

5SSS160

REMOÇÃO DOS POLUENTES EMERGENTES PARACETAMOL E DICLOFENACO SÓDICO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ

Laura da Silva Dembogurski¹; Morgana Rosset²; Liliana Amaral Féris³

1UFRGS, e-mail: laurasdembogurski@gmail.com; 2UFRGS, e-mail: morgana_rosset@hotmail.com; 3UFRGS, e-mail: liliana.feris@gmail.com

Palavras-chave: Adsorção; Tratamento de Efluentes; Fármacos.

Resumo

Uma grande preocupação ambiental são os poluentes emergentes que vêm sendo encontrados com frequência em matrizes aquáticas, pois seus efeitos a longo prazo ainda são desconhecidos. Dentre estes poluentes, os fármacos requerem atenção, uma vez que os processos convencionais de tratamento de efluentes não conseguem removê-los completamente, e em acúmulo no meio ambiente, seus efeitos podem ser danosos a organismos vivos e aos ecossistemas. Neste contexto, para o presente estudo, avaliou-se a remoção de dois fármacos comumente encontrados, paracetamol (PAR) e diclofenaco sódico (DCF), através do processo de adsorção em batelada utilizando carvão ativado em pó (CAP) como sólido adsorvente. Os resultados mostraram-se satisfatórios, pois em concentrações de sólido adsorvente de 1 g L⁻¹ e tempo de adsorção de 20 min se observou remoções superiores a 85%. Portanto, o processo proposto demonstra potencial considerável para a remoção desses poluentes.

Introdução

Com o crescimento da economia global, o desenvolvimento de novos produtos químicos se tornou necessário para agricultura, a indústria e a saúde humana e veterinária. Porém, o descarte inadequado desses compostos está causando impacto nas águas, no ar e no solo (Delgado *et al.*, 2019). Nestes produtos químicos estão inclusos os fármacos de diversas classes, como anti-inflamatórios, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, antidepressivos, entre outros (Tambosi, 2008).

Os fármacos, por serem moléculas complexas, possuem diferentes propriedades biológicas e físico-químicas o que os torna menos biodegradáveis aos tratamentos convencionais de efluentes (Khetan *et al.*, 2007; Ueda *et al.*, 2009). Segundo Bila *et al.*, 2003, entre 50% a 90% da dosagem do fármaco é excretada inalterada e persiste no meio ambiente. O que pode expor a efeitos adversos os organismos aquáticos e terrestres.

É de grande relevância observar que a maioria dos hospitais em todo o mundo descarta um grande volume de diferentes compostos farmacêuticos nos recursos hídricos, que permanecem nas águas por não serem facilmente removidos. Dentre os fármacos mais comumente encontrados em ambientes aquáticos, o paracetamol e o diclofenaco sódico se destacam, por serem muito utilizados mundialmente. Isso faz com que sua eliminação do meio aquático seja de grande importância. O paracetamol (PAR), também chamado de acetaminofeno, é um medicamento utilizado com efeito analgésico e antipirético. Já o diclofenaco sódico (DCF), é um ácido pertencente ao grupo das drogas anti-inflamatórias não esteroides (AINE's) usado para tratar dor e inflamação.

A adsorção é uma técnica convencional, porém promissora para a remoção de poluentes, pois uma das grandes vantagens desse processo é que não há geração de subprodutos. Além disso, é um procedimento mais barato e confiável que outras técnicas de tratamentos avançados (Nadour *et al.*, 2019).

Propriedades físico-químicas dos adsorventes e adsorvatos, como hidrofobicidade, grupos funcionais da superfície, tamanho dos poros, área superficial externa e composição química determinam a eficiência da remoção juntamente com outros parâmetros experimentais, como pH e temperatura (Lonappan *et al.*, 2016). Entre os materiais adsorventes, o carvão ativado em pó (CAP) se destaca por possuir elevada área superficial, abundância de estruturas porosas e forte interação superficial e com isso, demonstra alta capacidade de adsorção. A adsorção utilizando CAP tem sido a alternativa mais adotada pelas ETAs, incluído as brasileiras. Uma das vantagens do CAP é poder ser utilizado em eventos sazonais, sendo aplicado em ETAs já existentes, sem a necessidade de adaptação e construção de novas instalações (Muller *et al.*, 2009).

Esta pesquisa tem por objetivo estudar a remoção dos fármacos PAR e DCF de soluções aquosas, através do processo de adsorção utilizando CAP como sólido adsorvente. Também, determinar as melhores condições experimentais para que ocorra esse processo e fornecer comparações entre a adsorção, utilizando os sólidos adsorventes carvão ativado em pó e granular.

Materiais e métodos

Os fármacos utilizados, paracetamol e diclofenaco sódico, foram adquiridos junto a Sigma-Aldrich. O carvão comercial ativado em pó foi fornecido pela Dinâmica Química Contemporânea. O carvão em pó foi caracterizado pelas técnicas de BET (Brunauer–Emmett–Teller) e BJH (Barrett–Joyner–Halenda) para avaliar a área superficial, o volume e o diâmetro de poros, respectivamente. Também foram avaliadas a densidade aparente, a massa específica e o ponto de carga zero (PCZ). O PCZ que é definido como o pH em que a superfície do adsorvente apresenta carga neutra. O procedimento consistiu em preparar uma mistura de 1 g do adsorvente em 100 mL de solução aquosa sob 11 diferentes valores de pH inicial: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, e repetir a leitura após 24 h de agitação.

Os testes de adsorção foram realizados em frascos *schott* de vidro de 250 mL, com 100 mL de solução cada, para soluções individuais de DFC 10 mg L⁻¹ e PAR 10 mg L⁻¹, em agitador Wagner, modelo MA160BP, a uma velocidade de 28 ± 2 rpm. Para os experimentos de determinação do pH os valores estudados foram (2, 4, 6, 8 e 10), com 5 g L⁻¹ de adsorvente em soluções de PAR e DCF durante o tempo de 60 min. O pH foi ajustado com soluções aquosas de NaOH e HCl (0,1 M). Através de diferentes valores de concentrações de carvão em pó (0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 3 e 5 g L⁻¹), em um tempo de 60 min e o pH obtido do ensaio anterior, foi determinada a concentração que melhor removeu os fármacos no processo de adsorção. Além deste, também foi estudada a influência do tempo de contato para o processo. Os tempos utilizados foram 5, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 min, com a concentração de sólido adsorvente e pH obtidos nos ensaios supracitados.

Após cada um dos testes, as soluções foram filtradas e centrifugadas uma vez pelo tempo de 20 min, em uma velocidade de 4000 rpm, a 25 °C, em uma centrífuga refrigerada da marca Cientec, modelo CT5000R. As concentrações dos fármacos, antes e após o processo de adsorção, foram determinadas pelo espectrofotômetro UV/VIS (Thermo Scientific, Genesys 10S UVeVis) nos comprimentos de onda de 243 nm para o PAR e 276 nm para o DCF. Com a finalidade de reduzir os impactos ambientais deste estudo, as soluções dos fármacos foram reutilizadas quando possível e descartadas como lixo orgânico ou enviadas ao Centro de Gerenciamento e Tratamento de Resíduos Químicos da UFRGS (Porto Alegre, RS).

Resultados e discussões

Caracterização do sólido adsorvente

As características do adsorvente estão diretamente ligadas à eficiência do processo. Logo, quanto maior o valor de área da superfície do sólido, mais facilmente ocorrerá o processo de adsorção, pois quanto maior a superfície de contato, maior a quantidade de sítios ativos disponíveis para a ocorrência do processo.

Franco (2018) encontrou em seu estudo de adsorção com carvão ativado granular (CAG), uma área superficial (A_{BET}) de 462 m² g⁻¹, do sólido adsorvente. Porém, como apresentado na Tabela 1, o carvão ativado em pó (CAP) possui uma área superficial superior. Logo, é esperado que o CAP possua uma capacidade de remoção superior ao CAG e também uma necessidade de utilização de quantidades menores de adsorvente para alcançar remoções desejadas.

Tabela 1: Caracterização do carvão em pó.

Parâmetros	Valores	
A_{BET}	Área superficial ($m^2 g^{-1}$)	637
d_a	Densidade aparente ($Kg m^{-3}$)	348
ρ	Massa específica ($Kg m^{-3}$)	693
V_v	Volume dos poros ($cm^3 g^{-1}$)	0,319
d_p	Diâmetro médio dos poros (Å)	9,69

Ponto de carga zero

Através das médias entre os valores de pH inicial (pH_0) versus pH final (pH_f), no experimento dos 11 pontos, observa-se que o valor de pH em que o sólido tem comportamento neutro é 8,42, que é a média aritmética dos três pontos marcados na Figura 1. Desta forma, para o presente estudo, o valor do pH_{PCZ} do carvão em pó obtido foi de 8,42. Abaixo deste valor a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida, e acima deste valor, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é oportunizada (Nascimento *et al.*, 2014).

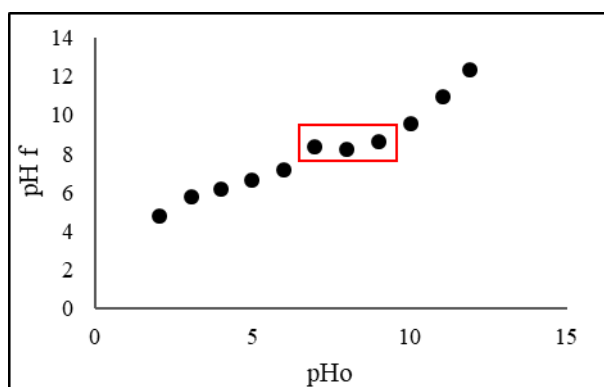


Figura 1: Experimento dos 11 pontos.

Influência do pH

Na Figura 2 é demonstrado o efeito do pH na adsorção do PAR e DCF por carvão ativado em pó. Foi possível observar que as maiores remoções estiveram entre os pHs 4 e 6, para os dois fármacos, onde se obteve remoção entre 89% e 94%. Os dados foram submetidos à análise estatística (ANOVA) para estes dois pontos e se constatou que não houve diferença significativa entre as remoções, com nível de significância de 5%.

Para o DCF, foi possível observar algumas características relevantes. Em pH 2 o composto precipita na solução, não sendo possível estimar a sua remoção pelo processo de adsorção. Além disso, a solubilidade desse fármaco diminui com a diminuição do pH para valores inferiores ao seu pK_a (entre 4,03 e 4,21) (Jodeh *et al.*, 2016; Larous *et al.*, 2016). Outra característica foi observada para valores de pH superior a 6, no qual a remoção começa a diminuir. Isso pode ser devido à natureza anfótera do carvão ativado, que possui superfície neutra quando o pH do meio está próximo ao seu ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Conforme encontrado na literatura, o DCF se apresenta neutro quando o pH do meio está abaixo do seu pK_a , e acima deste valor assume carga negativa. Essa justificativa se deve a dissociação das moléculas em ânions carboxilados (Franco, 2018).

A redução do percentual de remoção do DCF com o aumento do pH da solução é uma observação discutida por outros autores, como na adsorção utilizando carvão ativado granular (Franco, 2018 e Haro, 2017) e carvão oxidado (Bhadra *et al.*, 2016).

Sendo assim, o pH 6 foi escolhido, para os dois fármacos, como sendo o pH mais adequado para o processo. Ainda,

como os efluentes hospitalares normalmente são descartados em pH neutro, a escolha de pH 6 facilita o controle operacional do processo e implica em economia de reagentes de ajuste de pH.

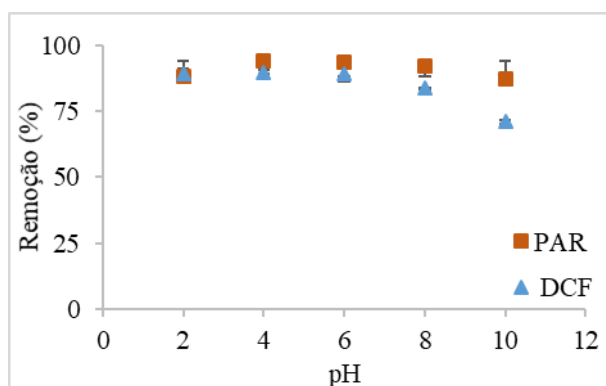


Figura 2: Efeito da variação do pH na adsorção de PAR e DCF.

Influência da concentração

A Figura 3 mostra o efeito da concentração de CAP no processo de adsorção dos fármacos PAR e DCF. Para os dois fármacos se observou um leve aumento da remoção na faixa de concentração de sólido adsorvente entre 0,1 e 1 g L⁻¹, e a partir deste valor, uma tendência em se manter constante. Este comportamento está relacionado ao aumento de sítio ativos, pois devido ao aumento da quantidade de sólido na solução, há maior disponibilidade de área para que a adsorção ocorra. Porém, quando a curva admite comportamento constante, mesmo com o aumento de sólido adsorvente, observa-se que a remoção não varia mais. As interações entre soluto-soluto, quando em baixas concentrações, são mais fortes que as interações soluto-adsorvente. Este comportamento também é encontrado por Haro (2017) e Franco (2018), que estudaram a adsorção do PAR e DCF em carvão ativado granular. Para os dois fármacos se observa uma alta porcentagem de remoção, entre 80% (DCF) e 94% (PAR), aproximadamente. Isso pode ser explicado através da elevada área superficial do CAP (637 m² g⁻¹) em comparação ao carvão granular (CAG). Com isso, o sólido adsorvente em estudo possui ampla disponibilidade de sítios ativos para que ocorra a adsorção. Fazendo com que o processo se torne eficiente em uma menor quantidade.

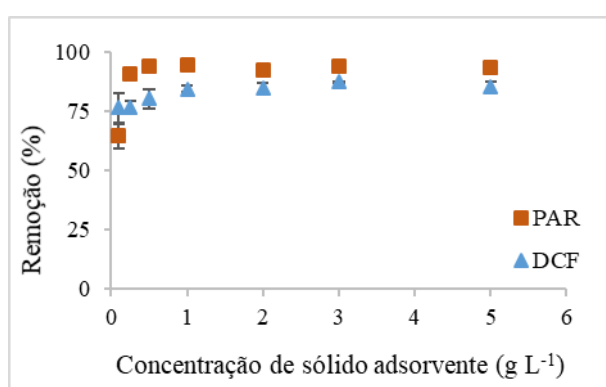


Figura 3: Efeito da variação da concentração do sólido adsorvente na adsorção de PAR e DCF.

Dessa forma, entre os valores que se mantiveram constantes, foi realizado o teste estatísticos de variância e com isso se observou que não houve diferença significativa entres eles. Sendo escolhido o valor de 1 g L⁻¹ de sólido adsorvente, como a quantidade adequada para a operação do processo, para os dois fármacos.

Influência do tempo de contato

O efeito do tempo de contato entre sólido adsorvente e os fármacos está representado na Figura 4. Da mesma forma que os outros itens, para os dois fármacos é possível observar que os percentuais de remoção estão na faixa entre 85% e 94% para o DCF e PAR, respectivamente. Devido ao fato da área superficial do carvão ser elevada implicar em alta capacidade de adsorção, o processo ocorre de forma muito rápida, menos de 20 min. Além disso, a faixa de remoção se mantém aproximadamente constante, para todos os tempos estudados.

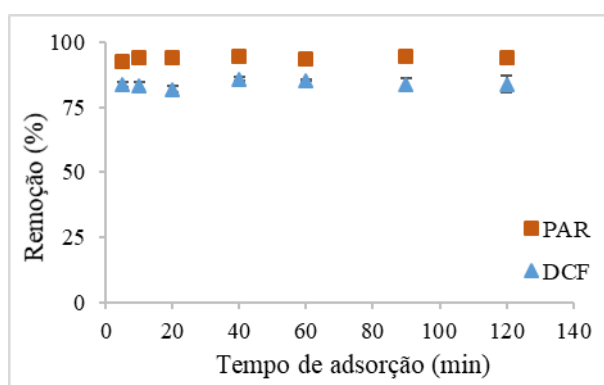


Figura 4: Efeito do tempo na adsorção do PAR e DCF.

Com isso, estudos de cinética não são possíveis de serem realizados, pois o processo ocorre de uma forma tão rápida que nenhum dos modelos previstos na literatura para o estudo conseguem se ajustar aos dados experimentais avaliados. Schwaab *et al.* (2017) explicam que, nestes casos, assume-se que o equilíbrio entre as concentrações de fluido e superfície é instantaneamente alcançado dentro dos poros, e a cinética de adsorção pode ser descrita apenas por um processo de transferência de massa. Além disso, as soluções na qual foi realizado o estudo, estavam muito diluídas, fazendo com que não fosse possível observar a taxa inicial de adsorção. Para que o estudo de cinética fosse possível, deveria se estudar com concentrações mais elevadas de solução dos fármacos.

Pode ser encontrado na literatura, como no estudo de Franco (2018), que para a adsorção, tanto de DCF como de PAR, utilizando CAG, o tempo para atingir a mesma eficiência de remoção utilizando CAP é superior. Para que a remoção dos fármacos fosse superior a 80%, utilizando CAG como sólido adsorvente, o tempo necessário foi superior a 150 min. Já para o CAP, aproximadamente 10 min foram suficientes.

Dessa forma, através do teste estatístico infere-se que não há evidências significativas que diferenciem os resultados entre si. Portanto, o tempo ideal para a adsorção levando em consideração a minimização de erros e nas condições listadas nos itens anteriores, tanto do PAR como do DCF, foi de 20 min.

Considerações finais

Conforme descrito nos resultados, o pH ideal para a adsorção de paracetamol e diclofenaco sódico foi 6, a concentração adequada de sólido adsorvente foi 1 g L^{-1} e tempo de contato apropriado foi 20 min. Sob essas condições foi possível obter remoções de DCF e PAR entre 89 e 94%, respectivamente.

Os experimentos mostram que o carvão em pó apresenta vantagens em relação ao carvão granular, no processo de adsorção. Como por exemplo, a taxa de adsorção em que ocorre o processo utilizando o carvão em pó e com uma quantidade de sólido adsorvente inferior que ao necessário para a adsorção com carvão granular. Isso se deve, principalmente, as diferenças de tamanho das partículas dos carvões. O carvão em pó possui uma área superficial superior ao carvão granular ($637 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ o CAP e $462 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ o CAG) o que faz com que a quantidade de sítios ativos disponíveis para que ocorra a adsorção seja superior.

Por fim, a adsorção com carvão ativado em pó demonstrou ser um método eficaz para a remoção de paracetamol e diclofenaco sódico, sendo uma possibilidade para o tratamento de águas contaminadas com estes fármacos. Esta pesquisa trouxe um processo eficaz que pode ser aplicado, contribuindo para uma melhor qualidade de vida.

Agradecimento

Agradeço a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao Departamento de Engenharia Química, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e a Central Analítica, pela estrutura e financiamento dos materiais para a realização deste estudo.

Referências

- Bhadra, B. N.; Seo, P. W.; Jung, S. H.; 2016. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 301, p. 27–34.
- Bila, D. M.; Dezotti, M.; 2003. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, v. 26, p. 523-530.
- Delgado, N.; Capparelli, A.; Navarro, A.; Marino, D.; 2019. Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium. *Journal of Environmental Management*, v. 236, p 301-308.
- Franco, M. A. E.; Carvalho, C. B.; Bonetto, M. M.; Soares, R. P.; Féris, L. A.; 2018. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Journal of Cleaner Production*, v. 181, p 145-154.
- Haro, N. K.; Del Vecchio, P.; Marcilio, N. R.; Féris, L. A.; 2017. Removal of atenolol by adsorption – Study of kinetics and equilibrium. *Journal of Cleaner Production*, v. 154, p 214-219.
- Jodeh, S.; Abdelwahab, F.; Jaradat, N.; Warad, I.; Jodeh, W.; 2016. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using *Cyclamen persicum* tubers based activated carbon (CTAC). *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*.
- Khetan, S. K.; Collins, T. J.; 2007. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. *Chem. Rev.*, v. 107, p. 2319-2364.
- Larous, S.; Meniai, A. H.; 2016. Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Lonappan, L.; Rouissi, T.; Brar S. K.; Verma M.; Surampalli, R. Y.; 2018. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. *Bioresource Technology*, v. 249, p. 386-394.
- Muller, C. C.; Raya-Rodriguez, M. T.; Cybis, L. F.; 2009. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. *Eng. Sanit Ambient*, v. 14, n. 1, p. 29-38.
- Nadour, M.; Boukraa, F.; Benaboura, A.; 2019. Removal os Diclofenac, Paracetamol and Metronidazole using a carbon-polymeric membrane. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, p. 103080.
- Nascimento, R. F.; de Lima, A. C. A; Vidal, C. B.; Melo, D. Q.; Raulino, G. S. C.; 2014. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza, CE. Editora UFC.
- Schwaab, M.; Steffani, E.; Barbosa-Coutinho, E.; Severo Jr. °, J. B.; 2017. Critical analysis of adsorption/diffusion modelling as a function of time square root. *Chemical Engineering Science*, v. 173, p. 179-186.
- Tambosi, J. L.; 2008. Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.
- Ueda, J.; Tavernaro, R.; Marostega, V.; Pavan, W.; 2009. Impacto ambiental do descarte de fármacos e estudo da conscientização da população a respeito do problema. *Revista Ciência do Ambiente On-Line*, Vol. 5, Número 1. Faculdade de Engenharia Elétrica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas.