



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

REMOÇÃO DE MEDICAMENTO ANTINEOPLÁSICO EM MEIO AQUOSO POR
MATERIAIS ADSORVENTES PROVENIENTES DO BABAÇU (*Orbignya sp.*)

Josany Saibrosa da Silva
Prof. Dr. Lívio César Cunha Nunes

Teresina - Piauí
2016

JOSANY SAIBROSA DA SILVA

**REMOÇÃO DE MEDICAMENTO ANTINEOPLÁSICO EM MEIO AQUOSO POR
MATERIAIS ADSORVENTES PROVENIENTES DO BABAÇU (*Orbignya sp.*)**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

ORIENTADOR: PROF. DR. LÍVIO CÉSAR CUNHA NUNES

Teresina-Piauí

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Serviço de Processamento Técnico

S586r Silva, Josany Saibrosa.
Remoção de medicamento antineoplásico aquoso por materiais adsorventes provenientes do babaçu (ORBIGNYA SP.) / Josany Saibrosa Silva – 2016.
93 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) –
Universidade Federal do Piauí, 2016.
“Orientador Prof. Dr. Lívio Cesar Cunha Nunes.”

1. Adsorção. 2. Medicamentos Antineoplásicos. 3. Babaçu. 4.
Meio Ambiente. I. Título.

CDD 615.1

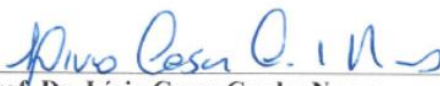
JOSANY SAIBROSA DA SILVA

**“REMOÇÃO DE MEDICAMENTO ANTINEOPLÁSICO EM MEIO AQUOSO
POR MATERIAIS ADSORVENTES PROVENIENTES DO BABAÇU
(ORBIGNYA SP.)”**

Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovada em: 21/07/2016

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Lívio Cesar Cunha Nunes
Universidade Federal do Piauí
Orientador



Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho
Universidade Federal do Piauí
Examinador Interno



Prof. Dr. Cesar Antonio Viseras Iborra
Universidade de Granda/Espanha
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, mãe, irmãs, sobrinhos e cunhados pelo amor e pela motivação. E, em especial ao meu Pai, José Zuquinha da Silva (In memorian), que além disso tudo, me ensinou a sempre sonhar alto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos coordenadores e à equipe (professores, técnicos e alunos) dos laboratórios: Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV), Laboratório de Física dos Materiais (Fismat) e Laboratório de Inovação Tecnológica e Empreendedorismo (LITE), pela estrutura e análises concedidas. Em especial, aos alunos de Iniciação Científica, Matheus e Francisco, aos alunos de doutorado, Roosevelt e Marcos, e ao professor Dr. Edson pelos ensinamentos e vivência no dia-a-dia laboratorial, no LIMAV; À mestranda Ariane e à pós-doutoranda Anupama, por toda a colaboração e dedicação ao nosso trabalho, no FISMAT; À aluna de Iniciação Científica deste projeto, Mirian, pela ajuda em todas as etapas do trabalho; À todos orientandos do prof. Dr. Lívio César, que de alguma forma me auxiliaram nas resoluções de dúvidas diárias, em especial ao Handerson, no LITE; Ao farmacêutico Aronai e ao Hospital Universitário do Ceará, pela concessão das amostras de medicamento antineoplásico utilizadas nos experimentos; À todos professores do Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) pelo engrandecimento intelectual; Ao Kelson do PPGCM por sempre solucionar todas as dúvidas e resolver os problemas relacionados à pós-graduação; À turma de mestrado com entrada em 2014.2 do PPGCM, em especial à Ariane, Joyce, Fenando e Thálita pela aprendizagem em equipe e às reuniões sociais de pesquisa; E ao orientador, prof. Dr. Lívio César, pela orientação, atenção e motivação tanto no projeto de pesquisa quanto na vida acadêmica.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
REFERÊNCIAS	16
2 CAPÍTULO 1 - SUBPRODUTOS DO BABAÇU (<i>ORBIGNYA SP</i>) COMO NOVOS MATERIAIS PARA ADSORÇÃO DE MOLÉCULAS QUÍMICAS: UMA REVISÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA.....	20
2.1 INTRODUÇÃO	24
2.2 METODOLOGIA DE PESQUISA.....	26
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
2.3.1 O processo de adsorção.....	31
2.3.2 Babaçu como adsorvente	32
2.3.3 Mesocarpo	35
2.3.4 Epicarpo	36
2.3.5 Carvão ativado de babaçu	38
2.3.6 Outros subprodutos	41
2.4 CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIAS	42
3 CAPÍTULO 2: REMOÇÃO DE UMA DROGA ANTINEOPLÁSICA EM MEIO AQUOSO POR MATERIAIS ADSORVENTES DERIVADOS DE BABAÇU (<i>ORBIGNYA SP.</i>).....	49
3.1 INTRODUÇÃO	53
3.2 PARTE EXPERIMENTAL	55
3.2.1 Materiais	55
3.2.2 Caracterizações.....	55
3.2.3 Quantificação do metotrexato	57
3.2.4 Investigação da adsorção do metotrexato com os bioadsorventes.....	57
3.2.4.1 Ponto de carga zero	57
3.2.4.2 Adsorção em 24h.....	58
3.2.4.3 Influência do pH.....	59
3.2.4.3.1 Estabilidade da superfície do epicarpo de babaçu em solução ácida.....	59
3.2.4.4 Influência do tempo.....	59

3.2.4.5	Isotermas de adsorção.....	61
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
3.3.1	Caracterizações.....	64
3.3.2	Investigação da adsorção do metotrexato com os bioadsorventes.....	70
3.3.2.1	Ponto de carga zero (pHcz)	71
3.3.2.2	Quantificação de metotrexato.....	72
3.3.2.3	Adsorção de 24h.....	76
3.3.2.4	Influência do pH na adsorção de metotrexato em epicarpo	77
3.3.2.5	Influência do tempo na adsorção de metotrexato em epicarpo	79
3.3.2.6	Isotermas de adsorção de metotrexato em epicarpo	80
3.4	CONCLUSÃO	84
	REFERÊNCIAS	85
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Componentes do coco babaçu (<i>Orbignya</i> sp.).	25
Figura 2- Representação do processo de adsorção.	32
Figura 3- Representação esquemática de uma fibra lignocelulósica.	33
Figura 4- Substâncias adsorvidos em subprodutos do babaçu.	34
Figura 5- Porcentagem de utilização dos constituintes do coco babaçu nos estudos de descontaminação do meio ambiente.	35
Figura 6. Fórmula estrutural do Metotrexato.	54
Figura 7. FTIR por ATR do Endocarpo (a), Mesocarpo (b) e Epicarpo (c).	65
Figura 8. DRX do endocarpo (a), mesocarpo (b) e epicarpo (c).	67
Figura 9. Imagens de MEV do endocarpo (1A, 10 μm , e 1B, 5 μm), mesocarpo (2A, 5 μm , e 2B, 2 μm) e epicarpo (3A, 5 μm , e 3B, 2 μm).	68
Figura 10. Ponto de carga zero do endocarpo (a), mesocarpo (b) e epicarpo (c).	71
Figura 11. Curva de calibração do metotrexato em solução aquosa.	73
Figura 12. Especificidade do método para o comprimento de onda 302 nm em diferentes concentrações de metotrexato.	73
Figura 13. Especificidade do método para o comprimento de onda 302 nm em diferentes valores de pH da solução.	74
Figura 14- Protonação/desprotonação da molécula de MTX em diferentes valores de pH.	75
Figura 15- Ponto isoelétrico do MTX.	76
Figura 16. Varredura de pH na adsorção de metotrexato	78
Figura 17. FTIR antes (a) e após (b) teste de estabilidade com ácido (HCl a 0,1 mol/L).	78
Figura 18. Cinética de adsorção de metotrexato em epicarpo por 6h.	79
Figura 19- Isotermas de adsorção de MTX em epicarpo.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Palavras-chaves utilizadas na pesquisa de artigos.....	27
Tabela 2- Estudos que utilizam o babaçu como material adsorvente para remoção de contaminantes no meio ambiente.	28
Tabela 3- Palavras-chaves utilizadas na pesquisa de patentes.	30
Tabela 4. Análise da superfície dos subprodutos de babaçu e tamanho médio de partícula. ...	69
Tabela 5. Quantidade adsorvida (q_e) de metotrexato nos subprodutos de babaçu	77
Tabela 6. Modelos cinéticos da adsorção de MTX em epicarpo.....	80
Tabela 7. Parâmetros obtidos com os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin- Radushkevich para adsorção de MTX em epicarpo, nas temperaturas de 298, 308 e 318 K, pH 3 e tempo de saturação de 45 min.....	82
Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos para adsorção de MTX em epicarpo.....	84

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

μm - micrômetro

ATR - Acessório de reflectância total atenuada

BET - Brunauer, Emmett e Teller

BJH - Barrett-Joyner-Halenda Method

C_e - Concentração de equilíbrio

DRX - Difrações de raios-X

Eq. - Equação

FTIR - Infravermelho com transformada de Fourier

IFA - Insumos farmacêuticos ativos

K - Kelvin

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MTX - Metotrexato

pH - Potencial hidrogeniônico

pH_{pcz} - Ponto de carga zero

q_e - quantidade adsorvida

TMP - Tamanho médio de partícula

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional aliado à expansão das atividades industriais e ao desenvolvimento de novas tecnologias e de novos tratamentos de saúde têm aumentado cada vez mais a poluição no meio ambiente. Além dos problemas clássicos associados à contaminação por poluentes prioritários, tais como plástico, metal, dentre outros, novas preocupações têm surgido em função da contaminação envolvendo micropoluentes considerados emergentes (Durigan et al. 2012). Neste caso, os poluentes emergentes referem-se a qualquer composto químico, que não são usualmente monitorados ou que ainda não possuem legislação regulatória correspondente, mas que apresentam risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente, como exemplo, os insumos farmacêuticos ativos (IFAs), presentes nos medicamentos, cosméticos e dermocosméticos (Kümmerer 2010, Silva & Collins 2011).

O impacto das doenças não transmissíveis, especialmente em países em desenvolvimento, já corresponde a 80% do impacto global. O câncer, por exemplo, já representa a primeira causa de morte nos países desenvolvidos (Casado 2012). A estimativa é que em 2030, a carga global será de 21,4 milhões de casos novos de câncer (GLOBOCAN 2015). Com a maior incidência de câncer, aumente-se também o uso de quimioterapia como tratamento, pois constitui uma das modalidades de maior escolha para produzir cura, controle e palição da doença (Almeida et al. 2005).

A quimioterapia envolve o uso de substâncias citotóxicas que, em geral, são bem tolerados pelos pacientes com o auxílio de outros fármacos, como os antieméticos (Sawada et al. 2009). Porém os medicamentos antineoplásicos também são fármacos com características de carcinogenicidade, teratogenicidade, mutagenicidade e toxicidade para órgãos e tecidos. Portanto, oferecem risco ocupacional, tanto em relação a sua manipulação, limpeza e desinfecção das áreas e equipamentos usados para tal, quanto no seu recebimento, transporte,

armazenamento, administração do produto acabado e gerenciamento dos resíduos gerados na sua manipulação, administração e em possíveis acidentes (Rizalar et al. 2012).

Além disso os medicamentos antineoplásicos são muitas vezes liberados ao meio ambiente de forma completa (sem metabolização) e podem criar um grande prejuízo para os ambientes aquáticos. Na literatura, compostos ativos farmacêuticos são agora reconhecidos como micropoluentes. Embora as concentrações ambientais medidas desses compostos sejam baixas, os antineoplásicos são de particular preocupação devido aos seus efeitos tóxicos mesmo em baixas concentrações em águas residuais (Lin et al. 2014, Lutterbeck et al. 2015, Negreira et al. 2014).

O impacto ambiental dos quimioterápicos já foi observado em diversos marcadores importantes no ambiente aquático como algas, crustáceos e bactérias (Parrella et al. 2014, Zounkova et al. 2010). Embora estes estudos demonstrem que são necessárias altas concentrações destes medicamentos para o efeito tóxico, alguns fármacos são consumidos em grande escala, aumentando significativamente o seu despejo nos efluentes, corroborando a tese de que é importante um constante monitoramento destes medicamentos em efluentes hospitalares (Zounkova et al. 2007). A natureza farmacológica dos antineoplásicos faz com que, mesmo quando os efluentes hospitalares contendo estes medicamentos sejam tratados, ainda sejam encontrados traços destes fármacos em baixas concentrações, demonstrando a importância do desenvolvimento de mais estudos que busquem por alternativas de tratamento que reduzam o impacto destes medicamentos no meio ambiente e nos seres vivos (Kummerer et al. 1996).

A remoção dos produtos farmacêuticos muitas vezes é incompleta e ineficiente por tratamento de águas residuais convencionais. Isto é, embora as instalações de incineração ou tratamentos químicos sejam recomendadas, uma alta energia durante a incineração e um cuidadoso controle de qualidade durante o tratamento químico são necessários e mesmo assim

podem não ser eficazes (Hirose et al. 2005). Por isso busca-se um sistema simples, de baixo custo e eficaz para a completa eliminação das drogas citotóxicas. Processos oxidativos, eletrólise e adsorção, são métodos já evidenciados na literatura para fim de remoção ou inativação dessa classe de medicamentos com redução de custo (Barek et al. 1998).

Processos oxidativos avançados são bastante utilizados para remover poluentes e baseiam-se principalmente sobre a geração de radicais hidroxilo (OH^\cdot) que atacam agressivamente e quase não seletivamente compostos inorgânicos e orgânicos, incluindo uma variedade de xenobióticos e micropoluentes, representando uma alternativa interessante, uma vez que podem ser empregados em associação com tratamentos biológicos para águas residuais (Lutterbeck et al. 2015). No entanto, esta técnica pode formar outros tipos de compostos (os metabólitos de degradação), que também podem ser considerados contaminantes do meio ambiente (Kümmerer 2010).

A eletrólise, outro método utilizado para degradar moléculas, é um tipo de oxidação que usa oxidantes tais como hipoclorito gerado a partir da oxidação anódica em solução de NaCl (Hirose et al. 2005). Há um estudo que garante a degradação de antineoplásicos a partir de urina contaminada, mas não é garantido a degradação em outros fluidos ou em águas residuais, diminuindo, assim, a efetividade do método (Kobayashi et al. 2012).

Enquanto isso, a adsorção é uma técnica bastante simples que utiliza um substrato sólido para adsorver em sua superfície moléculas em suspensão (gases ou líquidos). Além de conseguir separar os contaminantes do meio ambiente possui a vantagem de ocorrer o processo de dessorção, com o qual consegue-se o reaproveitamento dos compostos adsorvidos (Wang et al. 2012). É um método bastante usado para remover corantes e contaminantes químicos em geral, mas há ainda pouco estudo para remoção de medicamentos (Vedenyapina & Vedenyapin 2015).

Na literatura apenas dois estudos evidenciaram o estudo de adsorção para remoção de medicamentos antineoplásicos, nos quais utilizaram sílica e um polímero sintético como adsorverntes (Komendova-Vlasankova 2001, Odraska et al. 2013), ou seja, precisa-se de mais informações a respeito desse ensaio para eliminação de medicamentos antineoplásicos. No entanto, a adsorção tem se tornado um método em bastante evidência para descontaminação de outras classes de medicamentos do meio ambiente. Fármacos como diclofenaco (Pereira et al. 2014), amitriptilina (Bezerra et al. 2016), dexametasona (Fakhri 2015), estradiol (Zaib et al. 2012), em solução aquosa, já foram removidos pelo método de adsorção com a finalidade de diminuir a contaminação desses compostos no ecossistema.

A utilização de bioadsorventes, isto é, materiais adsorventes de origem natural, para o tratamento de efluentes contaminados com fármacos, quando comparado aos demais métodos de descontaminação, apresenta-se como uma proposta promissora, eficiente, economicamente viável e ecologicamente sustentável. A grande disponibilidade e o baixo custo dos resíduos agrícolas e industriais têm despertado interesses quanto ao seu melhor aproveitamento, podendo dessa forma serem utilizados para a adsorção de fármacos contaminantes (Albertini et al. 2007, Pereira et al. 2014).

Com base no exposto, utilizou-se bioadsorventes derivados de babaçu (*Orbignya sp.*) (resíduo agrícola), tais como endocarpo, mesocarpo e epicarpo de babaçu para remoção de um medicamento antineoplásico em meio aquoso.

REFERÊNCIAS

Albertini S, Do Carmo LF, Prado Filho LGd (2007): Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. *Ciênc. Tecnol. Aliment* 27, 113-118

Almeida VLd, Leitão A, Reina LdCB, Montanari CA, Donnici CL, Lopes MTP (2005): Cancer and cell-cycle specific anti-neoplastic agents and non-cell cycle specific that interact with DNA: An Introduction (in Portuguese). *Química Nova* 28, 118-129

Barek J, Cvacka J, Zima J, De Meo M, Laget M, Michelon J, Castegnaro M (1998): Chemical degradation of wastes of antineoplastic agents amsacrine, azathioprine, asparaginase and thiotepa. *Annals of Occupational Hygiene* 42, 259-266

Bezerra RDS, Morais AIS, Osajima JA, Nunes LCC, Filho ECS (2016): Development of new phosphated cellulose for application as an efficient biomaterial for the incorporation/release of amitriptyline. *International Journal of Biological Macromolecules*

Casado L (2012): Quarterly newsletter of the National Cancer Institute José Alencar Gomes da Silva (INCA) (in Portuguese). In: Ministry of Health B (Hrsg.), *Virtual Health Library - BVS*

Durigan MAB, Vaz SR, ZAMORA P (2012): Degradação de poluentes emergentes por processos fenton e foto-fenton. *Química Nova* 35, 1381-1387

Fakhri A (2015): Utilization of tungsten trioxide nanoparticles and nickel oxide pillared montmorillonite nanocomposites for the adsorption of the drug dexamethasone from aqueous solutions. *RSC Advances* 5, 22199-22208

GLOBOCAN (2015): Estimated age-standardised incidence and mortality rates. In: World Health Organization W (Hrsg.), *International Agency for Research on Cancer*

Hirose J, Kondo F, Nakano T, Kobayashi T, Hiro N, Ando Y, Takenaka H, Sano K (2005): Inactivation of antineoplastics in clinical wastewater by electrolysis. *Chemosphere* 60, 1018-1024

Kobayashi T, Hirose J, Sano K, Kato R, Ijiri Y, Takiuchi H, Tanaka K, Goto E, Tamai H, Nakano T (2012): Application of electrolysis for detoxification of an antineoplastic in urine. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 78, 123-127

Komendova-Vlasankova R (2001): Determination of trace amounts of platinum group metals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, after separation and preconcentration, in environmental samples. *Chemicke Listy* 95, 805-806

Kummerer K, StegerHartmann T, Baranyai A, Burhaus I (1996): Examination of the biodegradation of the antineoplastics cyclophosphamide and ifosfamide with the closed bottle test (OECD 301 D). *Zentralblatt Fur Hygiene Und Umweltmedizin* 198, 215-225

Kümmerer K (2010): Pharmaceuticals in the Environment. *Annual Review of Environment and Resources* 35, 57-75

Lin AYC, Lin YC, Lee WN (2014): Prevalence and sunlight photolysis of controlled and chemotherapeutic drugs in aqueous environments. *Environmental Pollution* 187, 170-181

Lutterbeck CA, Machado EL, Kammerer K (2015): Photodegradation of the antineoplastic cyclophosphamide: A comparative study of the efficiencies of UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ and UV/TiO₂ processes. *Chemosphere* 120, 538-546

Negreira N, de Aida ML, Barcelo D (2014): Cytostatic drugs and metabolites in municipal and hospital wastewaters in Spain: Filtration, occurrence, and environmental risk. *Science of the Total Environment* 497, 68-77

- Odraska P, Dolezalova L, Kuta J, Oravec M, Piler P, Blaha L (2013): Evaluation of the Efficacy of Additional Measures Introduced for the Protection of Healthcare Personnel Handling Antineoplastic Drugs. *Annals of Occupational Hygiene* 57, 240-250
- Parrella A, Lavorgna M, Criscuolo E, Russo C, Fiumano V, Isidori M (2014): Acute and chronic toxicity of six anticancer drugs on rotifers and crustaceans. *Chemosphere* 115, 59-66
- Pereira KAA, Osório LR, Silva MP, Sousa KS, Silva Filho ECd (2014): Chemical modification of chitosan in the absence of solvent for diclofenac sodium removal: pH and kinetics studies. *Materials Research* 17, 141-145
- Rizalar S, Tural E, Altay B (2012): Nurses' protective measures during chemotherapy preparation and administration in Turkey. *International Journal of Nursing Practice* 18, 91-98
- Sawada NO, Nicolussi AC, Okino L, Cardozo FMC, Zago MMF (2009): Avaliação da qualidade de vida de pacientes com câncer submetidos à quimioterapia. *Revista da Escola de Enfermagem da USP* 43, 581-587
- Silva CGd, Collins CH (2011): Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Química Nova* 34, 665-676
- Vedenyapina MD, Vedenyapin AA (2015): Dynamic adsorption of drug preparations from aqueous solutions on thermally expanded graphite. *Solid Fuel Chemistry* 49, 41-44
- Wang YX, Yang ST, Wang YL, Liu YF, Wang HF (2012): Adsorption and desorption of doxorubicin on oxidized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 97, 62-69
- Zaib Q, Khan IA, Saleh NB, Flora JRV, Park Y-G, Yoon Y (2012): Removal of Bisphenol A and 17 β -Estradiol by Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solution: Adsorption and Molecular Modeling. *Water, Air, & Soil Pollution* 223, 3281-3293

Zoukova R, Odraska P, Dolezalova L, Hilscherova K, Marsalek B, Blaha L (2007): Ecotoxicity and genotoxicity assessment of cytostatic pharmaceuticals. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26, 2208-2214

Zoukova R, Kovalova L, Blaha L, Dott W (2010): Ecotoxicity and genotoxicity assessment of cytotoxic antineoplastic drugs and their metabolites. *Chemosphere* 81, 253-260

**2 CAPÍTULO 1 - SUBPRODUTOS DO BABAÇU (*ORBIGNYA SP*) COMO NOVOS
MATERIAIS PARA ADSORÇÃO DE MOLÉCULAS QUÍMICAS: UMA REVISÃO
CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA**

**SUBPRODUTOS DO BABAÇU (ORBIGNYA SP) COMO NOVOS MATERIAIS
PARA ADSORÇÃO DE MOLÉCULAS QUÍMICAS: UMA REVISÃO CIENTÍFICA E
TECNOLÓGICA**

Josany Saibrosa da Silva¹, Lívio César Cunha Nunes¹

*¹Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Laboratório Interdisciplinar de
Materiais Avançados – LIMAV, Centro de Ciências da Natureza-CCN, Universidade Federal
do Piauí-UFPI, Teresina-PI, CEP 64049-550*

RESUMO

O babaçu (*Orbignya sp*) é um vegetal disponível em larga escala no norte-nordeste do Brasil, representado principalmente pelo seu fruto, o coco babaçu, que é constituído pelo endocarpo, mesocarpo e epicarpo. Esses subprodutos do babaçu são constituídos por fibras lignocelulósicas (polímeros naturais) e vem despontado como bons materiais adsorventes, isto é, capazes de adsorver moléculas em sua superfície. Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo prospectivo tecnológico e científico do uso de subprodutos do babaçu (endocarpo, mesocarpo, epicarpo e carvão ativado) como materiais adsorventes de moléculas. O estudo foi realizado entre julho de 2015 a janeiro de 2016 com base nos pedidos de patentes e de artigos científicos publicados. As bases de dados utilizadas foram: Instituto Nacional de Propriedade Industrial do Brasil, *World Intellectual Property Organization*, *European Patent Office*, *United States Patent and Trademark Office* e Patentes públicas da América latina e Espanha, para busca de patentes; e *Pubmed*, *Scopus*, *Web of Science* e *Scientific Electronic Library Online*, para os artigos. Foram sistematizados uma patente e doze artigos científicos sobre o tema como resultados. Dentre os quais o mesocarpo, epicarpo (naturais e modificados) e o carvão ativado do babaçu foram substratos de adsorção bastante eficientes. Evidenciando a eficiência dos subprodutos de babaçu como materiais adsorventes de baixo custo, sendo, assim, um material natural de qualidade e fácil acesso.

Palavras-Chaves: Adsorção, Babaçu, Descontaminação, Meio ambiente.

ABSTRACT

The babassu (*Orbignya* sp) is a plant widely available in the north-northeastern Brazil, mainly represented by its fruit, babassu coconut, which is composed of the cored, mesocarp and epicarp. These byproducts are babassu consisting of lignocellulosic fibers (natural polymer) and has emerged as good adsorbent materials, that is, capable of adsorbing chemical molecules on their surface. Therefore, this study aimed to carry out a scientific and technological prospective study of the use of babassu by-products (endocarp, mesocarp, exocarp and activated carbon) as adsorptive materials of molecules. The study was conducted from July 2015 to January 2016 based on patent applications and scientific articles published. The databases used were: National Institute of Industrial Property of Brazil, World Intellectual Property Organization, European Patent Office, United States Patent and Trademark Office and Public Patent Latin America and Spain for patent search; and Pubmed, Scopus, Web of Science and Scientific Electronic Library Online, for the articles. They were systematized a patent and twelve scientific papers on the topic as a result. Among which the mesocarp, exocarp (natural and modified) and the activated carbon adsorption of babassu were substrates quite efficient. Demonstrating the effectiveness of byproducts such as babassu adsorbent materials of low cost, and thus, a natural material quality and easy.

Key-words: Adsorption, babassu, Decontamination, Environment.

2.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico e industrial trouxeram consigo uma série de benefícios à população, mas também trouxeram consequências à sociedade e ao meio ambiente. A contaminação de solos e águas após o *boom* da industrialização aumentou consideravelmente, causando desequilíbrio ecológico cada vez mais perceptíveis em ecossistemas naturais. E acarretando na geração de diversos problemas ambientais, sociais e de saúde. Sendo as indústrias químicas uma das maiores responsáveis por este processo de contaminação (Carvalho & Orsine 2011, Fernandes Neto & Ferreira 2007, Kieling-Rubio et al. 2015, Leal 2008).

As técnicas de adsorção são amplamente usadas para remover certas classes de poluentes das águas, especialmente aqueles que não são facilmente biodegradáveis ou possuem moléculas químicas muito pequenas (Ahmaruzzaman 2008). Numerosos estudos têm sido desenvolvidos a fim de investigar a utilização de adsorventes alternativos, sejam materiais orgânicos ou inorgânicos. Estes materiais alternativos estão disponíveis em grandes quantidades na natureza, tais como os materiais naturais de origem mineral, vegetal ou animal (Ahmaruzzaman 2008, Alfredo et al. 2015, Crine 2006, Ferrero 2010).

Dentre os materiais vegetais, podemos destacar em sua constituição as fibras lignocelulósicas, isto é, fibras formadas pela união de polímeros naturais (celulose, hemicelulose e lignina). A elevada disponibilidade dessas fibras, somada à necessidade de uma fonte renovável para a produção de polímeros, abre uma grande oportunidade para avanços tecnológicos que agreguem valor aos produtos da agroindústria e, ao mesmo tempo, atuem na fixação de carbono na natureza (Silva et al. 2009). Além de que, essas fibras são capazes de realizar ligações intra e intermoleculares capazes de criar uma superfície ideal para a adsorção de substâncias (Vieira et al. 2014).

Como exemplo desses materiais lignocelulósicos temos o babaçu, uma planta nativa do Brasil, disseminada por quase todo o interior do Brasil, desde o estado do Amazonas até o estado

de São Paulo. Contudo, são nos estados do Maranhão, Piauí, Tocantins e algumas áreas isoladas no Ceará, Pernambuco e Alagoas, onde se localizam as principais ocorrências dessa palmeira. Tendo o fruto composto por partes distintas (Soler et al. 2007), como mostra a Figura 1.



Figura 1- Componentes do coco babaçu (*Orbignya* sp.).

Fonte: Autoria própria.

O Epicarpo é a camada externa do fruto do babaçu, possui estrutura fibrosa, correspondente a 12% do fruto e apresenta cor amarelo-avermelhada. O Mesocarpo é camada abaixo do epicarpo, corresponde a 23% do fruto, tem aspecto farinhoso e é rica em amido.

Dependendo do grau de maturação do fruto, apresenta cor branco-amarelada, é a camada intermediária, com espessura de até 1 cm. O Endocarpo protege as amêndoas, é de onde se produz um carvão vegetal com alta qualidade, corresponde a 58% do fruto. Em geral, possui coloração marrom. A parte central do fruto do babaçu é composta por sementes onde cada fruto possui de três a quatro amêndoas, das quais se extrai o óleo vegetal, 7% do fruto (Batista et al. 2006, Carrazza & D'ávila 2010).

A sua área de ocorrência natural no Brasil é avaliada em cerca de 18 milhões de hectares. Somente a região Nordeste possui uma área de cerca de 14 milhões de hectares com babaçu, sendo que a maior parte (54,2%) concentra-se no Estado do Maranhão (Batista et al. 2006). Essa grande abundância do babaçu juntamente com suas características físico-químicas o tornam um material de diversas utilidades, inclusive sendo utilizado como material adsorptivo de moléculas químicas. Essa propriedade adsorptiva dos subprodutos do babaçu (endocarpo, epicarpo, mesocarpo, carvões, entre outros), se deve, principalmente, pela característica lignocelulósica dos seus constituintes e pela presença (ou formação) de superfícies mesoporosas (Santana et al. 2010).

Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo prospectivo científico e tecnológico do uso de subprodutos do babaçu como materiais adsorptivos para moléculas químicas e, conseqüentemente, como materiais descontaminantes do meio ambiente.

2.2 METODOLOGIA DE PESQUISA

A prospecção científica e tecnológica foi realizada durante o mês de julho de 2015 a janeiro de 2016 com base nos pedidos de patentes e de artigos científicos publicados. As bases de dados utilizadas foram: Instituto Nacional de Propriedade Industrial do Brasil (INPI), *World Intellectual Property Organization* (WIPO), *European Patent Office* (EPO), *United States Patent and Trademark Office* (USPTO) e Patentes públicas da América latina e Espanha (Latipat), para busca de patentes; e *Pubmed*, *Scopus*, *Web of Science* e *Scientific Electronic Library Online*

(SciELO), para os artigos. As palavras-chave empregadas foram “babaçu”, “adsorvente”, “adsorção” e “sorção” (juntas e separadas), em português, inglês e espanhol. Sendo válidos os resultados que apresentassem os termos descritos nos campos de pesquisa título, resumo e palavras-chaves, sem exclusão de trabalhos por ano de publicação até a data da pesquisa.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O uso de materiais adsorventes provenientes de biomassa é atraente devido a sua participação na redução de custos para eliminação de resíduos e pela redução da emissão de CO₂ na atmosfera (Silva et al. 2009). Por isso, vários pesquisadores têm buscado materiais de baixo custo para viabilizar novos adsorventes (Batista et al. 2006). De acordo com levantamentos dos trabalhos já publicados, o babaçu é um adsorvente em potencial, tendo nele acumulado um baixo custo de produção e alta disponibilidade.

A pesquisa teve com resultado 75 artigos (Tabela 1). Após exclusão de artigos em duplicata ou triplicata e sobre temas não referentes à descontaminação do meio ambiente, apenas 12 artigos foram integralizados nesta revisão, descritos na Tabela 2.

Tabela 1- Palavras-chaves utilizadas na pesquisa de artigos.

Palavras-chaves	Web of Science	Pubmed	Scopus	SciELO
Babaçu e Adsorção/ <i>babassu and adsorption</i>	17	4	16	7
Babaçu e adsorvente/ <i>babassu and adsorbent</i>	6	0	3	1
Babaçu e sorção/ <i>babassu and sorption</i>	10	1	7	3
Total		75 artigos		

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 2- Estudos que utilizam o babaçu como material adsorvente para remoção de contaminantes no meio ambiente.

Material adsorvido	Meio	Subproduto do babaçu	Adsorção/ remoção do meio	Referência
Cloro residual de azul de metileno	Solução aquosa	Carvão ativado	14,11 mg/g	(Jaguaribe et al. 2005)
Iodo	Solução aquosa	Carvão ativado	467,00 mg/g	
Prata	Águas residuais radiográficas	Carvão ativado	0,42 mg/ g	(Bortoletto et al. 2007)
Corante (Azul reativo 5G)	Solução aquosa	Carvão ativado	0,77 mg/ g	(Lambrecht et al. 2007)
			12,90 mg/ g	(Matta et al. 2008)
Corante (Azul metileno)	Solução aquosa	Carvão ativado	1,80 mg/g	(Cruz et al. 2012)
		Mesocarpo	1,70 mg/g	(Cruz et al. 2012)
Caféina	Solução aquosa	Carvão ativado	250,00 mg/ g	(Couto et al. 2014)

Corante (Azul remazol R160, Rubi S2G, Vermelho remazol 5R, Violeta remazol 5R e Verde oliva indatreno)	Solução aquosa	Mesocarpo	Entre 0,46 a 1,69 mg/g	(Vieira et al. 2009)
	Solução aquosa	Epicarpo	Entre 0,30 e 3,00 mg/ g	(Vieira et al. 2011b)
Corante (Turquesa remazol)	Solução aquosa	Mesocarpo e epicarpo	1,44 e 2,38 mg/ g de mesocarpo e epicarpo, respectivamente	(Vieira et al. 2011a)
Íons metálicos	Solução aquosa	Mesocarpo e epicarpo modificados (etileno sulfeto)	39,60 e 39,20 mg/ g de mesocarpo e epicarpo modificados, respectivamente	(Santana et al. 2010)
Cobre	Cachaça	Mesocarpo modificado (anidrido succínico, maleico ou ftálico)	Entre 141,79 a 176,99 mg/g	(Vieira et al. 2010a)
Cobre	Solução aquosa	Epicarpo (anidrido maleico)	55,09 mg/ g	(Vieira et al. 2014)

Fonte: Dados da pesquisa.

E, em relação às patentes encontradas, o resultado foi de apenas 2 patentes (Tabela 3a 3), sendo que uma não se enquadrava no quesito descontaminação do meio ambiente, já que se tratava apenas do uso do óleo de babaçu em produtos cosméticos, cujo número de depósito o é JPS62192308 (A), com data de depósito 22/08/1987(Motoo 1987). Restando, assim, apenas uma patente do uso de um subproduto de babaçu como material adsorvente de moléculas químicas (Vieira et al. 2010c).

Tabela 3- Palavras-chaves utilizadas na pesquisa de patentes.

Palavras-chaves	INPI	Espacenet	Wipo	USPTO	Latipat
Babaçu e Adsorção/ <i>babassu and adsorption</i>	0	1	0	0	0
Babaçu e adsorvente/ <i>babassu and adsorbent</i>	1	0	0	0	0
Babaçu e sorção/ <i>babassu and sorption</i>	0	0	0	0	0
Total			2 patentes		

Fonte: Dados da pesquisa.

A patente encontrada, cujo número de depósito é PI 100448-7 A2, com data de depósito em 29/07/2010, tem como inovação a obtenção e o uso de derivados de mesocarpo de babaçu modificado com anidrido succínico, ftálico e maleico para remoção de íons metálicos em soluções hidroetanólicas e em meio aquoso (Vieira et al. 2010a). Esta modificação é um método para melhorar a superfície e, com isso, favorecer a formação de ligações entre a superfície e o adsorbato.

A fixação de moléculas orgânica (como os anidridos) na superfície de materiais interage com os centros ativos da superfície sólida, permitindo a formação de ligações covalentes. Com isso, a superfície polimérica carrega consigo centros básicos que aumentam a capacidade adsortiva de íons metálicos em solução (Vieira et al. 2010a).

Observa-se que pesquisas vêm sendo realizadas a nível nacional já que o babaçu, é nativo brasileiro, no entanto, publicadas em periódicos internacionais. Atitudes como essas de divulgar cada vez mais trabalhos relacionados ao tema pode levar novos pesquisadores a conhecer o poder de adsorção dos subprodutos do babaçu.

2.3.1 O processo de adsorção

A adsorção é um importante método para a remoção de moléculas químicas a partir de meios aquosos (Figura 2). É um fenômeno de superfície, o qual está relacionado com a área disponível do adsorvente em relação às massas do adsorbato e do adsorvente, pH e temperatura do meio, força iônica e a natureza química do adsorvente e adsorbato. Podendo ser reversível ou irreversível. As moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. E, geralmente, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito. Este processo encontra grande aplicação industrial, pois associa baixo custo, elevadas taxas de remoção, facilidade de operação e insensibilidade a substâncias tóxicas (Feng et al. 2013, Mello et al. 2013).

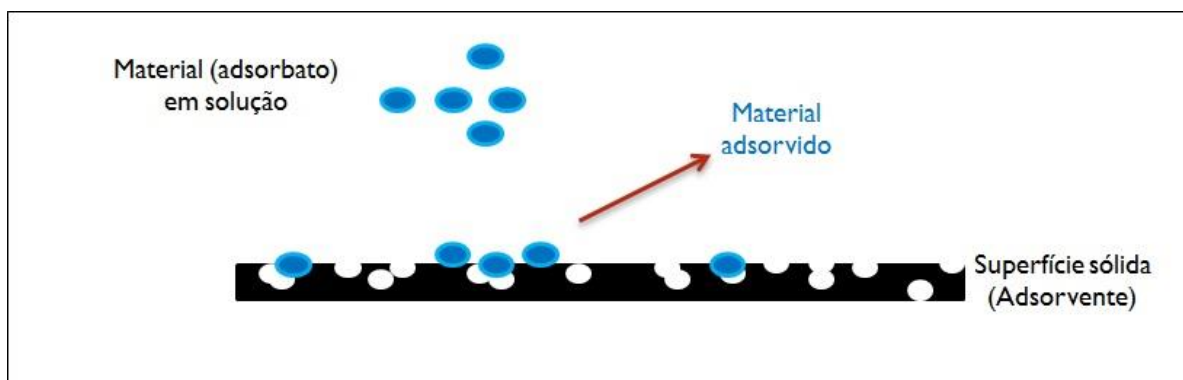


Figura 2- Representação do processo de adsorção.

Fonte: Autoria própria.

Esta técnica oferece mais flexibilidade e é vantajosa em relação a outras técnicas, tais como precipitação, permuta iônica, floculação e electrodeposição, porque, em muitos casos, o efluente tratado pode ser reutilizado. O processo de adsorção é muitas vezes reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, potencial hidrogeniônico pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido. Por isso as moléculas podem ser, de certa forma, reaproveitadas e reutilizadas a partir de um sistema adsorvente eficiente. Além de ser uma metodologia que auxilia na descontaminação do meio ambiente, também pode diminuir custos e continuar ajudando o meio ambiente com a diminuição de produção de moléculas químicas, como os corantes, metais pesados e insumos farmacêuticos ativos (Alvarenga et al. 2010, Silva et al. 2013).

2.3.2 Babaçu como adsorvente

O babaçu é constituído por fibras lignocelulósicas (Figura 3), ou seja, um emaranhado de lignina, celulose e hemicelulose, que são polímeros naturais (Santana et al. 2010, Vieira et al. 2014). E devido as ligações inter e intramoleculares que a lignina e a celulose são capazes de realizar, suas fibras tem capacidade adsorviva, ou seja, provoca reações de ligação da superfície do

adsorvente com o adsorbato (adsorção química); ou cria espaços interlamelares na superfície do adsorvente cabíveis de outras moléculas (Adsorção física) (Melo 2009).

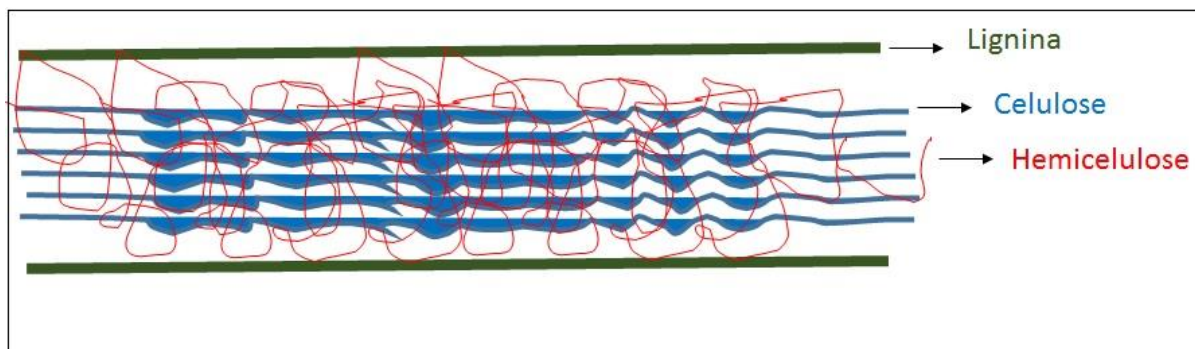


Figura 3- Representação esquemática de uma fibra lignocelulósica.

Fonte: Autoria própria.

Os subprodutos do babaçu vêm se mostrando como materiais altamente eficientes e interessantes para serem utilizados na adsorção de corantes (Cruz et al. 2012, Lambrecht et al. 2007, Vieira et al. 2009), íons (Bortoletto et al. 2007, Jaguaribe et al. 2005, Vieira et al. 2010b), entre outras moléculas químicas (Bragato & El Seoud 2003, Couto et al. 2015). Percebe-se, portanto, que as substâncias já adsorvidas em babaçu são moléculas pequenas e de difícil remoção por outros métodos.

Um maior número de estudos evidencia a remoção de corantes de águas residuais pelos subprodutos de babaçu (Figura 4), os quais são um dos principais constituintes dos efluentes produzidos a partir de muitas indústrias relacionadas com a matéria têxtil, tintas e vernizes, plásticos, curtume, etc. Os corantes representam uma grande ameaça para o ecossistema circundante (Lambrecht et al. 2007). Assim como a presença de íons metálicos em água residuais, tóxicos ao meio ambiente e, principalmente, aos humanos e animais (Bortoletto et al. 2007), que também foi removido por subprodutos de babaçu.

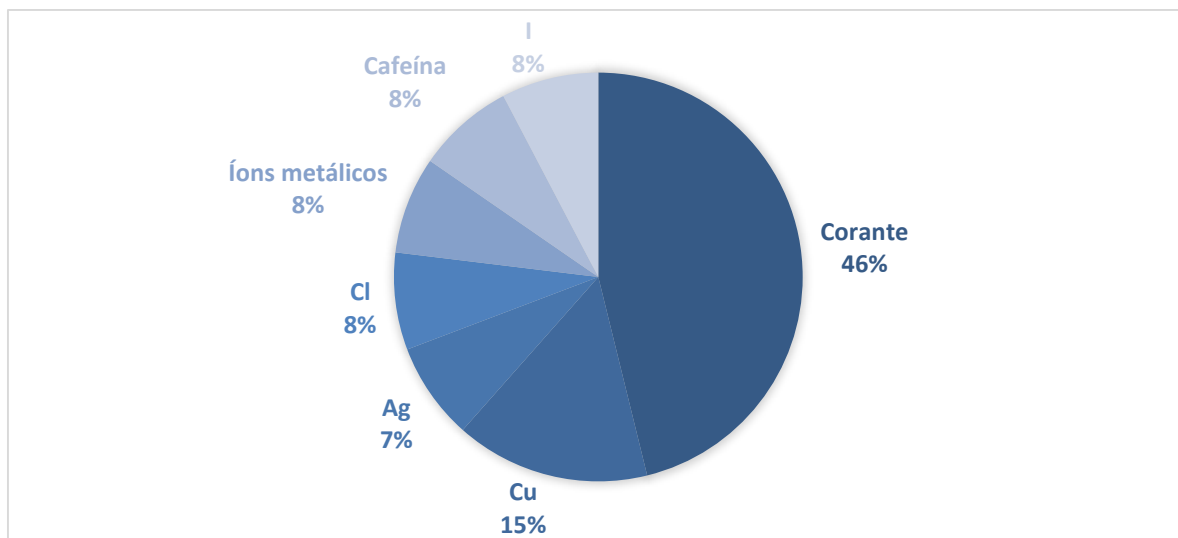


Figura 4- Substâncias adsorvidas em subprodutos do babaçu.

Legenda: Cl, cloro; HAP, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos; Ag, prata; Cu, cobre; I, idodo.

Fonte: Dados da pesquisa.

A elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais empregados pelas indústrias têxteis. A contaminação de rios e lagos com estes compostos provoca, além da poluição visual, sérios danos à fauna e flora destes locais (Dallago et al. 2005). Em geral, Xenobióticos, isto é, compostos químicos estranhos ao organismo humano, produzidos pela indústria ou pela natureza, através de vegetais e fungos (ex.: corantes, pesticidas agrícolas, inseticidas, plásticos, produtos de limpeza e fármacos), são compostos altamente perigosos ao meio ambiente. Esses compostos conseguem relacionar-se de maneira prejudicial com a biosfera desde o contato em si com o solo, modificando características físico-químicas, interagindo com a microbiota, assim como em contato com a água, ar e raios solares, com a possibilidade de produzir metabólitos de transformação ainda mais contaminantes e tóxicos (Kümmerer 2010, Rieger et al. 2002).

Dentre os subprodutos de babaçu, aqueles mais estudados utilizando a técnica de adsorção foram: carvão ativado, epicarpo e mesocarpo (naturais e/ ou modificados) (Figura 5), com um

maior número de publicações em trabalhos que utilizaram o carvão ativado produzido a partir do babaçu.

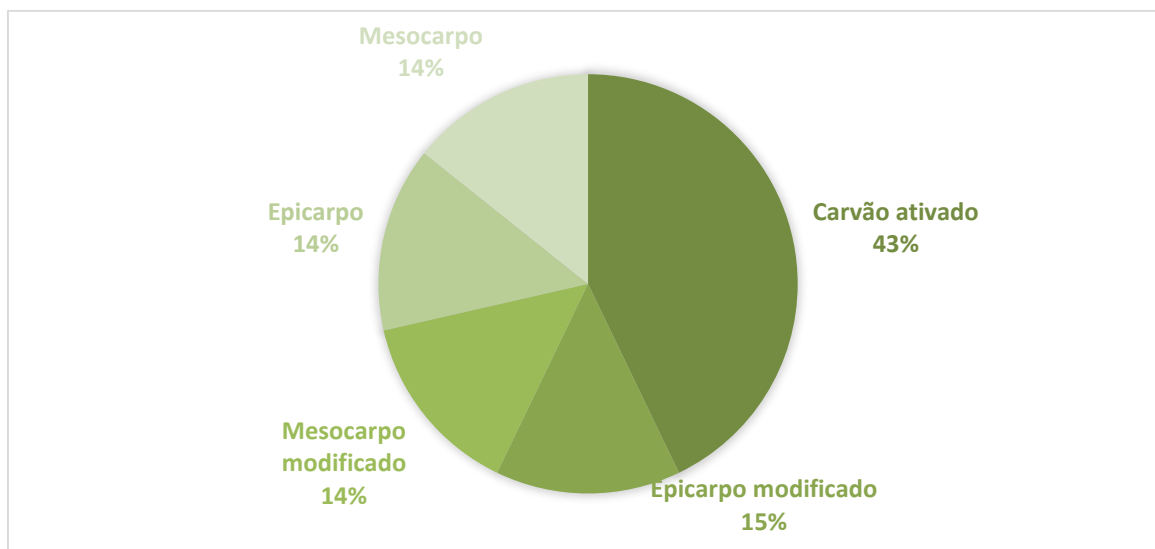


Figura 5- Porcentagem de utilização dos constituintes do coco babaçu nos estudos de descontaminação do meio ambiente.

Fonte: Dados da pesquisa.

2.3.3 Mesocarpo

O mesocarpo de babaçu já é utilizado na indústria e na tecnologia há bastante tempo. Distingue-se dos demais subprodutos de babaçu pelo seu potencial na indústria alimentícia, devido a seu alto teor de amido (em torno de 68,3%), biopolímero natural não tóxico e amplamente utilizado na alimentação. Principalmente na obtenção de rações animais e produtos farináceos para alimentação. O amido também é utilizado como aglutinante e desintegrante nos comprimidos e cápsulas farmacêuticas, sendo assim, o babaçu também é um candidato à produção de amido para a indústria farmacêutica. (Demirgöz et al. 2000, Nascimento 2004).

Vieira e colaboradores (2009), experimentaram o mesocarpo *in natura* como adsorvente para os corantes Azul Remazol R160 (BR 160), Rubi S2G (R S2G), Vermelho Remazol 5R (RR

5), Violeta Remazol 5R (VR 5) e Indantreno Verde oliva (IOG), observando parâmetros, como tempo de agitação, pH e a temperatura. Onde foi mais bem ajustado o modelo cinético de pseudo-segunda ordem e o modelo capacidade de adsorção foi mais bem ajustado em Freundlich. Obtendo a seguinte ordem de adsorção nos corantes R S2G >VR 5 > BR 160 > IOG > RR 5 (Vieira et al. 2009).

O mesmo grupo de pesquisa ainda modificou quimicamente o mesocarpo de coco babaçu com anidrido succínico, anidrido maleico e anidrido ftálico e os utilizou para adsorver íons de cobre presentes em amostras de cachaça. Os autores concluíram que estes biopolímeros quimicamente modificados foram eficazes na adsorção dos íons cobre, portanto, sua utilização pode ser uma alternativa para enquadrar as aguardentes de cana-de-açúcar às exigências da legislação brasileira no que diz respeito à contaminação por cobre (Vieira et al. 2010b).

Também foram estudados os componentes mesocarpo e epicarpo do coco babaçu como novos biosorventes alternativos para remoção do corante têxtil ftalocianina de cobre de soluções aquosas (Vieira et al. 2011a). Os resultados mostraram que ambos os componentes são efetivos na remoção do corante têxtil Turquesa Remazol. Nesse estudo é observado que o mesocarpo apresenta alterações químicas semelhantes as atribuídas a celulose, enquanto epicarpo mostra sinais característicos de lignina. Dando assim, referencias mais claras sobre a composição de cada um desses. Demonstrado ainda que nessa experiência o epicarpo obteve resultados melhores no que diz respeito a adsorção, sugerindo assim a seletividade entre os adsorventes, já que o epicarpo possui um número maior de grupos funcionais e constituintes.

2.3.4 Epicarpo

O epicarpo representa 11% do peso do fruto, sendo a camada mais externa do coco babaçu (Bragato &El Seoud 2003). Vieira e colaboradores (2011b), utilizaram o epicarpo do babaçu para remover corantes têxteis de solução aquosa. Foram estudados a adsorção de Azul Remazol R160

(BR 160), Rubi S2G (R S2G), Vermelho Remazol 5R (RR 5), Violeta Remazol 5R (VR 5) e Indantreno Verde oliva (IOG) em soluções de corante pelo epicarpo de babaçu. Os autores concluíram que a capacidade de epicarpo de babaçu em sorver os corantes apresentou-se na seguinte ordem BR 160 > VR 5 > RR 5 > R S2G > IOG. Concluíram ainda que os dados de equilíbrio foram mais bem representados pelo modelo Dubinin-Radushkevich, mostrando interações físicas entre as espécies. Esses resultados na sorção dos corantes, deu-se pela atração eletrostática entre a carga positiva epicarpo e do grupo sulfônico dos corantes. Analisando os resultados pode-se observar que as ligações químicas dos diferentes corantes influenciaram a adsorção pelo epicarpo (Vieira et al. 2011b).

O estudo de Vieira e colaboradores (2011a) também mostrou a similaridade entre o epicarpo e o mesocarpo e também com outros materiais lignocelulósicos, nos quais são efetivos no que diz respeito a remoção de corantes (Vieira et al. 2011a). Em outro trabalho, mostraram que o epicarpo do coco babaçu adsorveu quase que totalmente o corante Azul Remazol R160 (BR 160), ficando claro a capacidade de adsorção do mesmo. Potencializando novas pesquisas, vendo quanto animadores são os resultados obtidos (Vieira et al. 2011b).

Santana e colaboradores (2010), em seus estudos modificaram o mesocarpo e epicarpo de babaçu com etileno sulfeto, com o intuito de adicionar centros básicos de enxofre para aumentar a atividade de coordenação de cátions divalentes presentes em soluções aquosas. Nesse estudo, os pesquisadores concluíram que o mesocarpo e epicarpo nativos apresentaram-se ineficazes quando utilizados para adsorverem íons metálicos. No entanto, após modificação química, os novos biopolímeros sintetizados, apresentaram propriedades relevantes para atuarem na remoção de cátions. Através dessa pesquisa, pode-se perceber que os dois materiais antes de serem modificados não obtiveram resultados tão satisfatório, porem após esse processo apresentaram bom adsorvente de íons metálicos (Santana et al. 2010).

O epicarpo de babaçu também foi modificado apenas com anidrido maleico fundido sem solvente, o que garantiu a presença de grupo de ácidos carboxílicos na estrutura e, conseqüentemente, essa transformação tornou o epicarpo mais semelhante à celulose. No entanto, os grupos carboxílicos pendentes tem a capacidade de remover o cobre com o máximo de absorção através de um processo em descontínuo, melhorando o processo de adsorção (Vieira et al. 2014).

2.3.5 Carvão ativado de babaçu

O subproduto de babaçu mais utilizado para adsorção é o carvão, que comumente sofre o processo de ativação. A produção de carvão, na maioria da vezes, ocorre pelo processo de carbonização do coco inteiro de babaçu, sem distinção de suas partes, isto é, carbonização do mesocarpo, endocarpo e epicarpo. Com exceção das amêndoas, que, geralmente, são usadas para extração do óleo (principal extrativismo do babaçu) (Carrazza & D'ávila 2010).

O carvão ativado produzido pela carbonização de madeira é um excelente adsorvente, mas o preço é alto para tratamento de água em grande escala e sua regeneração também é difícil (Gupta et al. 2013). Conseqüentemente, muitos pesquisadores se voltaram para os chamados adsorventes de baixo custo, tais como adsorventes de base biológica, adsorventes à base de minerais e alguns outros tipos de adsorventes ou alternativas de carvão ativado a partir de outras matérias primas. Um exemplo é o carvão ativado a partir do babaçu (Mitter et al. 2012).

A carbonização do coco babaçu pode ser realizada através de fornos em alta temperatura pelo método de pirólise (combustão do material) ou por aquecimento em solvente aquoso num recipiente fechado sob temperatura controlada e pressão autogerada pelo método hidrotérmico, entre outras formas (Costa 2015, Hu et al. 2008). Durante a carbonização do material

lignocelulósico bruto, um resíduo sólido (carvão vegetal) e gases voláteis são produzidos. Durante este processo os poros, isto é, espaços vazios, são formados (Jaguaribe et al. 2005).

A ativação do carvão é realizada imediatamente após carbonização, podendo ser química ou física. Neste processo, o produto intermediário é removido e os cristais de grafite ficam expostos ao agente de ativação (ácidos, bases, temperatura, etc). Isto aumenta o número e as dimensões dos poros do material e, conseqüentemente, sua área superficial adsorviva (Jaguaribe et al. 2005, Matta et al. 2008). Com isso, o material carbonáceo desenvolve uma rede porosa que irá reter a substância a ser adsorvida. E é bastante usado na purificação de óleos, clarificação de glicose, remoção dos ingredientes que comprometeriam a pureza da bebida, e também para remoção de produtos químicos e íons em solução aquosa, dentre muitos outros contaminantes de efluentes (Bortoletto et al. 2007, Mucciato 2015).

Outros adsorventes (especialmente os bioadsorventes) têm certas desvantagens evidentes em relação ao carvão ativado, devido as capacidades de adsorção de bioadsorventes brutos serem geralmente demasiado baixas para ser usada como substitutos para carvão ativado; o número de medidas, tais como a modificação química usando H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_2O_2 , $NaOH$ e alguns outros compostos orgânicos complexos perigosos, são aplicados para melhorar, mas estes tratamentos podem levar a efeitos colaterais muito mais grave durante a produção; mesmo após várias modificações complicadas, as capacidades de adsorção do bioadsorventes podem não ser suficientes; e os preços destes bioadsorventes após várias modificações podem não ser competitivo o suficiente (Feng et al. 2013). Por isso, os carvões ativados ainda são os mais estudados e utilizados para adsorção de moléculas.

Um estudo realizado por Bortoletto e colaboradores exibiu que os carvões ativados a partir da biomassa de babaçu (carvão comercial -Tobosa®) apresentaram elevada afinidade com relação ao complexo negativo de tiosulfato de prata, sendo que o carvão de coco de babaçu apresentou os

melhores resultados, devido a sua maior área superficial em relação aos outros carvões, tornando-se um excelente adsorvente para os íons prata (Bortoletto et al. 2007).

Jaguaribe e colaboradores, testaram os carvões ativados produzidos a partir de bagaço de cana, babaçu e cascas de coco babaçu para a remoção de cloro residual do azul de metileno e remoção de iodo em solução. O carvão de babaçu utilizado foi produzido por pirólise com ativação física, através de temperatura (110°C). Onde foi observado que o tamanho da partícula do carvão e o tempo de contato tinham influenciado na adsorção. Os carvões com menor tamanho de partícula (entre 1 e 1,18 mm) se mostraram melhor adsorventes. No caso do carvão de coco babaçu chegou a uma adsorção de 467 mg/g para o iodo e de 14,11 mg/g para o cloro residual. Assim, também foi observado que, dentre os carvões analisados, o carvão de babaçu era o de maior área superficial (874 m²/g) (Jaguaribe et al. 2005).

As cascas de coco babaçu para obtenção de carvão ativado também foram objeto de trabalho para remoção do corante azul reativo 5G em comparação com adsorção com óleo xisto pirolisado. Neste estudo a porosidade dos materiais foi crucial para adsorção, já que o carvão apresentou microporosidade enquanto o óleo apresentou mesoporos. Com o tamanho da molécula do corante, o óleo conseguiu adsorver de maneira mais eficaz o mesmo (Lambrecht et al. 2007). E que no estudo de Matta e colaboradores, foi demonstrado a capacidade de adsorção de 12,9 mg/g do mesmo carvão derivado das cascas de babaçu para remoção do corante (Matta et al. 2008).

Também foi utilizado o carvão derivado do coco inteiro de babaçu ativado por uma metodologia simples de adição de ácido e base (H₃PO₄ e KOH), onde conseguiu adsorver o corante azul de metileno em 97% após 24 horas em contato com o material. Conjuntamente com os estudos de granulometria analisados, pode-se dizer que esse carvão ativado é um forte candidato a um filtro capaz de remover resíduos (Cruz et al. 2012).

A cafeína também foi removida de soluções aquosas a partir do uso de carvão ativado de babaçu (Couto et al. 2015). O que pode deixar claro a versatilidade da utilização desse material

como adsorvente de moléculas químicas, já que nesta pesquisa foi evidenciado a adsorção de corantes, prata, iodo, cloro e cafeína por carvão ativado de babaçu.

2.3.6 Outros subprodutos

Não há estudos com a utilização de outros subprodutos do babaçu. No entanto, o endocarpo do coco babaçu é um ótimo candidato para testes de adsorção. Já que é a parte mais fibrosa do coco babaçu, com uma maior concentração de lignina em sua estrutura e, conseqüentemente, com capacidade de interações inter e intra moleculares mais fortes, além de ser o maior constituinte do coco babaçu, cerca de 58% (Batista et al. 2006, Carrazza & D'ávila 2010, Teixeira 2002).

2.4 CONCLUSÃO

Percebe-se que os trabalhos existentes utilizando os materiais provenientes do babaçu como adsorventes de moléculas já possuem resultados bastante significativos e promissores. Dentre os materiais utilizados, encontram-se o mesocarpo e endocarpo de babaçu *in natura*, assim como materiais modificados, tais como mesocarpo e epicarpo após reações com etileno sulfeto, anidrido succínico, anidrido maleico e anidrido ftálico. Estas modificações promoveram um aumento significativo de adsorção dos contaminantes estudados e, inclusive, resultou no depósito de uma patente.

Outros estudos também evidenciaram a capacidade adsortiva de carvões ativados derivados do coco babaçu para adsorção de corantes e outras substâncias, no quais, quando comparados à outros carvões derivados de diferentes materiais, se mostraram inferiores em capacidade adsortiva. No entanto, ainda existem muitos estudos a serem realizados, já que durante a produção de carvões várias variáveis podem ser alteradas, tais como a temperatura, o tempo de reação e a inserção de substâncias reativas.

Também pode-se concluir que as variáveis de adsorção são importantes em relação a remoção de moléculas químicas. O tamanho dos poros do material, o pH do meio, o tempo de contato e a temperatura do meio utilizados podem definir e promover um aumento no grau de adsorção desses materiais derivados do babaçu. Portanto, os subprodutos do babaçu são materiais naturais capazes de adsorver diversas moléculas químicas, podendo ser estudados também para remoção de outras classes, tais como os fármacos, pesticidas e outros contaminantes perigosos ao meio ambiente.

REFERÊNCIAS

Ahmaruzzaman M (2008): Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Colloid and Interface Science* 143, 48-67

Alfredo APC, Gonçalves GC, Lobo VS, Montanher SF (2015): Adsorção de Azul de Metileno em Casca de Batata Utilizando Sistemas em Batelada e Coluna de Leito Fixo. *Revista virtual de química* 7

Alvarenga FW, Martelli PB, Gorgulho HF (2010): Carvões ativados utilizando palha de milho como matéria prima, obtenção e uso. *PI0804435-0 A2*.

Batista CP, Torres OM, Matias JEF, Moreira ATR, Colman D, Lima JHF, Macri MM, Rauen Jr. RJ, Ferreira LM, Freitas ACT (2006): Efeito do extrato aquoso de *Orbignya phalerata* (babaçu) na cicatrização do estômago em ratos: estudo morfológico e tensiométrico. *Acta Cirurgica Brasileira* 21, 26-32

Bortoletto EC, Igarashi-Mafra L, Sorbo A, Galliani NA, de Barros M, Tavares CRG (2007): Silver removal in radiographic wastewaters. *Acta Scientiarum-Technology* 29, 37-41

Bragato M, El Seoud OA (2003): Formation, properties, and "ex situ" soil decontamination by vegetable oil-based microemulsions. *Journal of Surfactants and Detergents* 6, 143-150

Carrazza LR, D'ávila JCC (2010): Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto do Baru.

Carvalho JCB, Orsine JVC (2011): Contaminação do meio ambiente por fontes diversas e os agravos à saúde da população. *Enciclopédia Biosfera* 7

Costa RS (2015): Preparação de materiais carbonáceos a partir de biomassa da cadeia produtiva do babaçu (*Attalea speciosa*). Dissertação (mestrado). Programa de pós-graduação em ciência dos materiais. Universidade Federal do Piauí

Couto OM, Matos I, da Fonseca IM, Arroyo PA, da Silva EA, de Barros MASD (2015): Effect of solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 93, 68-77

Crine G (2006): Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* 97, 1061– 1085

Cruz ETL, Da Silva GM, Freitas RM, Silva-Filho EC, Nunes LCC (2012): Coal active babassu adsorption in colour for the treatment of industrial waste. *Periodico Tche Química* 9, 33-40

Dallago RM, Smaniotto A, Oliveira LD (2005): Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova* 28, 433-437

Demirgöz D, Elvira C, Mano JF, Cunha AM, Piskin E, Reis RL (2000): Chemical modification of starch based biodegradable polymeric blends: effects on water uptake,

degradation behaviour and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability* 70, 161-170

Feng Y, Dionysiou DD, Wu Y, Zhou H, Xue L, He S, Yang L (2013): Adsorption of dyestuff from aqueous solutions through oxalic acid-modified swede rape straw: Adsorption process and disposal methodology of depleted bioadsorbents. *Bioresource Technology* 138, 191-197

Fernandes Neto ML, Ferreira AP (2007): Perspectivas da sustentabilidade ambiental diante da contaminação química da água: desafios normativos. *InterfacEHS- Revista de saúde, meio ambiente e sustentabilidade* 2

Ferrero F (2010): Adsorption of Methylene Blue on magnesium silicate: Kinetics, equilibria and comparison with other adsorbents. *Journal of Environmental Sciences* 22, 467 – 473

Gupta VK, Ali IS, T. A., Siddiqui MN, Agarwal S (2013): Chromium removal from water by activated carbon developed from waste rubber tires. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 261-1268

Hu B, Yu S-H, Wang K, Liu L, Xu X-W (2008): Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. *Dalton Transactions*, 5414-5423

Jaguaribe EF, Medeiros LL, Barreto MCS, Araujo LP (2005): The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 22, 41-47

Kieling-Rubio M, Benvenuti T, Costa G, Petry C, Rodrigues M, Schmitt J, Droste A (2015): Integrated Environmental Assessment of streams in the Sinos River basin in the state of Rio Grande do Sul, Brazil. *Brazilian Journal of Biology* 75, 105-113

Kümmerer K (2010): Pharmaceuticals in the Environment. *Annual Review of Environment and Resources* 35, 57-75

Lambrecht R, Barros M, Cossich ES, Silva EA, Matta GKL, Stachiw R (2007): Adsorption of Reactive Blue 5G dye by activated carbon and pyrolyzed shale oil residue. *Adsorption Science & Technology* 25, 741-749

Leal GCGF, M. S. S.; Araujo, A. F. (2008): O processo de industrialização e seus impactos no meio ambiente urbano. 2008 7

Matta GKL, Barros M, Lambrecht R, da Silva EA, Lima OCD (2008): Dynamic Isotherms of Dye in Activated Carbon. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* 11, 365-369

Mello VFB, Gama J, Ferreira JM, Barauna OS, Jucá JFT, Motta Sobrinho MA (2013): Estudo e caracterização de propriedades da argila esmectita na remoção de corantes têxteis. *Matéria (Rio de Janeiro)* 18, 1467-1482

Melo JCP, Silva Filho EC, Santana, SAA, Airoidi C (2009): Maleic anhydride incorporated onto cellulose and thermodynamics of cation-exchange process at the solid/liquid interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 346, 138-145

Mitter C, Duller C, Feldbauer-Durstmüller B, Kraus S (2012): Internationalization of family firms: the effect of ownership and governance. *Review of Managerial Science* 6, 1-28

Motoo H (1987): Cosmetic composition. JPS62192308 (A)

Mucciato JC (2015): Conceitos e aplicações do carbono ativado. *Revista meio filtrante* 5

Nascimento US (2004): Carvão de Babaçu como Fonte Térmica para Sistema de Refrigeração por absorção no Estado do Maranhão. (Dissertação Mestrado Profissional em Engenharia Mecânica)- Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

Rieger P-G, Meier H-M, Gerle M, Vogt U, Groth T, Knackmuss H-J (2002): Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence. *Journal of Biotechnology* 94, 101-123

Santana SAA, Vieira AP, Silva Filho EC, Melo JCP, Airoidi C (2010): Immobilization of ethylenesulfide on babassu coconut epicarp and mesocarp for divalent cation sorption. *Journal of Hazardous Materials* 174, 714-719

Silva LS, Lima LCB, Silva FC, Matos JME, Santos MRMC, Santos Júnior LS, Sousa KS, da Silva Filho EC (2013): Dye anionic sorption in aqueous solution onto a cellulose surface chemically modified with aminoethanethiol. *Chemical Engineering Journal* 218, 89-98

Silva R, Haraguchi SK, Muniz EC, Rubira AF (2009): Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova* 32, 661-671

Soler MP, Vitali AdA, Muto EF (2007): Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). *Food Science and Technology (Campinas)* 27, 717-722

Teixeira MA (2002): Biomassa de babaçu no Brasil. In: Encontro de energia no meio rural.

Vieira AP, Santana SA, Bezerra CW, Silva HA, Chaves JA, de Melo JC, Silva Filho EC, Airoidi C (2009): Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *J Hazard Mater* 166, 1272-8

Vieira AP, Airoidi C, Bezerra CW, Silva Filho EC, Silva HAS, Melo JCP, Santana SA (2010a): Processo de preparação de mesocarpo do coco de babaçu quimicamente modificado; Mesocarpo de babaçu quimicamente modificado, processo de remoção de íons metálicos em soluções hidroetanólicas e uso do mesocarpo do coco de babaçu quimicamente modificado. PI 1004478-7 A2.

Vieira AP, Santana SAA, Bezerra CWB, Silva HAS, de Melo JCP, Silva Filho EC, Airoidi C (2010b): Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. *Chemical Engineering Journal* 161, 99-105

Vieira AP, Santana SAA, Bezerra CWB, Silva HAS, Chaves JAP, de Melo JCP, da Silva Filho EC, Airoidi C (2011a): Epicarp and Mesocarp of Babassu (*Orbignya speciosa*): Characterization and Application in Copper Phtalocyanine Dye Removal. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 22, 21-29

Vieira AP, Santana SAA, Bezerra CWB, Silva HAS, Chaves JAP, Melo JCP, Silva Filho EC, Airoidi C (2011b): Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp (*Orbignya speciosa*). *Chemical Engineering Journal* 173, 334-340

Vieira AP, Santana SAA, Bezerra CWB, Silva HAS, Santos KCA, Melo JCP, Silva Filho EC, Airoidi C (2014): High performance maleated lignocellulose epicarp fibers for copper ion removal. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 31, 183-193

Vieira APA, C., Bezerra CW, Silva Filho EC, Silva HAS, Melo JCP, Santana SA (2010c): Processo de preparação de mesocarpo do coco de babaçu quimicamente modificado; Mesocarpo de babaçu quimicamente modificado, processo de remoção de íons metálicos em

soluções hidroetanólicas e uso do mesocarpo do coco de babaçu quimicamente modificado. PI

1004478-7 A2

**3 CAPÍTULO 2: REMOÇÃO DE UMA DROGA ANTINEOPLÁSICA EM MEIO
AQUOSO POR MATERIAIS ADSORVENTES DERIVADOS DE BABAÇU
(*Orbignya sp.*)**

**REMOÇÃO DE UMA DROGA ANTINEOPLÁSICA EM MEIO AQUOSO POR
MATERIAIS ADSORVENTES DERIVADOS DE BABAÇU (*Orbignya sp.*)**

Josany Saibrosa da Silva¹, Lívio César Cunha Nunes¹

*¹Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Laboratório Interdisciplinar de
Materiais Avançados – LIMAV, Centro de Ciências da Natureza-CCN, Universidade Federal
do Piauí-UFPI, Teresina-PI, CEP 64049-550*

RESUMO

Os medicamentos utilizados no tratamento do câncer são de grande risco ao ser humano e ao meio ambiente. Isto porque eles possuem características mutagênicas, teratogênicas, tóxicas e podem ser excretados pelo homem em sua forma inalterada. Portanto, este trabalho teve com o objetivo a avaliação de adsorção do medicamento antineoplásico metotrexato (MTX) em solução aquosa empregando materiais provenientes do babaçu, isto é, o epicarpo, mesocarpo e endocarpo. Os adsorventes foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformador de Fourier (FTIR), Difração de raios-x (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise da área superficial através de isothermas adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K por BET e análise do volume e tamanho de poro pelo método BJH. E avaliados quanto a adsorção em 24h. Posteriormente, o adsorvente com melhor resultado na adsorção de 24 h foi analisado em relação a adsorção com influência do tempo, do pH e da temperatura. As caracterizações por FTIR e DRX evidenciaram a característica lignocelulósica dos materiais. A análise por MEV e da superfície dos materiais exibiram uma maior área superficial e volume de poro para o epicarpo. Assim como na adsorção, o epicarpo de babaçu foi o material que melhor adsorveu o MTX após as 24h e a continuação dos experimentos evidenciou que os melhores parâmetros para adsorção foram: pH 3, o tempo de 45 min para o equilíbrio de adsorção, resultando numa quantidade adsorvida máxima de $13 \pm 2,08$ mg de MTX por grama de epicarpo. Esses resultados apontam o epicarpo de babaçu como um bom material para o desenvolvimento de filtros para descontaminação de fármacos em águas residuais de ambientes hospitalares ou na indústria farmacêutica.

Palavras-Chaves: Adsorção, Babaçu, Metotrexato.

ABSTRACT

The drugs used in cancer treatment are a risk to humans and the environment. This is because they have mutagenic characteristics, teratogenic, toxic and can be excreted by humans in its unaltered form. Therefore, this study was aimed to evaluate the adsorption of antineoplastic drug methotrexate (MTX) in aqueous solution using materials from babassu, ie the epicarp, mesocarp and endocarp. The adsorbents were characterized by spectroscopy in the infrared Fourier transformer (FTIR), diffraction of x-rays (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and analysis of surface area through isotherms adsorption / desorption of nitrogen at 77 K by BET analysis and volume and pore size by the BJH method. And evaluated for adsorption 24. Subsequently, the best result adsorbent in the adsorption of 24 h was analyzed for influencing the adsorption time, pH and temperature. Characterizations by FTIR and XRD showed the characteristic lignocellulosic materials. Analysis by SEM and surface materials exhibit a higher surface area and pore volume for the epicarp. As with the adsorption, the epicarp babassu was the material which best adsorbed MTX after 24 h and continuing experiments showed that the best parameters for adsorption were pH 3, time 45 min to the adsorption equilibrium, resulting in maximum adsorbed amount of 13 ± 2.08 mg per gram of MTX epicarp. These results indicate the epicarp babassu as a good material for the development of filters for decontamination of drugs in wastewater hospital environment or in the pharmaceutical industry.

Keywords: Adsorption, Babassu, Methotrexate.

3.1 INTRODUÇÃO

Os insumos farmacêuticos ativos são agora reconhecidos como micropoluentes, devido às suas propriedades físicas e químicas, que podem interferir de diversas maneiras prejudiciais ao meio ambiente. E embora as concentrações ambientais medidas desses compostos sejam baixos, os medicamentos antineoplásicos são de particular preocupação devido aos seus efeitos tóxicos mesmo em baixas concentrações (Kümmerer 2010, Kummerer et al. 2014, Lutterbeck et al. 2015). O metotrexato (MTX), por exemplo, já foi encontrado na urina de funcionários e nas superfícies de centros oncológicos, em águas residuais e em ambientes marinhos em concentrações de até ng/L (Aguirre-Martínez et al. 2016, Florida et al. 1999, Idder et al. 2013, Negreira et al. 2014, Sessink et al. 1992).

O MTX, *Figura 6*, é um quimioterápico antineoplásico com ação metabólica bloqueadora da síntese de DNA (agente antimetabólico) e análogo ao ácido fólico (Almeida et al. 2005). É utilizado no tratamento de diversos tumores (ex. carcinomas, sarcomas e leucemias) e também em doenças autoimunes e inflamatórias (ex. artrite reumatoide, doença de Crohn e psoríase). No entanto, pode provocar efeitos colaterais tóxicos para as células normais, bem como vários efeitos adversos (ex. hepatotoxicidade, colite ulcerativa, nefrotoxicidade), devido a sua característica mutagênica (Ferreira et al. 2015). Além disso, o MTX é um composto altamente polar com bioacumulação negligenciável e sorção de matéria orgânica. E o fármaco pode ser excretado em até 90% na sua forma inalterada pela urina e fezes de usuários, sendo este o maior risco de contaminação de águas residuais (Lutterbeck et al. 2015)

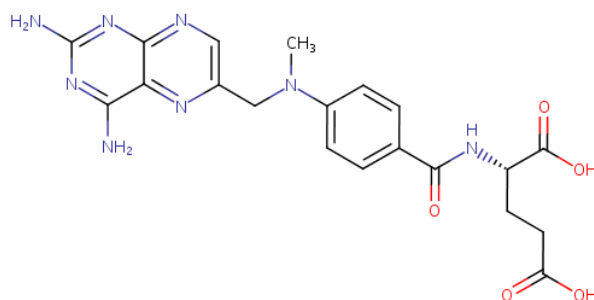


Figura 6. Fórmula estrutural do Metotrexato

Um técnica simples para remoção de moléculas em baixas concentrações é a adsorção. Na qual é um método capaz de produzir efluentes tratados de alta qualidade. A adsorção também pode ser reversível e os adsorventes podem ser regenerados por meio de técnicas de dessorção, reduzindo custos e estimulando o reaproveitamento de insumos químicos. Além disso muitos adsorventes de baixo custo têm sido desenvolvidos e testados para a remoção de íons de metais pesados e corantes de águas residuais (Ahmaruzzaman 2008, Bilal et al. 2013, Jaguaribe et al. 2005, Vieira et al. 2011b).

O primeiro passo para um processo eficaz de adsorção é a escolha de um adsorvente com alta capacidade e de vida longa, disponível em larga escala e a baixo custo. É considerado de baixo custo o que se requer pouco processamento, é naturalmente abundante e/ ou é um subproduto ou resíduos da indústria (Vieira et al. 2011a). O Brasil tem um grande potencial para a produção de fibras lignocelulósicas, isto é, materiais com ligações intra e intermoleculares capazes de interagir com moléculas pequenas e promover a adsorção. Como exemplo, o babaçu (*Orbignya sp.*), uma palmeira muito abundante na região centro-norte do país (somente a região Nordeste possui uma área de cerca de 14 milhões de hectares com babaçu (Batista et al. 2006)), especialmente nos Estados do Maranhão e Piauí cujos seu subprodutos, epicarpo, mesocarpo e endocarpo, são fortes candidatos a adsorver moléculas (Vieira et al. 2011b).

Alguns estudos já destacaram esta característica adsorvente do babaçu com íons metálicos, corantes têxteis e contaminantes de produto alcoólico (Bortoletto et al. 2007, Couto et al. 2015, Cruz et al. 2012, Jaguaribe et al. 2005, Lambrecht et al. 2007, Matta et al. 2008, Santana et al. 2010, Vieira et al. 2009, Vieira et al. 2011a, Vieira et al. 2011b, Vieira et al. 2010, Vieira et al. 2014). De acordo com a bibliografia é evidenciado que os subprodutos do babaçu são materiais capazes de adsorver moléculas e é um candidato para adsorver fármacos.

Com isso, o trabalho tem como objetivo a análise de adsorção de MTX em meio aquoso por subprodutos de babaçu (*Orbignya sp.*), tais como endocarpo, mesocarpo e epicarpo, a fim de se encontrar um material promissor para remoção de MTX do meio ambiente.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 Materiais

Metotrexato solução intravenosa (concentração= 25 mg/mL) - Tevametho[®] - (Teva Farmacêutica LTDA); Hidróxido de sódio (Synth); Ácido clorídrico (Synth); Nitrato de potássio (Vetec) e água deionizada. E foram utilizados sem prévio tratamento os materiais provenientes do coco babaçu: Endocarpo, Mesocarpo e Epicarpo de babaçu triturados (Babcoall), os quais previamente foram lavados com água purificada e posteriormente secados em estufa a 60°C por 24 horas.

3.2.2 Caracterizações

Os materiais derivados de babaçu (triturados e com granulometria < 180 µm) foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformador de Fourier (FTIR), utilizando o equipamento Vertex 70 (Bruker), número de onda de 600 a 4000 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e acessório de reflectância total atenuada (ATR); Difração de raios-x (DRX), com aparelho Shimadzu, modelo D600-XR A, com 2θ no intervalo de 5-75°, velocidade de varredura foi de 8,33 x 10⁻² s⁻¹, utilizando a fonte de radiação CuKα com comprimento de onda de 154 pm; Microscopia eletrônica de varredura (MEV), com microscópio eletrônico com fonte de elétrons por emissão de campo, modelo QUANTA FEG 250; E Análise da área superficial através de isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K por BET, e análise do volume e tamanho de poro pelo método BJH, usando o modelo ASAP 2420.

Os subprodutos também foram submetidos à análise reológica com a determinação da granulometria, realizada seguindo a metodologia prevista na Farmacopeia Brasileira (2011) utilizando o tamisador vibratório. Alíquotas equivalentes a 25g de cada parte do babaçu foram pesadas e submetidas a passagem forçada através de tamises previamente tarados, com aberturas de malhas de 1200 µm, 850 µm, 420 µm, 250 µm, 180 µm e 125 µm. A operação foi realizada em tamisador vibratório (BERTELR Ltda), a 60 vibrações por minuto durante 15 minutos. Por fim, foram coletadas e pesadas alíquotas referentes a cada faixa granulométrica para posterior avaliação da distribuição granulométrica média e o tamanho de partícula médio pela equação 1:

$$TMP = \sum \frac{F \times m}{100} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde, F é a fração de pós retida pelo tamiz e m é o tamanho da malha do tamiz.

3.2.3 Quantificação do metotrexato

Para a quantificação utilizou-se a metodologia adaptada de Costa e colaboradores (Costa 2012). Onde 5mg de metotrexato foi reconstituído em balão volumétrico de 50 ml com água deionizada (Concentração = 100µg/mL). Alíquotas desta solução foram diluídas no mesmo solvente em seis concentrações (4, 6, 8, 10, 12 e 14 µg/mL) para preparação da curva de calibração e construção da equação de quantificação por espectrofotometria UV-Vis, utilizando o espectrofotômetro modelo *Carry 60 varian*, $\lambda = 302$ nm.

Para quantificação do MTX, em todos os experimentos, os valores de concentração inicial (antes da adsorção) e final (após a adsorção) de MTX foram diluídos em água usando a proporção 1:10, a fim de enquadrar os valores na curva de calibração construída.

A molécula de MTX também foi analisada quanto à sua carga pelo *software* Marvin Sketch - versão 16.3.21.

3.2.4 Investigação da adsorção do metotrexato com os bioadsorventes

3.2.4.1 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero dos materiais foi determinado pelo método de adição de sólidos (Balistrieri & Murray 1981). Onde uma solução 0,1 mol/L de KNO₃ (cerca de 50 mL) teve seu pH ajustado- pH inicial (pHi)- de 2 a 11 através da adição de solução HCl e/ou NaOH a 1,0 mol/L. Depois do ajuste do pH, alíquotas de 20,0 mL foram retiradas de cada frasco e transferidas para erlenmeyeres, contendo aproximadamente 20,0 mg de cada bioadsorvente, que foram colocadas sob agitação em mesa agitadora, por 24 h, e a uma temperatura de 25 ±

1°C. Após a agitação, o sobrenadante foi centrifugado (a 3500 rpm por 10 min) e as medições do pH foram realizadas, fornecendo, assim, o pH final (pH_f). A diferença entre o pH_i e pH_f, ΔpH_{pzc}, chama-se ponto de carga zero e foi calculado a partir da Equação 2. Um gráfico de ΔpH em função do pH_i foi posteriormente plotado para determinação do pH_{pzc}:

$$\Delta pH_{pzc} = pH_i - pH_f \quad \text{Eq. 2}$$

3.2.4.2 Adsorção em 24h

Foi analisado a quantidade adsorvida máxima por 24 h de cada bioadsorventes (Uzun & Güzel 2000). No qual, cada bioadsorvente (cerca de 10 mg) foi adicionado a 10 mL de solução de MTX 100µg/mL em água purificada e colocados em agitação por 24h, a temperatura de 25 ± 1°C. Ao final do tempo, os materiais foram centrifugados a 3500 rpm por 10 min e o sobrenadante foi quantificado por espectrofotometria em UV-Vis no comprimento de onda 302 nm.

A capacidade de adsorção do adsorvente, q_e (mg/g), foi calculada conforme a (Kyzas et al. 2013):

$$q_e = (C_i - C_f) \cdot \frac{V}{m} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde, q_e é a quantidade adsorvida (µg/mg); V, volume da solução; e m , massa do adsorvente.

O material que obteve melhor desempenho na adsorção de MTX foi utilizado na realização dos seguintes experimentos: influência do pH, influência do tempo e isotermas de adsorção.

3.2.4.3 Influência do pH

A varredura de adsorção dos valores de pH foi realizada com o ajuste de pH (nos valores: 3, 4, 5, 7, 8, 9) da solução diluída de MTX em água ($C = 100\mu\text{g/mL}$). O ajuste do pH foi realizado utilizando soluções de HCl e NaOH à 1 mol/L. Posteriormente, cerca de 20 mL de solução de cada pH foi adicionado a cerca de 20 mg do bioadsorvente e colocado em agitação a 130 rpm e temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ por 6h. Após o término do tempo de agitação as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm por 10 min e quantificados por espectrofotometria (Bezerra et al. 2016).

3.2.4.3.1 Estabilidade da superfície do epicarpo de babaçu em solução ácida

Como a melhor adsorção de MTX resultou num valor de pH baixo, fez-se necessário um estudo de estabilidade com ácido para confirmação de não alteração da superfície do material. Para isso 100 mg de epicarpo foi adicionado a 100 mL de HCl 0,1 mol/L e colocados em agitação por 24h, a temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Posteriormente os materiais foram centrifugados a 3500 rpm por 15 min, retirado o sobrenadante e seco em estufa a 60°C , por 24h. O material após estabilidade foi caracterizado por FTIR utilizando os mesmos parâmetros de caracterização citados no tópico de caracterizações.

3.2.4.4 Influência do tempo

O estudo cinético para a remoção do fármaco MTX foi realizado em processo de bateladas (Vieira et al. 2009). Uma quantidade de 20,0 mL de uma solução $100\mu\text{g/mL}$ de MTX, com ajuste de pH no valor de melhor resultado do experimento anterior, foram

colocados em contato com 20 mg do adsorvente, a uma temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, e variando o tempo até o equilíbrio de saturação. Após cada período, o sobrenadante foi separado do adsorvente por centrifugação (a 3500 rpm por 10 min). A concentração foi determinada por espectrofotometria na região do UV/Vis. Os resultados da cinética foram ajustados a 3 modelos cinéticos: de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

O ajuste de pseudo-primeira ordem é obtido a partir da (Kyzas et al. 2013):

$$\log(q_{e,exp} - q_t) = \log q_{e,cal} - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Eq. 4}$$

Sendo $q_e(\text{exp ou cal})$ (mg/g) é a quantidade adsorvida do fármaco no equilíbrio, q_t (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida do fármaco no tempo t (min) e K_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem. Plotando-se o gráfico $\log(q_{e,exp} - q_t)$ em função do tempo t , obtiveram-se os parâmetros da equação de pseudo-primeira ordem, em que $q_{e,cal}$ e K_1 são os coeficientes linear e angular, respectivamente.

Para o modelo de pseudo-segunda ordem, a equação matemática é representada pela Equação 5 e Equação 6 (Ho &McKay 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,cal}^2} + \frac{1}{q_{e,cal}} t \quad \text{Eq. 5}$$

Sendo K_2 a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (mg $\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$). Plotando-se o gráfico de t/q_t em função de t encontram-se os valores dos coeficientes lineares e angulares, que são usados para calcular os valores de K_2 e $q_{e,cal}$, respectivamente.

A taxa inicial de adsorção, h (mg $\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$), quando $t \rightarrow 0$ pode ser definido como na (Ho &McKay 1999):

$$h = k_2 q_{e,cal}^2 \quad \text{Eq. 6}$$

Outro modelo estudado foi o de difusão intrapartícula, no qual a abordagem fracionada para o equilíbrio muda de acordo com uma função de $(D_t/r^2)^{0,5}$, onde D é o coeficiente de difusão dentro do adsorvente sólido e r é o raio da partícula. A equação da taxa da difusão intrapartícula pode ser escrito de acordo com a (Özacar & Şengil 2004):

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad \text{Eq. 7}$$

Onde K_{id} é a constante de difusão intrapartícula ($\mu\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), C é uma constante relacionada com a resistência à difusão e q_t é a quantidade adsorvida ($\mu\text{g/mg}$) no tempo t (min). Plotando-se o gráfico de q_t em função de $t^{1/2}$ encontram-se os valores dos coeficientes angulares e lineares, que são usados para calcular os valores de K_{id} e C , respectivamente.

3.2.4.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas colocando 20 mg de bioadsorvente em contato com 20 ml de solução de MTX em concentrações de 40 a 120 $\mu\text{g/mL}$. Esses sistemas foram colocados sob agitação nas temperatura de 25, 35 e 45 °C (298, 308 e 318 K), no pH e tempo de saturação ótimos. Após agitação, os sobrenadantes foram separado do adsorvente por centrifugação (a 3500 rpm por 10 min). A concentração foi determinada por espectrofotometria na região do UV/Vis (Equação 3).

Os dados isotérmicos foram analisados por diferentes modelos isotérmicos, a fim de se encontrar o modelo de adsorção que mais se adequa ao sistema. Utilizou-se os modelos de Langmuir (Langmuir 1918), Freundlich (Freundlich 1906), Temkin (Temkin & Pyzhev 1940) e Dubinin-Radushkevich (Equação 12, 13 e 14) (Misra 1969).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{máx}^b} + \frac{C_e}{q_{máx}} \quad \text{Eq. 8}$$

Sendo que q_e (mg/g) corresponde à quantidade de fármaco adsorvida pelo adsorvente, C_e ($\mu\text{g/mL}$) a concentração de equilíbrio da solução do fármaco, b é uma constante de proporcionalidade que engloba a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto, e $q_{m\acute{a}x}$ (mg/g) é quantidade máxima de fármaco que pode ser adsorvida. Plotando-se o gráfico de C_e/q_e em função de C_e encontra-se o coeficiente angular, que corresponde a $1/q_{m\acute{a}x}$, e o coeficiente linear, que corresponde a $1/(bq_{m\acute{a}x})$.

Os parâmetros de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional, R_L , definido pela, podendo assim, avaliar a forma da isoterma (Langmuir 1918).

$$R_L = \frac{1}{1+bC_e} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde C_e ($\mu\text{g/mL}$) é a concentração de equilíbrio mais alta e b é a constante de Langmuir. Para uma adsorção favorável os valores de R_L devem estar entre 0 e 1 ($0 < R_L < 1$), enquanto, $R_L > 1$ representa uma adsorção desfavorável. $R_L = 1$ representa uma adsorção linear e para $R_L = 0$ o processo de adsorção é irreversível.

Para se ajustar a isoterma experimental em relação a isoterma de Freundlich utiliza-se a na sua forma linearizada (Freundlich 1906):

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad \text{Eq. 10}$$

Sendo que q_e e C_e têm o mesmo significado da equação de Langmuir, K_f é uma constante relacionada com a capacidade de adsorção e n é uma constante relacionada com a intensidade de adsorção e a espontaneidade da adsorção, valores de n entre $1 < n > 10$ indicam adsorção favorável. Os valores de K_f e n podem ser obtidos através do gráfico linear de $\log q_e$

em função do $\log C_e$, sendo que o coeficiente angular é igual a $1/n$ e o coeficiente linear é igual ao $\log K_f$.

A isoterma experimental também foi ajustada ao modelo de Temkin utilizando a (Temkin &Pyzhev 1940):

$$q_e = \frac{1}{n_T} \ln K_T + \frac{1}{n_T} \ln C_e \quad \text{Eq. 11}$$

Sendo que n_T indica, quantitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do material e K_T é a constante que engloba a constante de equilíbrio. Os valores de K_T e n_T podem ser obtidos através do gráfico linear de q_e em função do $\ln C_e$, sendo que o coeficiente angular é igual a $1/n_T$ e o coeficiente linear é igual ao $\ln K_T/n_T$.

O modelo isotérmico de Dubinin-Radushkevich é geralmente aplicada para expressar o mecanismo de adsorção com uma distribuição de energia de Gauss sobre uma superfície heterogénea. É calculado segundo as equação 12 (Itodo &Itodo 2010, Misra 1969):

$$q_e = q_s(\exp)(-B_D RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})) \quad \text{Eq. 12}$$

No qual, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g); q_s , quantidade teórica adsorvida (mg/g); R é a constante dos gases (8.314 J/mol K), T é a temperatura absoluta (K) e C_e é a concentração do adsorbato em equilíbrio; B_D , constante isotérmica de Dubinin-Radushkevich ($\text{mol}^2/\text{KJ}^{-2}$), onde, B_D está relacionada com a energia livre de sorção por mol do adsorbato a medida que migra para a superfície da biomassa a partir de distância infinita na solução.

A forma linear da equação é (equação 13):

$$\ln q_e = \ln q_s - B_D RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad \text{Eq. 13}$$

Esse modelo é geralmente é aplicado para distinguir a adsorção física e química com a sua energia livre média, E , por molécula de adsorbato (para a remoção de uma molécula a

partir da sua localização no espaço de sorção ao infinito) pode ser calculado pela relação (equação 14):

$$E = \sqrt{\frac{1}{2} B_D} \quad \text{Eq. 14}$$

Já os parâmetros termodinâmicos ΔG° (energia livre de Gibbs), ΔH° (entalpia) e ΔS° (entropia) foram obtidos para os processos de adsorção em três diferentes temperaturas, usando as equações 15 e 16 (Vieira et al. 2009):

$$\log K_e = \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2,303RT} \quad \text{Eq. 15}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq. 16}$$

Onde R é a constante dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K) e K_e é a constante de equilíbrio à temperatura T , calculada através da equação 17 (Vieira et al. 2009):

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Eq. 17}$$

Onde q_e ($\mu\text{g}/\text{mg}$) é a quantidade adsorvida no equilíbrio e C_e ($\mu\text{g}/\text{mL}$) é a concentração no equilíbrio.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Caracterizações

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi utilizada para identificação dos grupos funcionais dos adsorventes. A *Figura 7* exhibe os espectros do endocarpo (a), mesocarpo (b) e epicarpo (c).

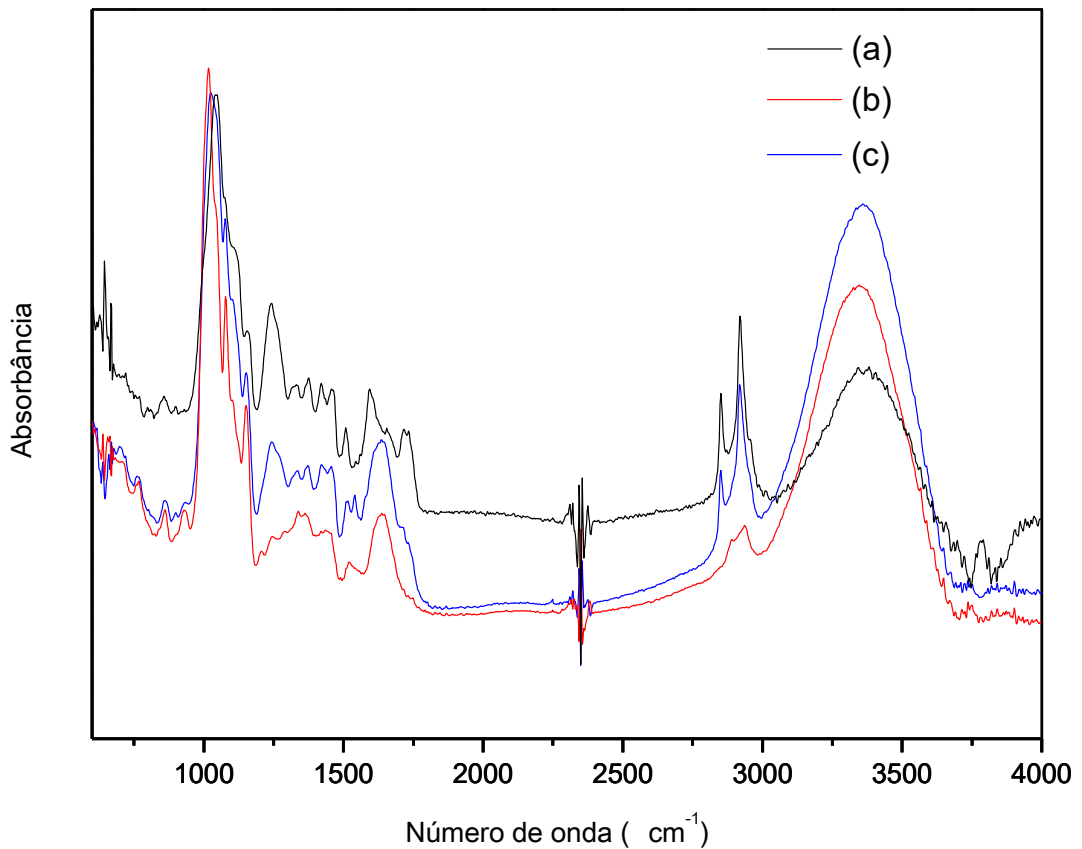


Figura 7. Espectros na região do infravermelho do Endocarpo (a), Mesocarpo (b) e Epicarpo (c).

Percebe-se que os três bioadsorventes possuem em comum bandas atribuídas à presença de -OH nos grupos 3400 a 3300 cm^{-1} , estiramentos do grupo C-H (CH_3 e CH_2) no intervalo 3000-2850 cm^{-1} , e deformações C-H entre 1450 e 1375 cm^{-1} (Vieira et al. 2010). A banda a 1639 cm^{-1} corresponde a $\delta(\text{OH})$ dos grupos hidroxila e assim como são encontrados bandas também na celulose a 1248 cm^{-1} , atribuídas a ligações n(C-O-C). E em 1160 cm^{-1} são associadas a ligação β -1,4. Aqueles entre 1200 e 1000 cm^{-1} estão relacionados com $\nu(\text{CO})$, todas referentes à estrutura da celulose (Vieira et al. 2011a). Também é visto a presença de grupos funcionais que se remetem à presença de lignina na estrutura, tais como vibrações de

anéis aromáticos (C=C) ente 1600 e 1450 cm^{-1} . Também aparecem bandas referentes à C-OH de grupos hidroxilas (álcool) em 1650 cm^{-1} para os três bioadsorventes (Tserki et al. 2005). E a presença de alcenos por volta de 1680-1600 cm^{-1} (Pavia et al. 2010).

Apenas para o epicarpo e endocarpo são visualizas bandas por volta de 2800 cm^{-1} referentes a grupos aldeídos. Além de ligação C=O (grupos carboxílicos éster) em bandas de 1750-1740 cm^{-1} e ligação n(C-OH) em 1650 cm^{-1} para os grupos alcoólicos, devido à presença mais intensa de lignina nesses materiais (Pavia et al. 2010, Vieira et al. 2011a).

A estrutura das fibras de babaçu é complexa, pelo facto de compreender diferentes microestruturas hierárquicos (estrutura de fibras lignocelulósicas) que são constituídas principalmente de uma complexa rede de três biopolímeros: Celulose (semi-cristalina), hemicelulose (amorfo) e lignina (polímero aromático) (Barra et al. 2015). Na *Figura 8* estão representados os difratogramas de raios X dos subprodutos de babaçu, evidenciando a semelhança da cristalinidade entre o endocarpo (a) e o epicarpo (c).

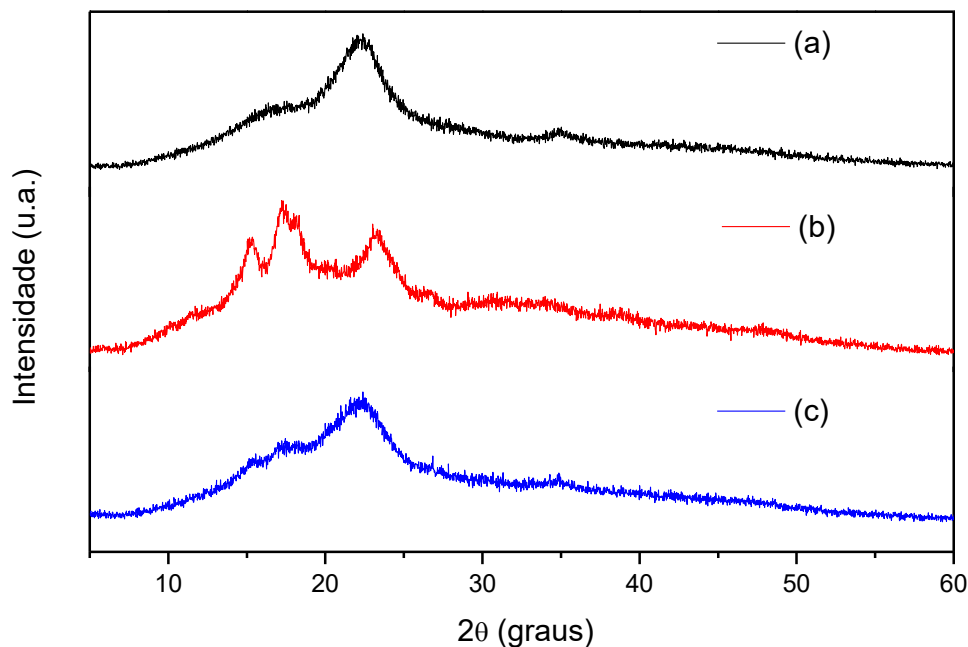


Figura 8. DRX do endocarpo (a), mesocarpo (b) e epicarpo (c).

Ainda na *Figura 8* observa-se que o endocarpo e o epicarpo apresentam um difratograma típico de celulose, com alongamentos na região amorfa ($18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$) e pico na região cristalina ($22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$) (Pereira et al. 2012). Este pico por volta de 22° também é exibido no mesocarpo. No entanto o mesocarpo (b) apresenta também dois picos a mais, 2θ por volta de 16° , que podem estar relacionados à presença de amido. Amidos com cristalinidade do tipo A apresentam picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente $15,3^\circ$; $17,1^\circ$; $18,2^\circ$ e $23,5^\circ$, semelhante ao que é visualizado na figura acima (*Figura 8- b*) (Lima et al. 2012).

A morfologia dos subprodutos de babaçu são exibidas na *Figura 9* através das imagens obtidas por MEV, onde pode-se analisar a superfície de cada material. Relacionando as *Figura 8* e *Figura 9*, percebe-se a fotomicrografia para endocarpo e epicarpo se

assemelham à da celulose (Jesus et al. 2015), enquanto que para o mesocarpo é visto a presença dos grânulos de amido (Freitas & Tavares 2005).

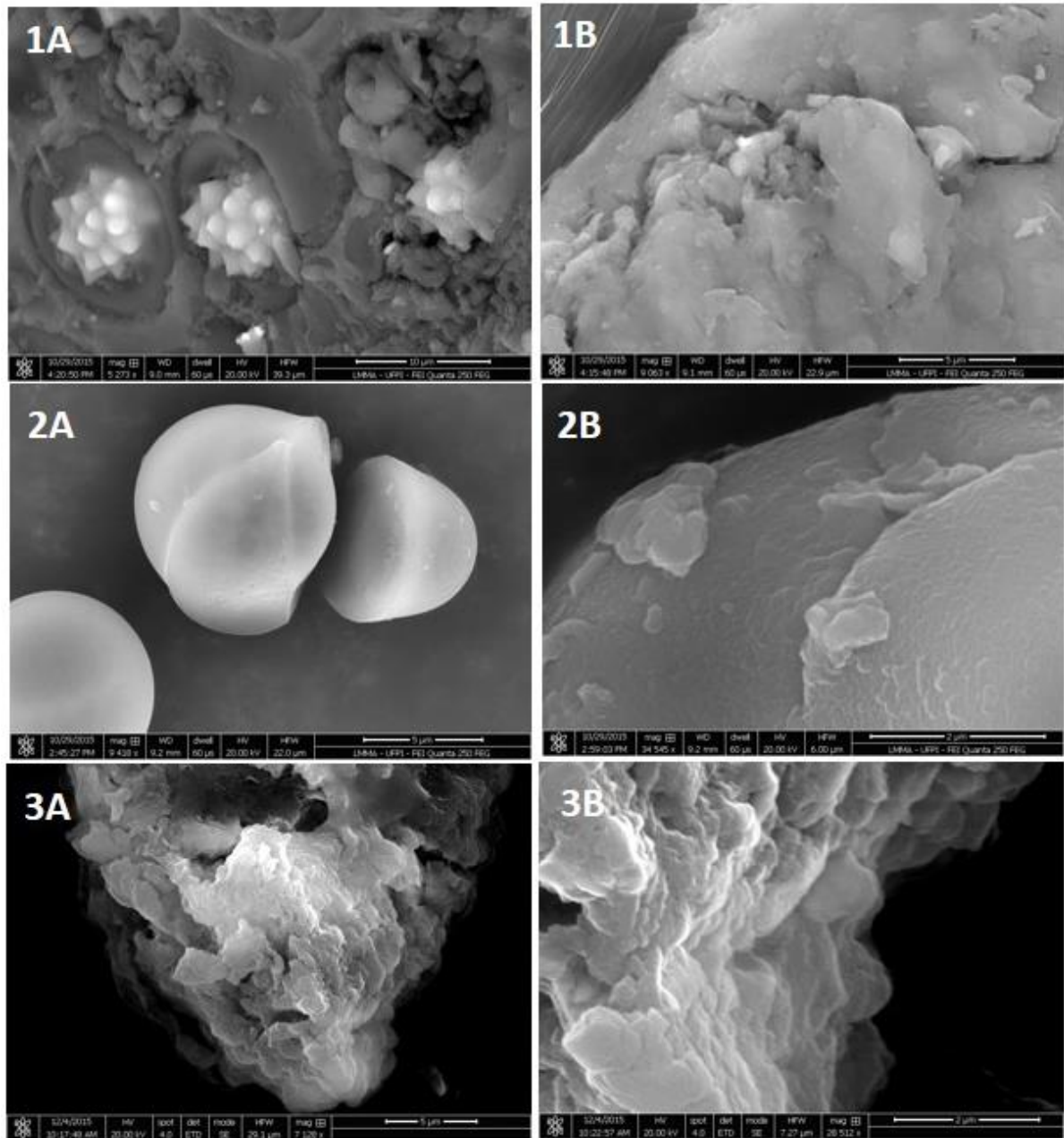


Figura 9. Imagens de MEV do endocarpo (1A, 10 μm, e 1B, 5 μm), mesocarpo (2A, 5 μm, e 2B, 2 μm) e epicarpo (3A, 5 μm, e 3B, 2 μm).

Verifica-se que entre os subprodutos, o epicarpo (Figura 9-3A e 3B) possui maior deformações, mesmo no menor aumento, de 2 μm (3B). Enquanto que o endocarpo (Figura 4-

1A e 1B) apresenta deformações no aumento maior (10 μm - 1A), mas no menor (5 μm - 1B) não. E o mesocarpo (*Figura 9 -2A e 2B*) apresenta-se em todas as imagens com sua superfície bem plana e sem ranhuras. Os materiais adsorptivos sólidos devem ter a área de superfície razoavelmente alta ou deve ter relativamente grande rede de poros para transporte de moléculas para o interior. Para isso, o sólido poroso deve possuir tamanho dos poros com uma porosidade razoável, ou seja, mesoporos, quando a finalidade é a adsorção (Hsieh &Teng 2000). Por isso as imagens de MEV devem ser associadas aos resultados quantitativos obtidos pela adsorção/dessorção e N_2 e granulometria (*Tabela 4*).

Tabela 4. Análise da superfície dos subprodutos de babaçu e tamanho médio de partícula.

	Área superficial	Volume de poro	Diâmetro médio	TMP (μm)
Bioadsorvente	(m^2/g)	(cm^3/g)	de poro (nm)	
Endocarpo	9,4630	0,0032	4,5200	143,7400
Mesocarpo	5,6430	0,0014	3,6800	85,9700
Epicarpo	11,0010	0,0036	4,7500	84,9000

Legenda: TMP, Tamanho médio das partículas.

O experimento de adsorção e dessorção de N_2 traz como resultado a área superficial, volume e o tamanho dos poros. A partir da *Tabela 4*, observa-se que o adsorvente com maior área superficial, volume e tamanho de poro é o epicarpo, valores estes que entram em concordância com o publicado por Vieira et al 2011. Em relação ao tamanho de poro, todos os subprodutos possuem mesoporos. Segundo a classificação, mesoporos são o que estão entre 2 e 50 nm (Hsieh &Teng 2000).

Após análise granulométrica inicial (sobre a distribuição do tamanho de partículas dos pós) foi realizado uma separação granulométrica ($<180\mu\text{m}$), para melhor manuseio e

padronização dos adsorventes. Com isso, calculou-se o tamanho médio das partículas e pode-se observar o maior TMP para o endocarpo e o menor para o epicarpo.

Os dados exibidos nestas caracterizações com os subprodutos de babaçu são conciliadas aos resultados também obtidos por outros estudos dos mesmos materiais, como o mesocarpo e o epicarpo, confirmando a concordância dos resultados deste trabalho (Vieira et al. 2011a, Vieira et al. 2011b). No entanto, não foi encontrado nenhum outro estudo anterior que apresente a caracterização do endocarpo, sobretudo com a finalidade de adsorção. Isso se deve a maior dificuldade de obtenção dessa parte do babaçu, sendo o seu maior uso para a produção de carvão (Teixeira 2002).

Através dos resultados de caracterização também percebe-se que o epicarpo de babaçu é o material mais promissor para adsorção. Isso porque obteve a maior área superficial e maiores volume de poro e tamanho de poro mesmo com o menor tamanho de partícula. Ou seja, em um volume menor de epicarpo de babaçu vão existir mais campos (mesoporos) para adsorção do que nos outros materiais. O mesmo sendo observado também nas imagens de MEV, onde o epicarpo mostrou ter mais deformações em sua superfície do que o demais materiais.

3.3.2 Investigação da adsorção do metotrexato com os bioadsorventes

O número de estudos de adsorção para descontaminação de medicamentos antineoplásicos no meio ambiente ainda é bem pequeno, visto que apenas um modelo teórico de sílica modificada foi estudada para adsorção de compostos derivados da platina (Komendova-Vlasankova 2001) e os materiais Anasorb 708 e Strata X para adsorção de ciclofosfamida (Odraska et al. 2011). No entanto este é um problema que vem trazendo cada vez mais foco e interesse dos pesquisadores, pois ainda no final de 2015 Lutterberk et al.

publicaram um trabalho sobre a remoção de MTX em águas residuais por processos avançados de oxidação com biodegração aeóbia, o que demonstra a relevância do tema (Lutterbeck et al. 2015). E no início de 2016 uma revisão sobre métodos de quantificação de MTX no ambiente marinho foi publicada trazendo importância ao assunto (Aguirre-Martínez et al. 2016).

3.3.2.1 Ponto de carga zero (pHcz)

Na *Figura 10* observa-se o ponto de carga zero e o comportamento dos materiais em relação a modificação de pH.

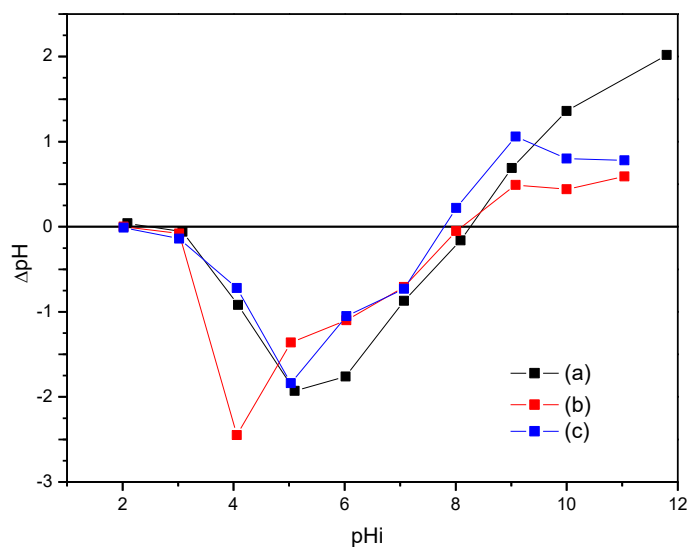


Figura 10. Ponto de carga zero do endocarpo (a), mesocarpo (b) e epicarpo (c).

Entre os valores de pH 2 e 8, todos os materiais estão predispostos a adsorver prótons. No valor de pH próximo a 8, as cargas positivas e negativas são equivalentes. Este ponto de equivalência é chamado de ponto de carga zero, pHpcz, que corresponde ao valor em que a curva intercepta o ponto em que a variação do pH é nula. Após o pH 8 a superfície do

endocarpo (*Figura 10- a*) começam a liberar prótons de forma crescente até o valor final (pH 12). No entanto, os outros adsorventes se comportam de forma diferente. O mesocarpo (*Figura 10- b*) se mantém quase constante em relação ao ΔpH e no epicarpo (*Figura 10- c*) há um aumento considerado de liberação de prótons até pH 9, se mantém constante até pH 10 e aumenta de forma considerável novamente.

O pH do meio pode afetar a carga da superfície dos adsorventes, bem como seu grau de ionização e, em seguida, as espécies de adsorção (Alencar et al. 2014). Obtendo-se os parâmetros do ponto de carga zero, pH_{pcz} , é possível determinar o pH em que os materiais tem carga zero na superfície, bem como os valores de pH em que a superfície do material apresenta cargas negativas ou positivas, exibidos na *Figura 10*. Quando o pH da solução é menor do que o pH_{pcz} do material sólido a superfície deste ficará carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução for maior do que o pH_{pcz} do material sólido a superfície deste ficará carregada negativamente (Vieira et al. 2011b). Segundo Deolin et al., (2013), este parâmetro é importante porque permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma, avaliar porque dependendo do pH da solução a adsorção ocorre de maneira mais eficiente do que em outro (Deolin et al. 2013).

Estes resultados podem confirmar que o pH do meio pode influenciar na superfície dos adsorventes, isto é, os íons (H^+ ou OH^-) presentes em solução podem interagir com os sítios ativos dos materiais, alterando, assim, o balanço de cargas do meio. E, a partir desses resultados, pode-se prever que tipo de substância possivelmente pode ser adsorvida em sua superfície de acordo com o pH do meio (Fukahori et al. 2011).

3.3.2.2 Quantificação de metotrexato

A *Figura 11* exibe a curva de calibração obtida a partir de concentrações crescentes de MTX em meio aquoso (4-14 µg/mL) no comprimento de onda de 302 nm, com um R² de 0,99947. A partir dessa curva, extraiu-se a equação da reta que foi utilizada para quantificar o MTX antes e após o contato com os materiais adsorventes.

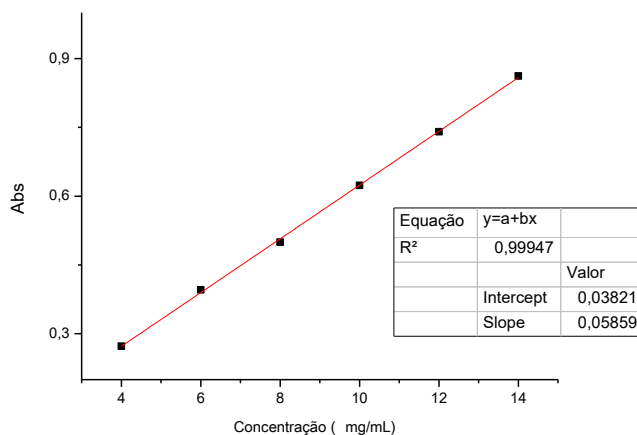


Figura 11. Curva de calibração do metotrexato em solução aquosa.

A especificidade da curva de calibração com $\lambda = 302$ nm está exibida na *Figura 12*, na qual exibe o pico de absorção com o mesmo comprimento de onda em todas as concentrações de MTX utilizadas.

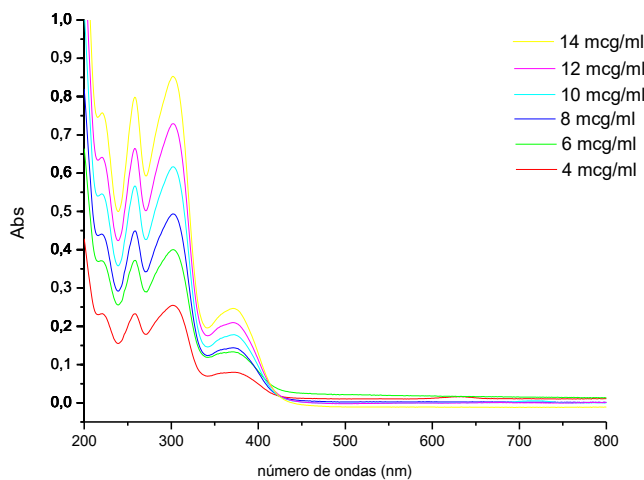


Figura 12. Especificidade do método para o comprimento de onda 302 nm em diferentes concentrações de metotrexato.

Na *Figura 13* pode-se observar que com a mudança de pH do meio o pico de absorção característico ($\lambda = 302$ nm) não é alterado. E a *Figura 14*, mostra a protonação/desprotonação do MTX em cada valor de pH, identificando as mudanças no espectro próximos a 250 e 350 nm da *Figura 13*. Na *Figura 14*, percebe-se que a molécula de MTX é protonada em pH ácido e desprotonada a partir do pH 4. E o seu ponto isoelétrico, isto é, ponto no qual as cargas positivas são iguais às cargas negativas é em 2,94 (*Figura 15*).

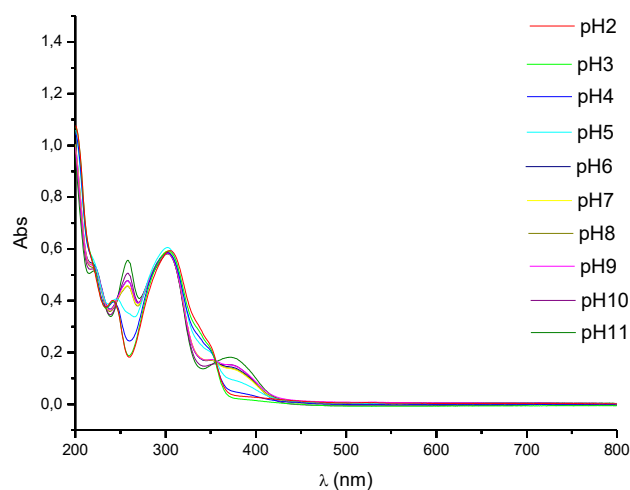


Figura 13. Especificidade do método para o comprimento de onda 302 nm em diferentes valores de pH da solução.

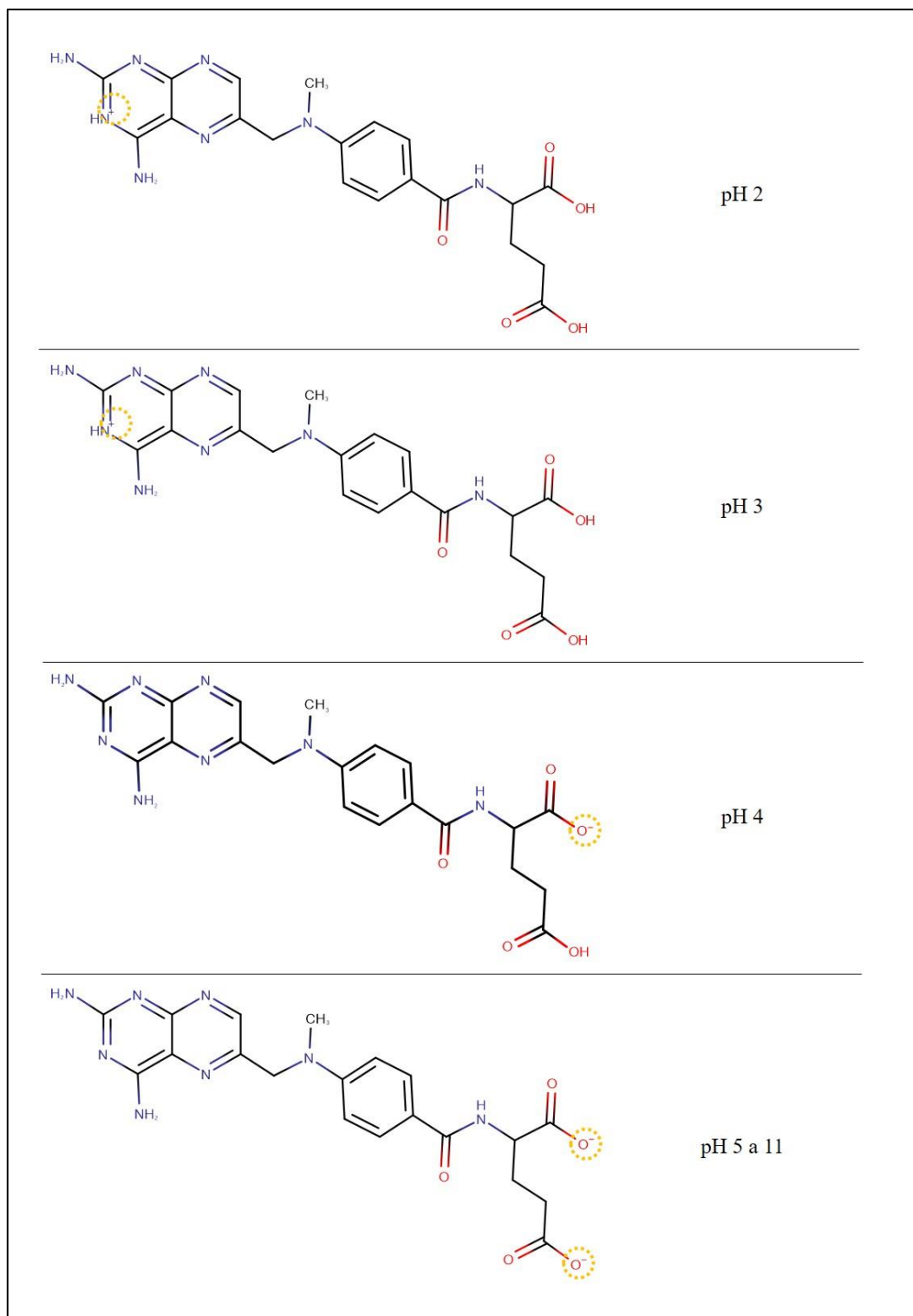


Figura 14- Protonação/desprotonação da molécula de MTX em diferentes valores de pH.

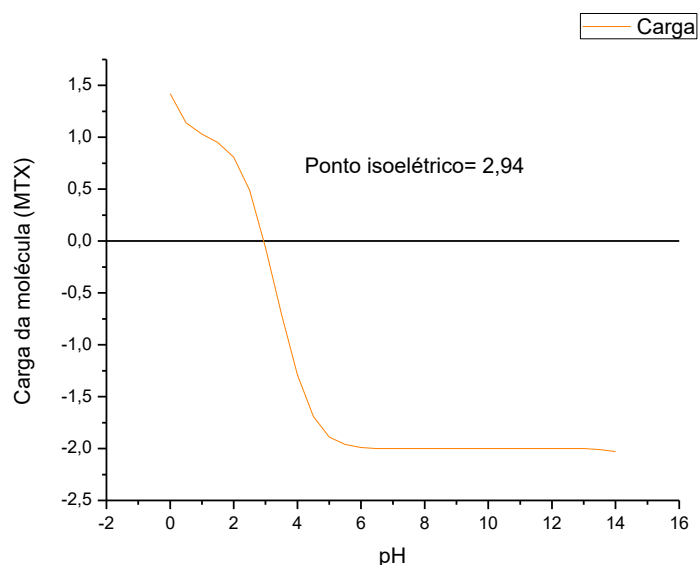


Figura 15- Ponto isoelétrico do MTX.

O ponto isoelétrico corresponde ao valor de pH onde uma molécula, por exemplo, um fármaco, apresenta carga elétrica líquida igual a zero, isto é, é o pH no qual há equilíbrio entre as cargas negativas e positivas dos grupamentos iônicos (Gratieri et al. 2008). A Figura 15 exhibe o ponto isoelétrico do MTX que foi no pH 2,94, no qual pode-se observar que nos valores de pH abaixo a baixo desse ponto a molécula do MTX encontra-se com cargas positivas (protonada) e em valores acima, com cargas negativas (desprotonado).

3.3.2.3 Adsorção de 24h

O experimento de adsorção de 24h foi realizado a fim de se identificar o subproduto de babaçu que adsorvesse melhor o fármaco estudado. Como uma forma de triagem para os testes de adsorção mais específicos (cinética e isothermas). Os resultados desse teste estão na *Tabela 5*.

Tabela 5. Quantidade adsorvida (q_e) de metotrexato nos subprodutos de babaçu

Bioadsorvente	q_e (mg/g)
Endocarpo	2,0000
Mesocarpo	1,6181
Epicarpo	3,6303

Dentre os subprodutos do babaçu, o epicarpo obteve um resultado melhor em relação aos demais (Tabela 5). E com isso, pode-se relacionar os resultados obtidos deste experimento com os das caracterizações por MEV e da área superficial, tamanho e volume de poros, nos quais evidenciaram o epicarpo de babaçu com as melhores características adsorptivas. A partir desse resultado, o material selecionado para realização das outras etapas de adsorção foi o epicarpo.

3.3.2.4 Influência do pH na adsorção de metotrexato em epicarpo

A Figura 16 exibe a q_e de MTX após a varredura em diferentes valores de pH do meio. Onde pode-se observar a adsorção máxima de 12 mg/g em pH ácido (pH 3), com diminuição progressiva da adsorção com o aumento do valor de pH. Esse fato nos remete às características físico-químicas do próprio fármaco, já que o MTX se mostrou protonado em pH baixo (Figura 17). E o material (epicarpo) mostrou adsorver melhor substâncias protonadas em pH entre 2 e 8 (Figura 10, análise do ponto de carga zero).

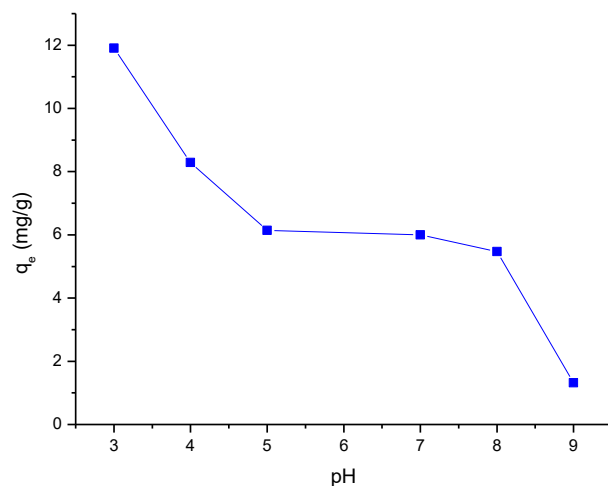


Figura 16. Varredura de pH na adsorção de metotrexato

Na *Figura 17*, pode-se observar que a presença de ácido do meio não altera consideravelmente a superfície do epicarpo, já que não houve mudanças significativas no espectro de infravermelho do material após o teste de estabilidade com ácido.

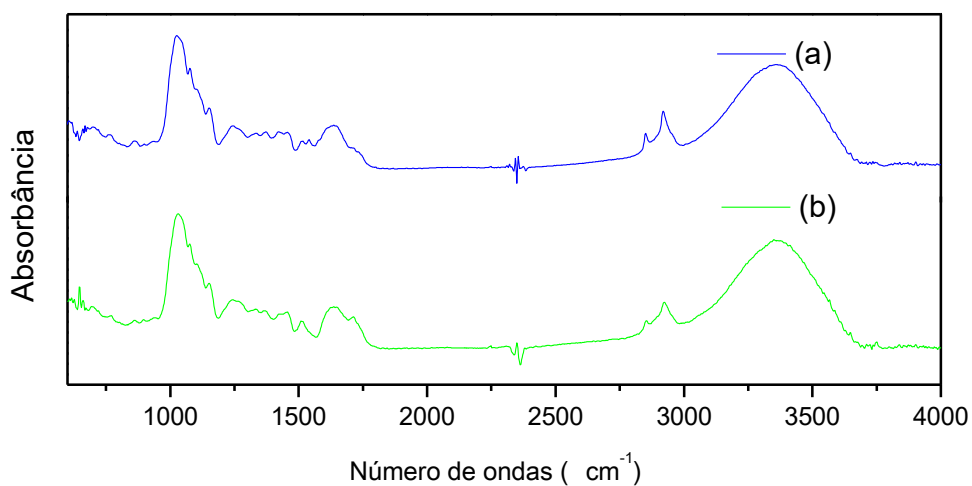


Figura 17. FTIR antes (a) e após (b) teste de estabilidade com ácido (HCl a 0,1 mol/L).

3.3.2.5 Influência do tempo na adsorção de metotrexato em epicarpo

A cinética de adsorção mostrou que o equilíbrio ocorre de forma rápida (em 45 minutos), com adsorção máxima de 13mg/g (*Figura 18*).

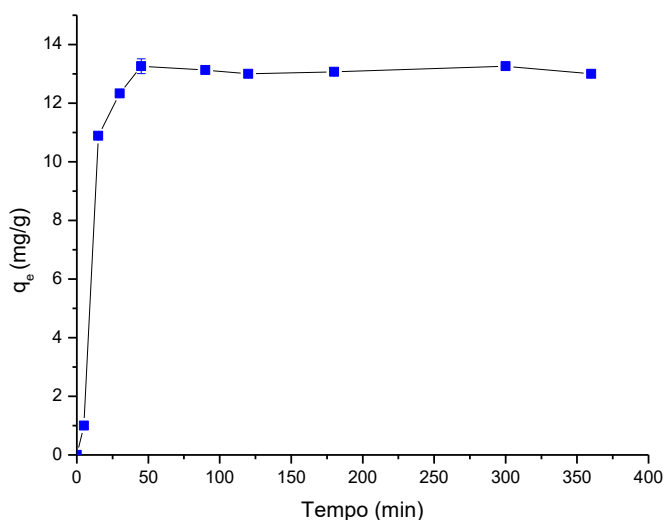


Figura 18. Cinética de adsorção de metotrexato em epicarpo por 6h.

A partir dos modelos cinéticos analisados, o que mais se enquadrou nesse sistema foi o pseudo-segunda ordem com o maior valor coeficiente de correção ($R^2=0,9736$), *Tabela 6*. Apresentando uma taxa de adsorção de $0,8858 \text{ mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$. Este mecanismo de adsorção mostra que a reação na superfície do adsorvente é a etapa que controla a velocidade da adsorção (Bezerra et al. 2016, Vadivelan &Kumar 2005).

A natureza do processo de sorção depende das características físicas ou químicas do sistema adsorvente e também sobre as condições do sistema. O modelo pseudo-segunda ordem sugere que o processo de adsorção do MTX é devido a quimiossorção. Esta adsorção

química pode ocorrer por os grupos funcionais polares de lignina, que incluem álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos fenólicos, hidróxidos, e éteres, como agentes de ligação química (Vadivelan & Kumar 2005).

Tabela 6. Modelos cinéticos da adsorção de MTX em epicarpo.

Modelo	Parâmetro	
Pseudo-primeira ordem	K_1	0,0099 (min^{-1})
	$Q_{e(\text{cal})}$	2,5441 (mg g^{-1})
	R^2	0,3400
Pseudo-segunda ordem	K_2	0,0045 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)
	$Q_{e(\text{cal})}$	13,92 (mg g^{-1})
	R^2	0,9736
	H	0,8858 ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)
Difusão intrapartícula	K_{id}	0,5764 ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)
	C	5,196
	R^2	0,4287

3.3.2.6 Isotermas de adsorção de metotrexato em epicarpo

Através da Figura 19 e da Tabela 7 interpreta-se como o MTX é adsorvido pelo epicarpo em diferentes concentrações e temperaturas pelos modelos isotérmicos.

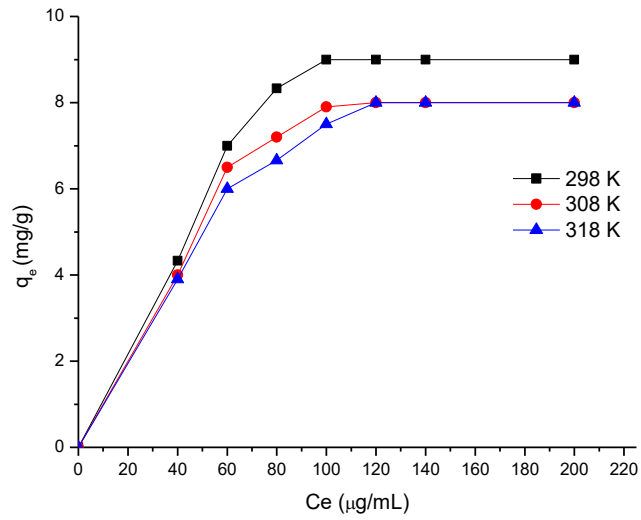


Figura 19- Isotermas de adsorção de MTX em epicarpo.

A Figura 19 exibe uma adsorção maior para as concentrações analisadas à temperatura de 298 K. E esses valores foram analisados matematicamente a fim de se encontrar o melhor modelo isotérmico para explicar o processo de adsorção (Tabela 4).

Tabela 7. Parâmetros obtidos com os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin- Radushkevich para adsorção de MTX em epicarpo, nas temperaturas de 298, 308 e 318 K, pH 3 e tempo de saturação de 45 min.

	Langmuir		Freudlich		Temkin		Dubinin-Radushkevich	
T= 298K	q _{máx}	11,50 (mg/g)	n	2,3341	n _T	0,3506	B _D	0,0077 (mol ² KJ ⁻²)
	B	0,0240 (L/mg)	K _f	1,1047 (L/g)	K _T	0,1737 (L/g)	q _s	12,25 (mg/g)
	R ²	0,92226	R ²	0,66833	R ²	0,72023	E	0,06204 (KJmol ⁻²)
	R _L	0,2941					R ²	0,88424
T= 308K	q _{máx}	10,01 (mg/g)	n	2,4964	n _T	0,4157	B _D	0,0069 (mol ² KJ ⁻²)
	B	0,0262 (L/mg)	K _f	1,1210 (L/g)	K _T	0,2025 (L/g)	q _s	10,62 (mg/g)
	R ²	0,94001	R ²	0,67156	R ²	0,73116	E	0,0587 (KJmol ⁻²)
	R _L	0,2756					R ²	0,8837
T= 318K	q _{máx}	10,49 (mg/g)	n	2,2793	n _T	0,3820	B _D	0,0071 (mol ² KJ ⁻²)
	B	0,0204 (L/mg)	K _f	0,9115 (L/g)	K _T	0,1466 (L/g)	q _s	10,55 (mg/g)
	R ²	0,94743	R ²	0,78075	R ²	0,83884	E	0,0595 (KJmol ⁻²)
	R _L	0,2893					R ²	0,94779

Através da Tabela 7 é observado que em todas as temperaturas o modelo de Langmuir foi o que melhor se enquadrou e na temperatura, devido aos maiores fatores de correlação linear (R^2).

O modelo de Langmuir descreve quantitativamente a formação de uma monocamada do material adsorvido sobre a superfície exterior do adsorvente. Desse modo, o modelo de Langmuir representa a distribuição de equilíbrio das moléculas adsorvidas entre as fases sólida e líquida. O modelo assume energias uniformes de adsorção na superfície e sem transmigração das adsorvato na plano da superfície (Dada et al. 2012). Percebe-se que as reações de adsorção são favoráveis devido ao R_L calculado no modelo de Langmuir, pois estão entre 0 e 1 (Sime 2000).

Já o modelo de Dubinin- Radushkevich estima a porosidade característica da biomassa e a energia aparente de adsorção. É aplicado, geralmente, para distinguir o tipo de adsorção (física ou química) a partir da energia livre média (Dada et al. 2012). Neste modelo, “E” é um parâmetro usado para predizer o tipo de adsorção (Itodo & Itodo 2010).

O modelo de Temkin leva explicitamente em conta as interações entre adsorvente e adsorvido, onde a sorção é caracterizada por uma distribuição uniforme da energia de ligação, até alguma energia ligação máxima (Dada et al. 2012). Já o modelo Freundlich descreve uma adsorção não-ideal em superfícies heterogêneas e com múltiplas camadas de adsorção. Este modelo assume que os sítios de ligações mais fortes são ocupados primeiro e que a força de ligação diminui com o aumento do grau de ocupação do local (Bezerra et al. 2016).

Em se tratando da espontaneidade de reação de ação, na Tabela 8 é exibido os valores termodinâmicos obtidos a partir das isotermas. Pode-se observar que os valores correspondem a um processo exotérmico (entalpia negativa). A entropia do sistemas é negativa, ou seja, a mobilidade das partículas é diminuída no sistema em equilíbrio. E a

energia de Gibbs é positiva. Através do ΔG pode-se extrair que quanto maior a temperatura menos espontâneo é o processo (Vieira et al. 2009).

Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos para adsorção de MTX em epicarpo.

Material	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (KJ mol ⁻¹)		
			298 K	308 K	318K
Epicarpo	-12194,89	-60,86			
			5,941	6,550	7,159

3.4 CONCLUSÃO

Os subprodutos de babaçu possuem características adequadas para serem utilizados como materiais adsorptivos, tais como área de superfície, volume de poro, entre outros. Foi comprovado que os materiais derivados do babaçu foram eficazes na adsorção do medicamento antineoplásico metotrexato e, dentre os subprodutos de babaçu, o epicarpo foi o que melhor adsorveu o fármaco estudado. E, levando em consideração que o MTX pertence a uma classe de medicamentos com características químicas semelhantes, pode-se prever que os subprodutos de babaçu tem capacidade de adsorver outros fármacos antineoplásicos.

Para a adsorção em si, os parâmetros ideais para adsorção de MTX em epicarpo foram pH 3, temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e o tempo de equilíbrio de adsorção de 45 min. Segundo os estudos cinéticos, o de modelo de pseudo-segunda ordem foi o modelo que mais se ajustou. E em relação às isotermas, nas três temperaturas estudadas, o modelo que mais se ajustou foi a de Langmuir. Demonstrando que a etapa limitante para o processo de adsorção de MTX em epicarpo é a reação na superfície do material e

que esse processo ocorre em única camada. Pode-se concluir também que a adsorção não ocorre de forma termodinamicamente espontânea.

Com isso, o epicarpo de babaçu é um material promissor para pesquisa e desenvolvimento de filtros ecológicos para remoção de fármacos de ambientes hospitalares ou da indústria farmacêutica.

REFERÊNCIAS

Aguirre-Martínez GV, Okello C, Salamanca MJ, Garrido C, Del Valls TA, Martín-Díaz ML (2016): Is the step-wise tiered approach for ERA of pharmaceuticals useful for the assessment of cancer therapeutic drugs present in marine environment? *Environmental Research* 144, Part A, 43-59

Ahmaruzzaman M (2008): Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Colloid Interface Sci* 143, 48-67

Alencar JM, Oliveira FJVE, Airoidi C, Silva Filho EC (2014): Organophilic nickel phyllosilicate for reactive blue dye removal. *Chemical Engineering Journal* 236, 332-340

Almeida VLd, Leitão A, Reina LdCB, Montanari CA, Donnici CL, Lopes MTP (2005): Cancer and cell-cycle specific anti-neoplastic agents and non-cell cycle specific that interact with DNA: An Introduction (in Portuguese). *Química Nova* 28, 118-129

Balistreri LS, Murray JW (1981): The surface chemistry of goethite (α -FeOOH) in major ion seawater. *American Journal of Science* 281, 788-806

Barra B, Santos S, Bergo P, Alves C, Ghavami K, Savastano H (2015): Residual sisal fibers treated by methane cold plasma discharge for potential application in cement based material. *Industrial Crops and Products* 77, 691-702

Batista CP, Torres OM, Matias JEF, Moreira ATR, Colman D, Lima JHF, Macri MM, Rauen Jr. RJ, Ferreira LM, Freitas ACT (2006): Efeito do extrato aquoso de *Orbignya phalerata* (babaçu) na cicatrização do estômago em ratos: estudo morfológico e tensiométrico. *Acta Cirurgica Brasileira* 21, 26-32

Bezerra RDS, Morais AIS, Osajima JA, Nunes LCC, Filho ECS (2016): Development of new phosphated cellulose for application as an efficient biomaterial for the incorporation/release of amitriptyline. *International Journal of Biological Macromolecules*

Bilal M, Shah JA, Ashfaq T, Gardazi SMH, Tahir AA, Pervez A, Haroon H, Mahmood Q (2013): Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—A review. *Journal of Hazardous Materials* 263, Part 2, 322-333

Bortoletto EC, Igarashi-Mafra L, Sorbo A, Galliani NA, de Barros M, Tavares CRG (2007): Silver removal in radiographic wastewaters. *Acta Scientiarum-Technology* 29, 37-41

Costa ea (2012): Development and validation of spectrophotometric method for determination of methotrexate incorporated into PLGA implants: application to quality control analyses. *Int. J. Drug Dev. & Res* 5, 154-160

Couto OM, Matos I, da Fonseca IM, Arroyo PA, da Silva EA, de Barros MASD (2015): Effect of solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 93, 68-77

Cruz ETL, Da Silva GM, Freitas RM, Silva-Filho EC, Nunes LCC (2012): Coal active babassu adsorption in colour for the treatment of industrial waste. *Periodico Tche Quimica* 9, 33-40

Dada A, Olalekan A, Olatunya A, Dada O (2012): Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *Journal of Applied Chemistry* 3, 38-45

Deolin MHS, Fagnani HMC, Arroyo PA, Barros MASD (2013): Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. *Encontro Internacional de produção científica*

Ferreira M, Chaves LL, Lima SAC, Reis S (2015): Optimization of nanostructured lipid carriers loaded with methotrexate: A tool for inflammatory and cancer therapy. *International Journal of Pharmaceutics* 492, 65-72

Floridia L, Pietropaolo AM, Tavazzani M, Rubino FM, Colombi A (1999): High-performance liquid chromatography of methotrexate for environmental monitoring of surface contamination in hospital departments and assessment of occupational exposure. *Journal of Chromatography B* 726, 95-103

Freitas M, Tavares D (2005): Caracterização do grânulo de amido de bananas (AAA-nanicação e AAB-terra) musa musa. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 25, 217-222

Freundlich HMF (1906): Over the adsorption in solution. *Journal of physical chemistry* 57, 385-470

Fukahori S, Fujiwara T, Ito R, Funamizu N (2011): pH-Dependent adsorption of sulfa drugs on high silica zeolite: Modeling and kinetic study. *Desalination* 275, 237-242

Gratieri T, Gelfuso GM, Lopez RFV (2008): Princípios básicos e aplicação da iontoforese na penetração cutânea de fármacos. *Química Nova* 31, 1490-1498

Ho Y-S, McKay G (1999): Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry* 34, 451-465

Hsieh C-T, Teng H (2000): Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. *Carbon* 38, 863-869

Idder S, Ley L, Mazellier P, Budzinski H (2013): Quantitative on-line preconcentration-liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for the determination of pharmaceutical compounds in water. *Analytica Chimica Acta* 805, 107-115

Itodo A, Itodo H (2010): Sorption energies estimation using Dubinin-Radushkevich and Temkin adsorption isotherms. *Life science journal-acta zhengzhou university overseas edition* 7, 31-39

Jaguaribe EF, Medeiros LL, Barreto MCS, Araujo LP (2005): The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 22, 41-47

Jesus M, Sousa T, Mori F, Guimarães B (2015): Fibras vegetais com potencial para reforço de compósitos poliméricos analisados a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV. *O Papel* 76, 61-63

Komendova-Vlasankova R (2001): Determination of trace amounts of platinum group metals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, after separation and preconcentration, in environmental samples. *Chemicke Listy* 95, 805-806

Kummerer K, Haiss A, Schuster A, Hein A, Ebert I (2014): Antineoplastic compounds in the environment-substances of special concern. *Environmental science and pollution research international*

Kümmerer K (2010): Pharmaceuticals in the Environment. *Annual Review of Environment and Resources* 35, 57-75

Kyzas GZ, Lazaridis NK, Deliyanni EA (2013): Oxidation time effect of activated carbons for drug adsorption. *Chemical engineering journal* 234, 491-499

Lambrecht R, Barros M, Cossich ES, Silva EA, Matta GKL, Stachiw R (2007): Adsorption of Reactive Blue 5G dye by activated carbon and pyrolyzed shale oil residue. *Adsorption Science & Technology* 25, 741-749

Langmuir I (1918): The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society* 40, 1361-1403

Lima BN, Cabral TB, Neto RP, Tavares MIB, Pierucci APT (2012): Estudo do amido de farinhas comerciais comestíveis. *Polímeros* 22, 486-490

Lutterbeck CA, Baginska E, Machado ÊL, Kümmerer K (2015): Removal of the anti-cancer drug methotrexate from water by advanced oxidation processes: Aerobic biodegradation and toxicity studies after treatment. *Chemosphere* 141, 290-296

Matta GKL, Barros M, Lambrecht R, da Silva EA, Lima OCD (2008): Dynamic Isotherms of Dye in Activated Carbon. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* 11, 365-369

Misra DN (1969): Adsorption on heterogeneous surfaces: A dubinin-radushkevich equation. *Surface Science* 18, 367-372

Negreira N, de Aida ML, Barcelo D (2014): Cytostatic drugs and metabolites in municipal and hospital wastewaters in Spain: Filtration, occurrence, and environmental risk. *Science of the Total Environment* 497, 68-77

Odraska P, Dolezalova L, Piler P, Oravec M, Blaha L (2011): Utilization of the solid sorbent media in monitoring of airborne cyclophosphamide concentrations and the implications for occupational hygiene. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 1480-1487

Özacar M, Şengil İA (2004): Application of kinetic models to the sorption of disperse dyes onto alunite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 242, 105-113

Pavia DL, Lampman GM, Kriz G, Vyvyan JR (2010): *Introdução à espectroscopia*. Cengage Learning 4

Pereira PHF, Voorwald HCJ, Cioffi MOH, Pereira MLCPdS (2012): Preparação e caracterização de materiais híbridos celulose/NbOPO₄.nH₂O a partir de celulose branqueada de bagaço de cana-de-açúcar. *Polímeros* 22, 88-95

Santana SAA, Vieira AP, da Silva EC, Melo JCP, Airoidi C (2010): Immobilization of ethylenesulfide on babassu coconut epicarp and mesocarp for divalent cation sorption. *Journal of Hazardous Materials* 174, 714-719

Sessink PJM, Boer KA, Scheefhals APH, Anzion RBM, Bos RP (1992): Occupational exposure to antineoplastic agents at several departments in a hospital- environmental contamination and excretion of cyclophosphamide and ifosfamide in urine of exposed workers. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 64, 105-112

Sime RJ (2000): The Langmuir Adsorption Isotherm. Infohost. Nmt. Edu, 7

Teixeira MA (2002): Biomassa de babaçu no Brasil. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL.

Temkin MI, Pyzhev V (1940): Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. Acta physiochim 12, 327-356

Tserki V, Matzinos P, Kokkou S, Panayiotou C (2005): Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 36, 965-974

Uzun I, Güzel F (2000): Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solution by activated carbon and comparison of percent adsorption results of activated carbon with those of some other adsorbents. Turkish Journal of Chemistry 24, 291-298

Vadivelan V, Kumar KV (2005): Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. Journal of Colloid and Interface Science 286, 90-100

Vieira AP, Santana SA, Bezerra CW, Silva HA, Chaves JA, de Melo JC, da Silva Filho EC, Airoidi C (2009): Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. J Hazard Mater 166, 1272-8

Vieira AP, Santana SAA, Bezerra CWB, Silva HAS, de Melo JCP, da Silva Filho EC, Airoidi C (2010): Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. Chemical Engineering Journal 161, 99-105

Vieira AP, Santana SAA, Bezerra CWB, Silva HAS, Chaves JAP, de Melo JCP, da Silva Filho EC, Airoidi C (2011a): Epicarp and Mesocarp of Babassu (*Orbignya speciosa*): Characterization and Application in Copper Phtalocyanine Dye Removal. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 22, 21-29

Vieira AP, Santana SAA, Bezerra CWB, Silva HAS, Chaves JAP, Melo JCP, Silva Filho EC, Airoidi C (2011b): Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp (*Orbignya speciosa*). *Chemical Engineering Journal* 173, 334-340

Vieira AP, Santana SAA, Bezerra CWB, Silva HAS, Santos KCA, Melo JCP, Silva Filho EC, Airoidi C (2014): High performance maleated lignocellulose epicarp fibers for copper ion removal. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 31, 183-193

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na busca por métodos de tratamento de efluentes farmacêuticos, a técnica de adsorção se apresenta como uma técnica viável e de baixo custo. Assim buscou-se um material de fácil acesso e grande disponibilidade para este fim. O babaçu (*Orbignya sp.*) é um fruto bastante encontrado no meio norte do país. Alguns estudos já trazem à tona a característica adsortiva dos subprodutos desse fruto, tais como, mesocarpo, epicarpo e carvão ativado de babaçu.

Através da revisão prospectiva e tecnológica, verificou-se que 12 artigos e 1 patente descrevem os derivados do coco babaçu como adsorventes de diversos poluentes, tais como corantes e íons metálicos. E dentre os materiais mais utilizados, destaca-se o carvão ativado de coco babaçu.

Através de caracterizações constatou-se que os subprodutos de babaçu são constituídos basicamente de fibras lignocelulósicas e no mesocarpo também há a presença de amido. Esses polímeros naturais que constituem as fibras lignocelulósicas e o amido são os responsáveis pelas características adsortivas. E com isso, constatou-se que o subproduto que melhor adsorve o fármaco antineoplásico metotrexato é o epicarpo de babaçu.