

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FÁRMACOS A PARTIR DO USO DE LP E CAL COMO ADSORVENTES

Angélica Fátima Mantelli Streit ¹

Rodrigo Sasso Verdi ²

Susanne Pedroso Druzian ³

Letícia Nascimento Côrtes ⁴

Guilherme Luiz Dotto ⁵

Gabriela Carvalho Collazzo ⁶

Resumo:

A poluição da água por contaminantes emergentes, como os fármacos, vem ganhando notória atenção. Muitos desses fármacos são considerados ambientalmente bioacumuladores, persistentes, e desreguladores endócrinos. Assim, podem provocar diversos efeitos adversos, ainda não bem compreendidos, sobre o meio ambiente e a saúde humana. Diante disso, objetivou-se desenvolver dois materiais adsorventes a base de lodo residual e avaliar a eficiência destes na remoção do ibuprofeno, cetoprofeno e paracetamol. Os resultados referentes à caracterização dos materiais demonstraram que o CAL apresenta melhores propriedades texturais que o LP. Isto, porque o CAL obteve uma área de superfície cerca de 8 vezes maior e um volume total de poros cerca de 5 vezes maior que o LP. Com relação aos ensaios de adsorção constatou-se que o CAL foi mais eficiente do que o LP para a remoção dos três fármacos testados. Com isso adotou-se o uso de CAL nesse estudo. Além disso, adotou-se como sendo adequadas as dosagens de 0,4 g L⁻¹, 1,0 g L⁻¹ e 0,8 g L⁻¹ de CAL para a remoção do Ibuprofeno, do Cetoprofeno e Paracetamol, respectivamente. Onde, cerca de 90%, 75% e 71% de remoção foram obtidas. Logo, pode-se afirmar que o CAL apresentou maior desempenho para a remoção de Ibuprofeno, Paracetamol e Cetoprofeno. Conclui-se, portanto, que o lodo biológico é uma importante e promissora alternativa para a produção de carvão ativado, inclusive, para a adsorção de contaminantes emergentes, como os fármacos.

Palavras-chave: fármacos, lodo, carvão ativado

Modalidade de Participação: Pós-Graduação

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FÁRMACOS A PARTIR DO USO DE LP E CAL COMO ADSORVENTES

¹ Aluno de pós-graduação. angelicastreit2015@gmail.com. Autor principal

² Aluno de graduação em engenharia química. green.rosul@gmail.com. Co-autor

³ Aluno de pós-graduação em engenharia química. susannedruzian@gmail.com. Co-autor

⁴ Aluno de pós-graduação em engenharia química. leticianc2018@gmail.com. Co-autor

⁵ Docente. guilherme_dotto@yahoo.com.br. Orientador

⁶ Docente. gabrielacollazzo@gmail.com. Co-orientador

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FÁRMACOS A PARTIR DO USO DE LP E CAL COMO ADSORVENTES

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, estudos a cerca da poluição da água por contaminantes emergentes, como os fármacos, vêm ganhando notória atenção. Estes produtos são rapidamente desenvolvidos para atender as crescentes demandas das populações humanas, diante ao seu aumento, assim como, do seu envelhecimento em todo mundo (FRÖHLICH et al., 2018). Além disso, esses produtos são rapidamente desenvolvidos, devido a grande oferta de tratamentos médicos e da ampla acessibilidade de medicamentos (FRÖHLICH et al., 2018). Isto, consequentemente, aumenta o descarte de compostos farmacêuticos, de seus metabólitos e conjugados nos efluentes, que sequer recebem tratamento adequado ou até mesmo são tratados via processos convencionais; que, no entanto, são ineficazes na remoção desses compostos (PINO-OTÍN et al., 2017). Em decorrência disso, diversos efeitos adversos, ainda não bem compreendidos, podem afetar a saúde humana e a fauna. Uma vez que, muitos desses fármacos são considerados ambientalmente bioacumuladores, persistentes, e desreguladores endócrinos (MONTES-GRAJALES; FENNIX-AGUDELO; MIRANDA-CASTRO, 2017). Dentre os diferentes compostos farmacêuticos anti-inflamatórios não-esteroidais, frequentemente detectados em corpos d' água, estão o ibuprofeno e cetoprofeno (AHMED, 2017). Além desses, o paracetamol é também, segundo a literatura, outro fármaco constantemente encontrado nos ambientes aquáticos (SELLAOUI et al., 2017).

A respeito disso, diversas técnicas foram desenvolvidas para remover essas moléculas de matrizes líquidas, como a flotação aérea, filtração, precipitação, oxidação química, hidrólise, redução química, osmose reversa, adsorção, troca iônica, catálise, etc (SHARMA; BHATTACHARYA, 2017). A adsorção, porém, se destaca devido ao fato de ser eficaz, flexível, econômica, fácil de projetar e utilizar, não produzir subprodutos e necessitar baixa energia (FRÖHLICH et al., 2018). Arelada a essa técnica está o carvão ativado, que por apresentar características únicas, como alta porosidade e capacidade de adsorção consegue obter uma melhor atração com os compostos farmacêuticos (AHMED, 2017). No entanto, seu uso muitas vezes é limitado devido ao seu alto custo de produção e regeneração (FERREIRA et al., 2017).

Nesse contexto, o potencial de diferentes resíduos, como cascas de nozes, de arroz, de cocos, cinzas de processos industriais, turfa, lodo residual vêm sendo investigados para a produção de carvão ativado (HEAVEY, 2003; MOHAN et al., 2008; SMITH et al., 2009). Dentre esses, o lodo residual apresenta-se como um grande desafio para as estações de tratamento de água residuais, visto que este é um subproduto abundante e sua destinação adequada envolve um processo complexo e oneroso (HADI et al., 2015).

Diante disso, objetivou-se desenvolver dois materiais adsorventes a base de lodo residual e avaliar a eficiência destes na remoção do ibuprofeno, cetoprofeno e paracetamol.

2 METODOLOGIA

Para a preparação dos adsorventes, primeiramente, o lodo foi coletado em uma estação de tratamento de efluentes (ETE) de uma indústria de bebidas de Santa Maria, RS, Brasil. Em seguida o lodo coletado foi seco em estufa (a 150° C por 48 horas), moído e peneirado, para se obter partículas com diâmetro inferior a 355 µm. Feito isso, o pó (250 g) resultante da secagem do lodo bruto foi misturado ao cloreto de zinco (ZnCl₂ – 200 g), a cal (50g) e água destilada (PUCHANA-ROSETO et al., 2016). Esta mistura foi seca em estufa, moída e

peneirada para a obtenção de uma pasta do lodo bruto com diâmetro inferior a 355 μm . Esta, por sua vez, foi submetida ao processo de pirólise, onde utilizou-se um reator de quartzo, taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, temperatura de 800 $^{\circ}\text{C}$, uma atmosfera de 0,25 L min^{-1} de N_2 e tempo de duração de 60 minutos. O adsorvente obtido nesta etapa foi denominado de Lodo Pirolisado (LP). Na sequência, foi realizada uma lixiviação com ácido clorídrico (HCl) a 6 mol L^{-1} no LP para a remoção dos compostos inorgânicos (PUCHANA-ROSETO et al., 2016). Por fim, este material foi lavado diversas vezes com água destilada e seco em estufa para obtenção do carvão ativado de lodo, que foi denominado CAL.

Para a determinação da área de superfície, do diâmetro médio dos poros e do volume total dos poros de LP e CAL foi utilizado um analisador volumétrico (Quantachrome, Nova Win2, EUA) e os métodos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barret, Joyner e Halenda (BJH) (THOMMES et al., 2015). Além disso, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Jeol, JSM-6060, Japão) nestes materiais.

Para comparar o efeito da dosagem do LP com relação ao CAL e verificar a eficiência de remoção de cada fármaco foram preparadas soluções de ibuprofeno (contendo 10% de etanol), de cetoprofeno (contendo 10% de etanol) e paracetamol (diluído apenas em água destilada) a uma concentração de 50 mg L^{-1} . Estas soluções foram mantidas em seus pHs originais. A dosagem de ambos os adsorventes foram variadas em 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e; 1 g L^{-1} , utilizando-se 50 mL de solução de fármaco (ibuprofeno ou cetoprofeno ou paracetamol). Após a finalização dos ensaios, a separação do adsorvente-adsorbato foi realizada por centrifugação, e a concentração de fármaco remanescente na solução foi verificada por espectrofotometria no comprimento de onda máximo de cada fármaco.

3 RESULTADOS e DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados quanto à caracterização das propriedades texturais do LP e CAL realizadas através dos métodos de BET e BJH.

Tabela 1 – Caracterização textural de LP e CAL pelos métodos de BET e BJH.

Adsorventes	Área de superfície – BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros – BJH (Å)
LP	81.113	0.0996	49.2
CAL	631.80	0.5098 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	63.2

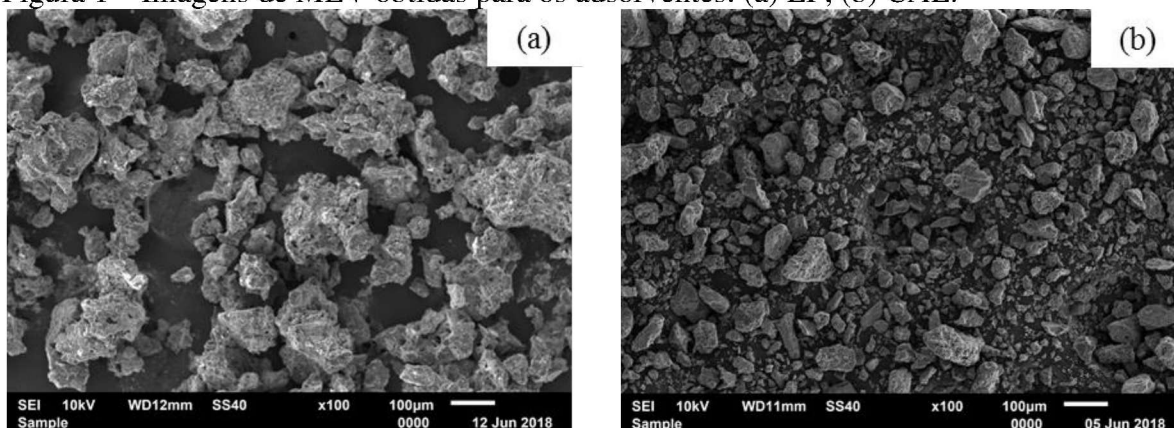
Fonte: do autor, 2018.

Através dos valores obtidos para o diâmetro médio dos poros do LP e CAL (Tabela 1) é possível afirmar, conforme a classificação de Thommes et al. (2015), que estes materiais são mesoporosos. Além disso, verifica-se na Tabela 1 um aumento considerável da área de superfície, do volume total de poros e do diâmetro médio dos poros do CAL em relação ao LP. Esta tendência confirma que as propriedades texturais do material foram melhoradas após a lixiviação ácida. Isto é possível devido a eliminação dos inorgânicos (ZnCl_2 e cal) que foram adicionados inicialmente ao lodo bruto para que as suas moléculas de carbono não sofressem expansão ou encolhimento durante a pirólise (PUCHANA-ROSETO et al., 2016). Por fim, pode-se afirmar que as propriedades texturais do CAL (Tabela 1) são adequadas às obtidas em outros estudos, onde o lodo foi utilizado como precursor na produção de carvão ativado (GEETHAKARTHI; PHANIKUMAR, 2012; PUCHANA-ROSETO et al., 2016).

As imagens de MEV de LP e CAL são mostradas na Figura 1. Nesta é possível observar que o LP (Figura 1(a)) apresenta partículas maiores que o CAL (Figura 1 (b)). A diminuição do tamanho das partículas do CAL permitiu o aumento de sua área de superfície,

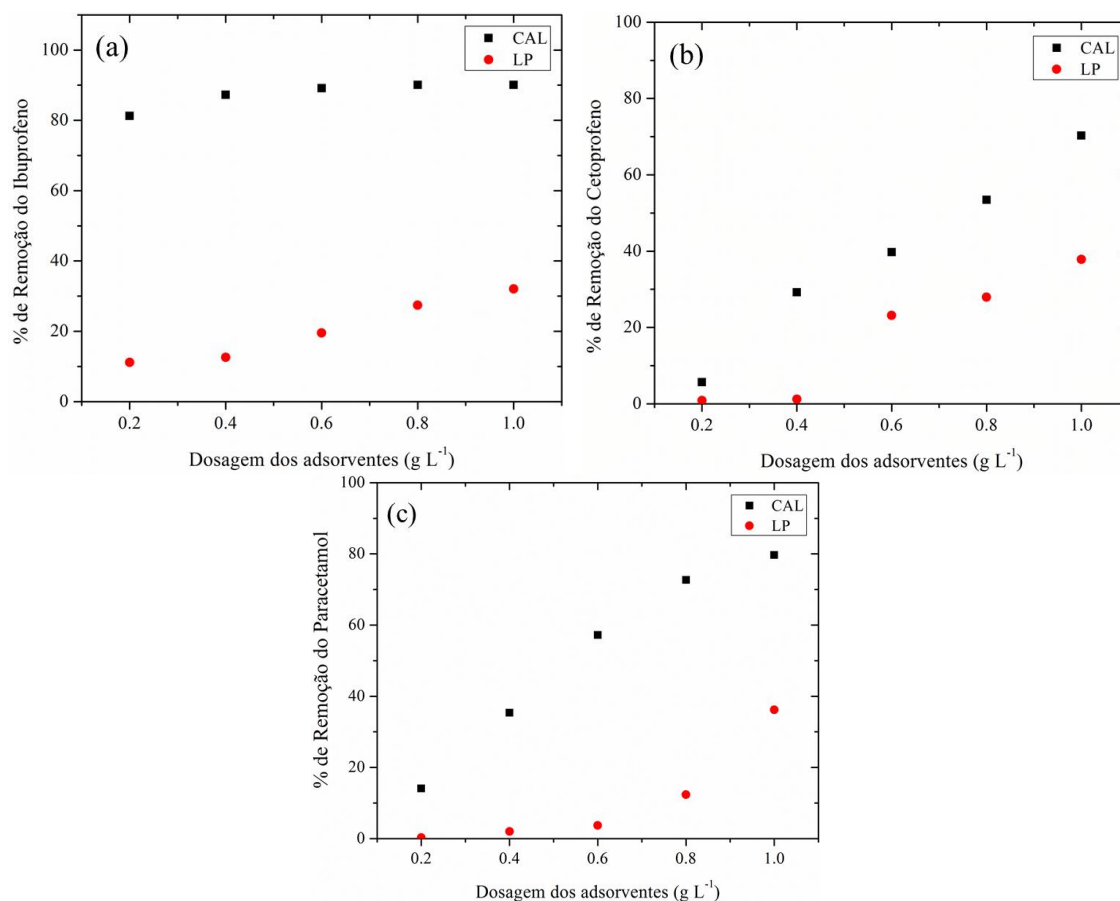
o que condiz com os resultados da caracterização das propriedades texturais realizadas em LP e CAL (Tabela 1). Este fato pode ser atribuído à lixiviação com HCl a 6 mol L^{-1} realizada no LP, uma vez que esta propicia a eliminação da maioria dos compostos inorgânicos presentes neste material (SAUCIER et al., 2015). Isso, consequentemente, promove o aumento de sítios ativos no CAL e, portanto, a adsorção pode ser facilitada.

Figura 1 – Imagens de MEV obtidas para os adsorventes: (a) LP; (b) CAL.



Nota-se, de modo geral, na Figura 2, que tanto o aumento da dosagem de LP quanto de CAL propiciou o aumento do percentual de remoção de cada fármaco. Isto se deve ao aumento do número de sítios ativos nos adsorventes (PAVAN et al., 2014). Também, verifica-se que o CAL demonstrou-se mais eficiente na remoção dos fármacos em relação ao LP. Inclusive, este último sequer conseguiu atingir 40% de remoção para os fármacos em questão. Este fato é compreensível, uma vez que, o CAL apresentou uma área de superfície cerca de 8 vezes maior e um volume total de poros cerca de 5 vezes maior que o LP. Com isso, definiu-se como mais apropriado nesse estudo, o uso de CAL. Além disso, adotou-se como sendo adequadas as dosagens de $0,4 \text{ g L}^{-1}$, 1 g L^{-1} e $0,8 \text{ g L}^{-1}$ para a remoção do Ibuprofeno, do Cetoprofeno e Paracetamol, respectivamente. Estas dosagens foram definidas, no caso do Ibuprofeno e Paracetamol, tendo em vista o custo-benefício. Isto, porque o aumento das dosagens de CAL não proporcionou uma diferença significativa no percentual de remoção desses fármacos. Quanto ao Cetoprofeno, a maior dosagem foi determinada, visto que apresentou melhor desempenho e pelo fato de que independente da dosagem o percentual de remoção não se diferiu significativamente. Dadas dosagens, temos cerca de 90%, 75% e 71% de remoção de Ibuprofeno (Figura 2 (a)), Paracetamol (Figura 2 (c)) e Cetoprofeno (Figura 2 (b)). Desse modo, ao considerar as dosagens adotadas e os seus respectivos percentuais de remoção pode-se afirmar que o Ibuprofeno, seguido do Paracetamol e por último do Cetoprofeno apresentaram melhor eficiência através do uso do CAL como adsorvente.

Figura 2 – Efeito da dosagem dos adsorventes (CAL e LP) na adsorção de fármacos, sendo estes: (a) ibuprofeno; (b) cetoprofeno e; (c) paracetamol.



Fonte: do autor, 2018.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se que o lodo proveniente de ETE de uma indústria de bebidas se apresenta como um excelente material precursor para a preparação de carvão ativado. Também, pode-se concluir a partir da caracterização dos materiais, que o CAL apresenta melhores propriedades texturais, como maior área de superfície, diâmetro médio de poros e volume total de poros, em relação ao LP. Além disso, o CAL demonstra-se mais eficiente na remoção do Ibuprofeno, Cetoprofeno e Paracetamol. Porém, o melhor desempenho a partir do uso desse adsorvente é verificado na remoção do Ibuprofeno. Contudo, pode-se afirmar que o lodo biológico é uma importante e promissora alternativa para a produção de carvão ativado, inclusive, para a adsorção de contaminantes emergentes, como os fármacos.

REFERÊNCIAS

AHMED, M. J. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 274–282, 2017.

FERREIRA, G.M.D. et al. Adsorption of red azo dyes on multi-walled carbon nanotubes and activated carbon: A thermodynamic study. **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.** v. 529, p. 531–540, 2017.

FRÖHLICH, A. C. et al. Three-dimensional mass transfer modeling of ibuprofen adsorption
 Anais do 10º SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO - SIEPE
 Universidade Federal do Pampa | Santana do Livramento, 6 a 8 de novembro de 2018

on activated carbon prepared by sonication. **Chemical Engineering Journal**, v. 341, n. February, p. 65–74, 2018.

GEETHAKARTHI, A.; PHANIKUMAR, B. R. Characterization of tannery sludge activated carbon and its utilization in the removal of azo reactive dye. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 3, p. 656–665, 2012.

HADI, P. et al. A critical review on preparation , characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 260, p. 895–906, 2015.

HEAVEY, M. Low-cost treatment of landfill leachate using peat. **Waste Management**, v. 23, n. 5, p. 447–454, 2003.

MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts — A case study. v. 152, p. 1045–1053, 2008.

MONTES-GRAJALES, D.; FENNIX-AGUDELO, M.; MIRANDA-CASTRO, W. Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. **Science of the Total Environment**, v. 595, p. 601–614, 2017.

PAVAN, F. A. et al. Formosa papaya seed powder (FPSP): Preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 230–238, 2014.

PINO-OTÍN, M. R. et al. Effects of 18 pharmaceuticals on the physiological diversity of edaphic microorganisms. **Science of the Total Environment**, v. 595, p. 441–450, 2017.

PUCHANA-ROSETO, M. J. et al. Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 504, p. 105–115, 2016.

SAUCIER, C. et al. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p. 18–27, 2015.

SELLAOUI, L. et al. Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: Equilibrium and positional entropy studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 234, p. 375–381, 2017.

SHARMA, S.; BHATTACHARYA, A. Drinking water contamination and treatment techniques. **Applied Water Science**, v. 7, n. 3, p. 1043–1067, 2017.

SMITH, K. M. et al. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production , properties and use in water treatment applications. **Water Research**, v. 43, n. 10, p. 2569–2594, 2009.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.