponto de carga zero (PCZ) e curva cinética para teste de adsorção de carvão ativado, oriundo da semente de maracujá, em solução de azul de metileno.** Congresso Brasileiro de Engenharia Química em iniciação científica. COBEQ IC, Uberlândia- MG, 2019. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/anlise-do-ponto-de-carga-zero-pcz-e-curva-cintica-para-teste-de-adsoro-de-carvo-ativado-oriundo-da-semente-de-maracuj-em-soluo-de-azul-de-metileno-30984>. Acesso em: 26 Mar. 2020.

SCHETTINO JR, M. A. **Ativação do carvão de casca de arroz utilizando NaOH.** Dissertação (Mestrado em Física) – UFES. Vitória, p.32-44, 2004. Disponível em: <https://www.yumpu.com/pt/document/read/13041276/ativacao-quimica-do-carvao-de-casca-de-arroz-cce-ufes>. Acesso em: 23 out. 2019.

TERRONI, H.C.; DE JESUS, J. M.; ARTUZO, L. T.; VENTURA, L. V.; SANTOS, R. F.; DAMY-BENEDETTI, P. C. **Liofilização.** Revista científica UNILAGO P.271-284, 2013. Disponível em: <http://www.unilago.edu.br/revista/edicaoanterior/Sumario/2013/downloads/2013/LIOFILIZA%C3%87%C3%83O.pdf>. Acesso em: 26 Mar. 2020.