

ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE PARACETAMOL EM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO SUPORTADO EM CARVÃO ATIVADO

Taynara Gomes Carreira^{1*}, Marcelo Fernandes Vieira¹, Angélica Marquetotti Salcedo Vieira¹

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,
Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá – PR, Brasil.
(*pg406372@uem.br)

Resumo: Foi desenvolvido um adsorvente híbrido à base de óxido de grafeno reduzido suportado em carvão ativado e funcionalizado com nanopartículas de prata e cobre para a remoção de paracetamol em meio aquoso. O material apresentou elevada área específica e melhor desempenho no pH natural da solução. A cinética atingiu o equilíbrio em 8h, com capacidade de adsorção de 62,96 mg.g⁻¹ e melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, enquanto a difusão intrapartícula indicou múltiplas etapas do processo.

Palavras-chave: Adsorção; Óxido de grafeno reduzido; Carvão ativado; Paracetamol; Tratamento de água.

INTRODUÇÃO

A água é um recurso fundamental para a manutenção da vida, essencial tanto para a saúde humana quanto para a preservação dos ecossistemas, sendo indispensável ao consumo direto e amplamente utilizada em atividades agrícolas e industriais (Fraiha et al., 2024; Stephens et al., 2020). Apesar de ser um recurso abundante no planeta, apenas uma pequena fração está disponível ao ser humano e é considerada potável e adequada ao consumo, correspondendo a menos de 0,01% de toda água do planeta (Knorr & Augustin, 2023). Essa escassez de água potável tem sido apontada como um dos maiores desafios tecnológicos e ambientais da sociedade moderna, tornando-se uma das principais pautas ambientais globais,



agravada nas últimas décadas pela intensificação das atividades antrópicas, especialmente diante do crescimento populacional, do aumento das atividades industriais e urbanas, da expansão do uso de substâncias químicas sintéticas e do descarte inadequado de resíduos domésticos e efluentes industriais sem tratamento adequado, contribuindo para o aumento da contaminação dos corpos hídricos (Bagheri et al., 2021; Knorr & Augustin, 2023; Tunioli et al., 2023).

Nesse contexto, além dos poluentes tradicionalmente monitorados, o avanço dos equipamentos e das técnicas analíticas tornou possível a identificação de substâncias presentes em concentrações de traços (Ramírez-Malule et al., 2020; Rout et al., 2021). Entre essas substâncias, destacam-se os contaminantes emergentes (CEs), frequentemente detectados em corpos hídricos ao redor do mundo (Tunioli et al., 2023).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), os contaminantes emergentes são definidos como substâncias químicas recentemente identificadas, que ainda não possuem regulamentação específica e cujos efeitos adversos ainda não são completamente compreendidos (Rout et al., 2021). Uma das classes de CEs de maior relevância ambiental são os fármacos, que se destacam pelo amplo uso, elevada persistência, detecção recorrente em ambientes aquáticos e potencial risco ecológico, incluindo o desenvolvimento de resistência microbiana (Fraiha et al., 2024; Jurado-Davila et al., 2024).

Esses compostos foram desenvolvidos para serem persistentes, mantendo sua estrutura química por longos períodos, o que favorece sua entrada no meio ambiente por diferentes vias, destacando-se principalmente o descarte industrial, a excreção biológica e o descarte inadequado de medicamentos não utilizados (Ramírez-Malule et al., 2020). Como resultado, diferentes classes de produtos farmacêuticos têm sido detectadas no meio hídrico, destacando-se os antibióticos, analgésicos e antipiréticos (dos Santos et al., 2022; Lee et al., 2020).

Neste cenário, o paracetamol destaca-se como um dos fármacos mais amplamente utilizados no mundo devido às suas propriedades analgésicas e antipiréticas, sendo eficaz no alívio de dores e febres e, conseqüentemente é detectado com frequência

em efluentes e corpos d'água (Jurado-Davila et al., 2024; Lee et al., 2020). Também conhecido como acetaminofeno, esse composto apresenta alta solubilidade em água, aproximadamente 14 g.L^{-1} , e estima-se que cerca de 3 a 5% da dose administrada seja excretada na urina em sua forma inalterada (dos Santos et al., 2022; Lee et al., 2020).

Devido à sua frequente ocorrência em efluentes e corpos d'água, a remoção do paracetamol, assim como de outros CEs, representa um desafio significativo, uma vez que os sistemas convencionais de tratamento não são projetados para a remoção eficiente desses compostos, evidenciando a necessidade do desenvolvimento de novos materiais, bem como da aplicação de técnicas mais eficazes para a remoção de fármacos (Fraiha et al., 2024; Jurado-Davila et al., 2024). Para enfrentar esse problema, diversas tecnologias avançadas têm sido estudadas, dentre elas a adsorção, que tem se destacado como uma estratégia promissora para a remoção de micropoluentes, por combinar benefícios como simplicidade operacional, baixo custo, ausência de subprodutos tóxicos e elevada eficiência (Ferreira et al., 2023; Tunioli et al., 2023).

Dentre os adsorventes já disponíveis e amplamente estudados, destaca-se o carvão ativado (CA), um material de carbono amorfo que reúne diversas características de um adsorvente adequado, tais como elevada porosidade, presença de grupos funcionais na superfície, versatilidade de formas, além de possibilitar a combinação com outros materiais adsorventes (Brito et al., 2023; Ferreira et al., 2023). Entretanto, adsorventes convencionais apresentam limitações que podem ser superadas por estratégias de funcionalização, como por exemplo, a incorporação de nanopartículas de prata e cobre, visando à remoção de microrganismos, tais como bactérias, vírus e protozoários, do meio aquoso, função que o CA, isoladamente, não desempenha (Bagheri et al., 2021; Brito et al., 2023).

Outro nanomaterial de destaque na literatura científica atual é o grafeno, bem como seus derivados, como o óxido de grafeno (OG) e o óxido de grafeno reduzido (OGr) (Lee et al., 2020; Wernke et al., 2020). Diversos trabalhos têm investigado a sinergia entre CA, OG e OGr, destacando o crescente interesse em materiais híbridos à base de carbono, com o intuito de potencializar as interações adsorvente-adsorvato,



representando uma estratégia promissora para o tratamento de águas contaminadas (Brito et al., 2023; Januário et al., 2022; Wernke et al., 2020).

Diante desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver um material adsorvente híbrido à base de óxido de grafeno reduzido suportado em carvão ativado e funcionalizado com nanopartículas de prata e cobre, bem como caracterizar suas propriedades físicas por meio da análise de fisissorção de nitrogênio, avaliar a influência do pH da solução no processo adsorptivo e investigar a cinética de adsorção do paracetamol em meio aquoso por meio de ensaios em batelada.

MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Departamento de Engenharia Química, no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) da Universidade Estadual de Maringá.

A síntese do óxido de grafeno foi realizada utilizando o método de Hummers modificado, conforme a metodologia adaptada por Wernke et al. (2020). Para a obtenção do óxido de grafeno reduzido suportado em carvão ativado, o material precursor OG foi esfoliado com 50 mL de etilenoglicol por meio de ondas ultrassônicas. Posteriormente, adicionou-se o CA à suspensão, mantendo-se a proporção 1:1 (m/v), e o sistema foi tratado termicamente a 170 °C por 5 horas, promovendo a incorporação do OGr ao CA.

Para a obtenção do adsorvente final, nanopartículas de prata e cobre foram adicionadas a 5 g do material, seguindo a metodologia empregada por Arakawa et al. (2019), com adaptações. Para isso, utilizaram-se 25 mL de soluções aquosas de nitrato de prata e sulfato de cobre, ambas com concentração de 0,029 M e grau analítico (Labsynth Ltda., São Paulo, Brasil). Após a síntese, o material obtido foi empregado nos ensaios de adsorção em meio aquoso.

Para a preparação das soluções sintéticas, utilizou-se água destilada e paracetamol com pureza superior a 99%. Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada e em duplicata, em mesa agitadora da marca Tecnal (TE-4200), operando a 150 rpm e 25 °C. A quantificação do adsorvato na solução foi determinada por

espectrofotometria UV-Vis (HACH, DR 6000), no comprimento de onda de 242 nm. Os dados experimentais foram avaliados com base na capacidade de adsorção (Q_e), expressa em mg.g^{-1} , e no percentual de redução (%RD). A influência do pH da solução contaminante foi avaliada por meio de testes conduzidos no pH natural da solução (pH = 5,58, meio ácido), bem como em pH 7 (neutro) e em pH 10 (básico). Para a investigação da cinética adsorptiva, foram conduzidos ensaios em tempos de contato pré-estabelecidos ao longo de um período de até 24 h. Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fisissorção de nitrogênio é amplamente empregada para caracterizar adsorventes, pois permite avaliar propriedades texturais como área superficial específica, volume de poros e distribuição de tamanhos de poros. No contexto da remoção de fármacos de efluentes, essas propriedades são essenciais, uma vez que a eficiência do adsorvente está diretamente relacionada a elas. No material sinterizado, tais características foram mensuradas com base na isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio, conduzida a 77 K.

De acordo com o relatório técnico da IUPAC, a isoterma obtida é classificada como do tipo I(b) indicando predominância de microporos, com presença de mesoporos estreitos (Thommes et al., 2015). A aplicação do modelo BET resultou em uma área superficial específica de $678,16 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, com diâmetro médio dos poros de 2,05 nm, enquanto o método BJH, considerando a isoterma de dessorção, estimou diâmetro médio de 3,55 nm, confirmando a presença de mesoporos estreitos (Wu et al., 2025). Por fim, o volume total dos poros obtido por adsorção a $P/P_0 \approx 0,99$ foi de $0,35 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, onde 77% corresponde a microporos, conforme análise pelo método t-Plot.

Esses resultados indicam que o adsorvente sintetizado possui características texturais típicas de um adsorvente potencialmente eficiente, como elevada área superficial e distribuição de poros adequada. Dessa forma, o material foi aplicado em ensaios de adsorção em batelada visando à remoção de paracetamol em meio aquoso.

A avaliação do pH é essencial em estudos de adsorção, pois influencia diretamente a eficiência do processo e as interações entre o adsorvente e o adsorvato (Bagheri et al., 2021). A capacidade adsortiva em diferentes pHs foi determinada por meio de ensaios realizados com 10 mg de adsorvente em 30 mL de solução, com concentração inicial de 30 mg.L^{-1} , cujos resultados são apresentados na Figura 1. Observa-se que o pH natural da solução de paracetamol (5,58, levemente ácido), resultou na maior capacidade adsortiva ($65,92 \text{ mg.g}^{-1}$) e no maior percentual de redução (73,78%). Dessa forma, o estudo cinético subsequente foi conduzido sem alteração do pH, visando otimizar a eficiência do processo.

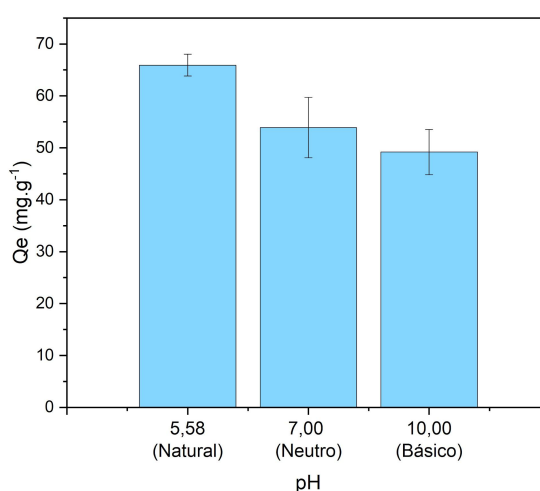


Figura 1. Influência do pH na capacidade de adsorção (Q_e).

A cinética de adsorção permite acompanhar a evolução do processo ao longo do tempo até o equilíbrio, fornecendo a partir da aplicação dos modelos cinéticos informações sobre os mecanismos envolvidos e sobre as interações entre o adsorvente e o adsorvato.

Como apresentado na Figura 2, o equilíbrio adsortivo foi atingido em aproximadamente 8 h. A partir desse tempo, observam-se variações mínimas na capacidade adsortiva, correspondentes a menos de 5% de diferença entre o valor observado em 8 h ($62,96 \text{ mg.g}^{-1}$) e os valores obtidos em tempos posteriores, quando comparados com a capacidade média no equilíbrio ($65,91 \text{ mg.g}^{-1}$).

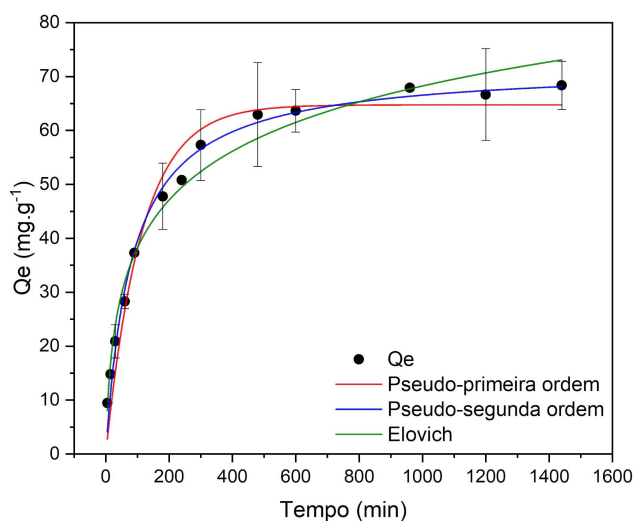


Figura 2. Estudo da cinética de adsorção do paracetamol, com ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

Para compreensão da taxa e do mecanismo de adsorção, foram avaliados os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich, os quais foram ajustados aos dados experimentais. Os parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros obtidos após ajuste dos dados experimentais aos modelos de PPO, PSO e Elovich.

Modelos	Parâmetros			
Pseudo-primeira ordem	R^2	χ^2	k_1	Q_e
$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t})$	0,960	19,858	0,009	64,766
Pseudo-segunda ordem	R^2	χ^2	k_2	Q_e
$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t}$	0,988	5,979	$1,69 \cdot 10^{-4}$	72,030
Elovich	R^2	χ^2	α	β
$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	0,978	10,925	2,210	0,075

De modo geral, obteve-se um bom ajuste para todos os modelos avaliados. Os modelos de PPO e Elovich apresentaram um bom ajuste nos tempos iniciais, com coeficientes de correlação (R^2) satisfatórios. No entanto, o modelo de PSO

apresentou o melhor ajuste ao longo de todo o intervalo de tempo, com R^2 mais elevado (0,988) e menor erro Qui-quadrado ($\chi^2 = 5,979$), além de apresentar Q_e (72,030 mg.g^{-1}) próximo ao obtido experimentalmente.

O modelo de PSO indica que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados no adsorvente e considera a hipótese de que o processo de adsorção ocorre por meio de fortes interações, geralmente associadas à formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato (Ho & McKay, 1999). Entretanto, a ocorrência de quimissorção não pode ser confirmada apenas com um bom ajuste do modelo de PSO, sendo necessário complementar com técnicas analíticas, como FTIR, bem como a avaliação dos parâmetros termodinâmicos, como as variações de entalpia e entropia, para a confirmação da natureza química ou física do processo (Bachmann et al., 2021; Tran et al., 2017).

Para determinar se a difusão na camada limite, a difusão intrapartícula ou ambas governam a adsorção, foi aplicado o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (1963) aos dados cinéticos do paracetamol. Conforme observado na Figura 3, a difusão intrapartícula não controla exclusivamente a adsorção, uma vez que, na zona I, observa-se que o coeficiente linear é diferente de zero ($C = 0,440$), indicando que o sistema apresenta múltiplas etapas, incluindo uma contribuição associada à resistência da camada limite (Al-Odayni et al., 2023; Januário et al., 2022). Na zona II, observa-se uma redução na constante de difusão, o que indica a diminuição da taxa de difusão até que o sistema atinja o equilíbrio na zona III, definida pela linha horizontal. Os parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo estão apresentados na Tabela 2.

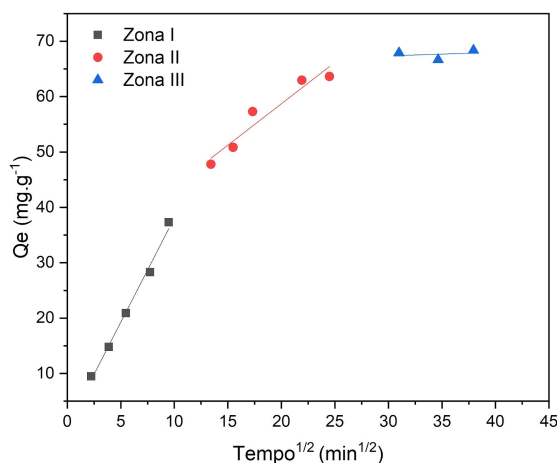




Figura 3. Estudo da cinética de adsorção do paracetamol com ajuste ao modelo de difusão intrapartícula.

Tabela 2. Parâmetros obtidos após ajuste dos dados experimentais ao modelo de difusão intrapartícula.

Zonas	R ²	K _{id}	C
Zona I	0,993	3,766	0,440
Zona II	0,928	1,496	28,793
Zona III	0,060	0,062	65,517

A avaliação das características texturais e do desempenho do adsorvente na remoção de paracetamol evidencia interações favoráveis entre o contaminante e a superfície funcionalizada, confirmando o potencial do material na remoção de contaminantes emergentes, especialmente o paracetamol. No entanto, estudos adicionais são necessários para aprofundar a compreensão do processo de adsorção, incluindo a análise das isotermas e a investigação da influência de parâmetros operacionais e das interações químicas envolvidas.

CONCLUSÃO

Conclui-se que o adsorvente produzido apresenta elevada área superficial específica e distribuição de poros favorável, características que contribuíram para sua eficiência adsorptiva. A adsorção ocorreu de forma mais eficiente no pH natural da solução (5,58), enquanto o estudo cinético revelou afinidade significativa em um período de tempo de 8h, atingindo o equilíbrio cinético. Entre os modelos cinéticos avaliados, o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, sugerindo que a adsorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados e envolve interações relativamente fortes entre o adsorvente e o adsorvato. Entretanto, mais estudos são necessários para confirmar a ocorrência de quimissorção. A aplicação do modelo de difusão intrapartícula (DIP) indicou a presença de múltiplas etapas, incluindo uma contribuição associada à resistência da camada limite. Esses resultados confirmam o potencial do material como adsorvente promissor para a remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso, especialmente fármacos como o paracetamol.



AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Ciências Científicas e Desenvolvimento Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Al-Odayni, A. B., Alsubaie, F. S., & Saeed, W. S. Nitrogen-Rich Polyaniline-Based Activated Carbon for Water Treatment: Adsorption Kinetics of Anionic Dye Methyl Orange. *Polymers*, 15(4), 2023.
- Arakawa, F. S., Shimabuku-Biadola, Q. L., de Lima Bazana, S., Silva, M. F., de Abreu Filho, B. A., & Bergamasco, R. Activated carbon impregnation with ag and cu composed nanoparticles for escherichia coli contaminated water treatment. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(9), 2408–2418, 2019.
- Bachmann, S. A. L., Calvete, T., & Féris, L. A. Caffeine removal from aqueous media by adsorption: An overview of adsorbents evolution and the kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Science of the Total Environment*, 767, 144229, 2021.
- Bagheri, A., Hoseinzadeh, H., Hayati, B., Mahmoodi, N. M., & Mehraeen, E. Post-synthetic functionalization of the metal-organic framework: Clean synthesis, pollutant removal, and antibacterial activity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104590, 2021.
- Brito, C. H. V., Gloria, D. C. S., Santos, E. B., Domingues, R. A., Valente, G. T., Vieira, N. C. S., & Gonçalves, M. Porous activated carbon/graphene oxide composite for efficient adsorption of pharmaceutical contaminants. *Chemical Engineering Research and Design*, 191, 387–400, 2023.
- dos Santos, D. F., Moreira, W. M., de Araújo, T. P., Bergamasco, R., Ostroski, I. C., & de Barros, M. A. S. D. Non-conventional processes applied for the removal of pharmaceuticals compounds in waters: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 167, 527–542, 2022.
- Ferreira, I. A., Carreira, T. G., Diório, A., Bergamasco, R., & Vieira, M. F. Occurrence and removal of pharmaceuticals from water using modified zeolites: a review. *Desalination and Water Treatment*, 302, 171–183, 2023.



- Fraiha, O., Hadoudi, N., Zaki, N., Salhi, A., Amhamdi, H., Akichouh, E. H., Mourabit, F., & Ahari, M. Comprehensive review on the adsorption of pharmaceutical products from wastewater by clay materials. *Desalination and Water Treatment*, 317, 100114, 2024.
- Ho, Y. S., & McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465, 1999.
- Januário, E. F. D., Fachina, Y. J., Wernke, G., Demiti, G. M. M., Beltran, L. B., Bergamasco, R., & Vieira, A. M. S. Application of activated carbon functionalized with graphene oxide for efficient removal of COVID-19 treatment-related pharmaceuticals from water. *Chemosphere*, 289, 133213, 2022.
- Jurado-Davila, V., Silveira, F. S., Costa, L. R. de C., Nunes, K. G. P., & Féris, L. A. Paracetamol and Atenolol mitigation by Fenton and adsorption in-simultaneous process – Adsorbent regeneration and QSAR eco-toxicity prediction. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 22, 100972, 2024.
- Knorr, D., & Augustin, M. A. Vanishing Water: Rescuing the Neglected Food Resource. *Food Engineering Reviews* 2023 15:4, 15(4), 609–624, 2023.
- Lee, W. J., Goh, P. S., Lau, W. J., & Ismail, A. F. (2020). Removal of Pharmaceutical Contaminants from Aqueous Medium: A State-of-the-Art Review Based on Paracetamol. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 45, 7109–7135, 2020.
- Ramírez-Malule, H., Quiñones-Murillo, D. H., & Manotas-Duque, D. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. *Emerging Contaminants*, 6, 179–193, 2020.
- Rout, P. R., Zhang, T. C., Bhunia, P., & Surampalli, R. Y. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. *Science of The Total Environment*, 753, 141990, 2021.
- Stephens, G. L., Slingo, J. M., Rignot, E., Reager, J. T., Hakuba, M. Z., Durack, P. J., Worden, J., & Rocca, R. (2020). Earth's water reservoirs in a changing climate. *Proceedings of the Royal Society*, 476, 20190458, 2020.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to



- the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 87(9–10), 1051–1069, 2015.
- Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. Water Research, 120, 88–116, 2017.
- Tunioli, F., Khaliha, S., Mantovani, S., Bianchi, A., Kovtun, A., Xia, Z., Bafqi, M. S. S., Okan, B. S., Marforio, T. D., Calvaresi, M., Palermo, V., Navacchia, M. L., & Melucci, M. Adsorption of emerging contaminants by graphene related materials and their alginate composite hydrogels. Journal of Environmental Chemical Engineering, 11(2), 109566, 2023.
- Weber JR, W. J., & Morris, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of Sanitary Engineering Division ASCE, 89, 31–60, 1963.
- Wernke, G., Shimabuku-Biadola, Q. L., dos Santos, T. R. T., Silva, M. F., Fagundes-Klen, M. R., & Bergamasco, R. Adsorption of cephalexin in aqueous media by graphene oxide: kinetics, isotherm, and thermodynamics. Environmental Science and Pollution Research, 27(5), 4725–4736, 2020.
- Wu, Y., Pei, K., Zhou, J., Xiong, J., Liu, Y., Li, P., Li, F., Wang, J., Liu, X., Deng, M., & Wu, C. Coconut shell activated carbon engineered for triphasic adsorption and multimechanistic removal of emerging contaminant F-53B. Scientific Reports, 15(1), 26141, 2025