

II-324 - ADSORÇÃO COMPETITIVA DE FÁRMACOS EM MATRIZ AQUOSA

Kessya Rayanne de Araujo Santos⁽¹⁾

Aluna do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Alagoas.

Letícia da Silva Santos⁽²⁾

Aluna do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Alagoas.

Christiano Cantarelli Rodrigues⁽³⁾

Professor do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Selêde Wanderley da Nóbrega⁽⁴⁾

Professora do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Endereço⁽⁴⁾: Av. Lourival Melo Mota, s/n, Tabuleiro dos Martins – Maceió – AL, CEP: 57072-900 – Brasil -
Tel: +55 (82) 3214-1661 - e-mail: swn@ctec.ufal.br.

RESUMO

Estudos têm mostrado que os fármacos são continuamente introduzidos no ambiente aquático. As emissões das estações de tratamento de águas residuárias urbanas estão entre as principais fontes pontuais de contaminação das águas de superfície por fármacos, devido à baixa eficiência de remoção destes poluentes pelos processos convencionalmente aplicados nestas estações. Diferentes processos de remoção e/ou de degradação de efluentes contaminados por fármacos têm sido avaliados. Dentre esses processos, a adsorção em carvão ativado se destaca por apresentar taxas de remoção bastante significativas, para diferentes classes de fármacos além da não geração de subprodutos. Desta forma, com o intuito de colaborar com o controle da poluição ambiental provocada por esta classe de contaminante, este trabalho teve como objetivo geral avaliar a remoção de fármacos em meio aquoso através da adsorção em amostras de carvão ativado com características químicas e texturais distintas. Neste estudo foi investigada a adsorção competitiva e isolada de uma série de quatro fármacos (dipirona, paracetamol, ácido acetilsalicílico e amoxicilina) em sistemas em batelada, utilizando-se quatro diferentes amostras de carvão ativado obtidas do endocarpo do coco-da-baía e ativadas de formas distintas. A avaliação do processo de adsorção na remoção experimental dos fármacos se deu através de testes cinéticos em reatores a banho finito, sendo a concentração dos fármacos no meio aquoso determinada por espectrofotometria UV/Vis e/ou obtenção do carbono orgânico total (COT). As cinéticas de adsorção isolada e competitiva dos fármacos evidenciaram uma redução significativa dos fármacos no meio aquosos, sendo, em geral, a maior parte dessa remoção nos primeiros dois minutos de contato adsorvato/adsorvente e o equilíbrio atingido ainda na primeira hora de contato entre eles. Comparando-se o desempenho dos carvões, observou-se que a adsorção isolada e competitiva dos fármacos foi mais rápida e eficiente empregando-se amostras de carvão ativadas quimicamente. Com base nos resultados obtidos é possível concluir que tanto os carvões ativados quimicamente quanto fisicamente são bons adsorventes dos fármacos avaliados quando presentes de forma isolada em meio aquoso, sendo os fármacos paracetamol e AAS mais eficientemente removidos pelas amostras de carvão ativadas fisicamente, e a amoxicilina e a dipirona mais eficientemente removidas pelos carvões ativados quimicamente. Contudo, na adsorção competitiva as amostras ativadas quimicamente parecem reunir as melhores características para a remoção destes fármacos em meio aquoso.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, fármacos, carvão ativado.

INTRODUÇÃO

Os produtos farmacêuticos são importantes e imprescindíveis elementos da vida moderna. Nas últimas décadas, vários estudos têm demonstrado que os mesmos estão sendo encontrados nas águas residuárias, nos ambientes aquáticos naturais e até mesmo nas águas servidas pelas companhias responsáveis pelo abastecimento de água (Aherne e Briggs, 1989; Heberer, 2002; Mompelat et al., 2009; Huerta-Fontela et al., 2011; Jongh et al., 2012). O principal motivo apontado para a presença cada vez mais comum destes contaminantes no meio aquático se deve, principalmente, ao fato do tratamento convencional, em geral, aplicado nas estações de tratamento de efluentes domésticos e de água não conseguir abater de forma eficiente todas as classes desses contaminantes.

Embora estes produtos sejam detectados no ambiente em baixas concentrações, o fato dos mesmos serem biologicamente ativos e poderem desencadear efeitos dinâmicos em organismos aquáticos são fatores

preocupantes, do ponto de vista da saúde ambiental, haja vista que a presença destes compostos nos meios aquáticos pode comprometer a qualidade dos mesmos, a biodiversidade, além de alterar o equilíbrio destes ecossistemas.

Vários são os processos usados no tratamento de efluentes e águas contaminadas por fármacos, entretanto em virtude da variedade e complexidade destes produtos não há um consenso de qual a melhor tecnologia e/ou conjunto delas capaz de promover uma adequada remoção destes contaminantes, tornando a presença destes no meio aquático um dos problemas da sociedade moderna.

Assim, a adsorção de fármacos contidos em matrizes aquosas tem sido objeto de vários estudos nos últimos anos, conforme podemos observar nos trabalhos apresentados na literatura recente (Grover et al., 2011; Baccar et al., 2012; Delgado et al., 2012; Nam et al., 2014; Mestre et al., 2014; Rizzo et al., 2015; Mansouri et al, 2015), cujo adsorvente mais usado é o carvão ativado. A aplicação da adsorção em carvão ativado cobre um vasto espectro de sistemas, incluindo aí o tratamento de água com fins de potabilidade e de águas residuárias de diversos setores industriais (alimentício, bebidas, farmacêutico, químico, etc.). Devido a esta versatilidade, a adsorção em carvão ativado tem sido citada pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) como uma das melhores tecnologias disponíveis de controle ambiental (Moreno-Castilla, 2004).

Os resultados apresentados nestes estudos mostram, em geral, altas taxas de eliminação dos fármacos, revelando que a adsorção é um processo promissor para o controle ambiental destes contaminantes. Entretanto, quase a totalidade destes estudos se limita a avaliar a adsorção de fármacos em sistemas simples, ou seja, contendo apenas um dado fármaco. Neste contexto, este estudo teve como objetivo testar a viabilidade de quatro amostras de carvão ativado, obtidas a partir do endocarpo do coco-da-baía e ativadas por diferentes processos, na adsorção de fármacos em matriz aquosa, de forma isolada e competitiva, de forma a contribuir para um melhor gerenciamento da qualidade do meio aquático.

METODOLOGIA

Carvão Ativado

Foram utilizadas quatro diferentes amostras de carvão ativado, tendo como precursor o endocarpo do coco-da-baía, porém obtidas por processos de ativação distintos. A Tabela 1 apresenta um resumo das principais características dessas amostras, bem como destaca o tipo de ativação e o agente ativante empregados em cada caso. Dentre estas amostras, apenas uma é comercial, todas as demais foram preparadas e caracterizadas pelo nosso grupo de pesquisa, em estudos anteriores.

Tabela 1 - Principais características das amostras de carvão.

Carvão	Tipo de ativação	Agente ativante	A_{BET}^a (m^2/g)	V_{total}^b (cm^3/g)	V_{meso}^c (cm^3/g)	V_{micro}^d (cm^3/g)	Microporosidade (%)	pH_{PZC}	O^e (%)
SE-E	Química	H_3PO_4	1622	1,02	0,47	0,55	54	3,6	15,8
CH-7	Física	CO_2	644	0,29	0,01	0,28	97	10,0	8,9
SE-6	Química	$ZnCl_2$	1607	0,98	0,42	0,56	57	7,0	8,3
Comercial	Física	Vapor de água	659	0,31	0,02	0,29	94	8,5	--

^amétodo de BET; ^bquantidade de N_2 adsorvida em $p/p^0 = 0,95$; ^c $V_{meso} = V_{total} - V_{micro}$; ^dmétodo de Dubinin-Radushkevich; ^eanálise elementar

Fármacos

Para avaliar a adsorção de fármacos em meio aquoso foram selecionados quatro fármacos (ácido acetilsalicílico (AAS), paracetamol, dipirona sódica, amoxicilina), todos constante na Relação Nacional de Medicamentos Essenciais do Ministério da Saúde. A Figura 1 apresenta as estruturas moleculares dos referidos fármacos.

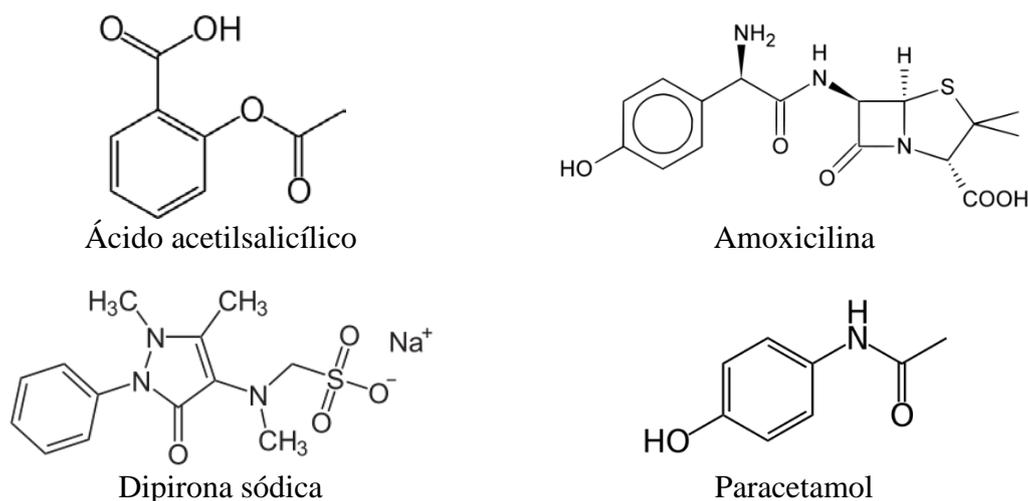


Figura 1 – Estruturas moleculares dos fármacos.

Matriz aquosa contaminada

A matriz aquosa contaminada pelo (s) fármaco (s) foi produzida no próprio laboratório a partir da dissolução do (s) fármaco (s) em água destilada, na concentração desejada. A determinação da concentração deste (s) fármaco (s) na matriz aquosa bruta e tratada foi feita por espectroscopia UV-Vis e/ou determinação do carbono orgânico total (COT).

Nos testes de adsorção competitiva a matriz aquosa contendo os fármacos era composta pelos quatro fármacos anteriormente mencionados.

Ensaio de eficiência global

Estes testes tiveram como objetivo avaliar a remoção dos fármacos por adsorção isolada e competitiva. Todos os ensaios foram realizados em batelada e tiveram a duração de 24 h. Nestes testes um volume de 50 mL de solução aquosa contendo um dado fármaco ou mistura deles, com concentração inicial conhecida ($C_{\text{fármaco}} = 50$ mg/L), era mantido sob agitação constante e em contato com uma dada massa de carvão, de modo a conferir uma concentração de adsorvente igual 0,5 g/L, por um período de 24 h. Atendido esse tempo, uma alíquota do sobrenadante era retirada e filtrada imediatamente, em filtro com diâmetro de poro de 0,45 μm , para posterior análise da concentração do (s) fármaco (s), através da determinação do carbono orgânico total (COT), usando-se um analisador de carbono total (Modelo TOC – VCSN da Shimadzu).

Ensaio cinéticos

Os ensaios para obtenção da cinética do processo obedeceram à seguinte metodologia: 400 mL da solução aquosa do (s) fármaco (s), com concentração inicialmente igual a 50 mg/L, eram colocados em um recipiente fechado, contendo uma massa de 0,2 g de carvão ativado, e mantidos sob agitação constante e a temperatura ambiente, até que o equilíbrio fosse atingido. Durante esse período, em intervalos de tempo predefinidos, alíquotas do meio aquoso eram retiradas e filtradas imediatamente, em filtros com diâmetro de poro de 0,45 μm , para posterior análise da concentração do (s) fármaco (s). A concentração remanescente do fármaco nessas amostras filtradas era feita através da determinação do carbono orgânico total (COT), usando-se um analisador de carbono total (Modelo TOC – VCSN da Shimadzu), bem como mediante análise espectrofotométrica utilizando-se o espectrofotômetro UV-Vis VARIAN Cary 50.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os testes de eficiência global de remoção dos fármacos de forma isolada, ou seja, em sistemas aquosos compostos por um único fármaco, foram os primeiros ensaios realizados e tinham como objetivo o conhecimento inicial do poder de remoção de cada carvão em relação aos fármacos selecionados. Nestes testes um volume de 50 mL de cada solução aquosa contendo um dado fármaco foi mantido sob agitação constante e

em contato com uma massa de carvão por um período de tempo suficiente para que o equilíbrio fosse atingido (24 h). Atingido esse tempo, a concentração residual do fármaco no sobrenadante (C_e) foi medida através da determinação do COT (carbono orgânico total). A eficiência de remoção de cada ensaio foi calculada usando-se a Equação 01:

$$\text{Eficiência de Remoção (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (01)$$

na qual C_o e C_e são as concentrações inicial e final (equilíbrio) do fármaco (mg/L), em termos de COT, respectivamente.

O gráfico apresentado na Figura 2 mostra o comportamento da adsorção de cada fármaco sobre as amostras de carvão. Desses resultados é possível observar que, de um modo geral, as amostras SE-6 e SE-E apresentam os maiores potenciais para remoção dos fármacos em questão, entretanto, quando se analisa cada fármaco em separado nota-se que o ácido acetilsalicílico (AAS) e o paracetamol são melhor adsorvidos pelos carvões ativados fisicamente, nomeadamente os carvões CH-7 e comercial.

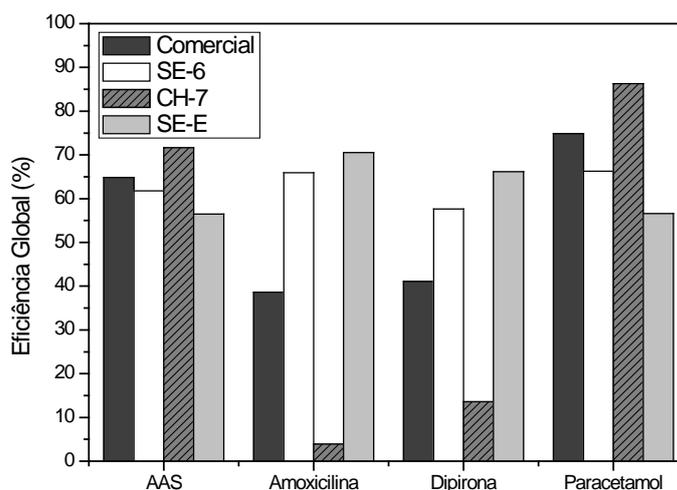


Figura 2: Remoção de fármacos por adsorção em carvão ativado:
[Fármaco] = 50 mg/L; [Carvão] = 0,5 g/L; pH = original; t = 24 h.

Analisando-se os resultados da Figura 2 e as características das amostras de carvão (Tabela 1), pode-se inferir que o melhor desempenho das amostras SE-E e SE-6 na remoção dos fármacos amoxicilina e dipirona está associado, principalmente, às propriedades texturais dos carvões (área de BET e a distribuição de poros), independentemente das suas características químicas, uma vez que estes fármacos apresentam estruturas moleculares bem mais complexas que o AAS e o paracetamol. Em contrapartida, o melhor desempenho das amostras CH-7 e comercial, na remoção dos fármacos AAS e paracetamol, sugere que além das características texturais, as características químicas dos carvões e dos fármacos são determinantes para a remoção destes fármacos nas condições experimentais testadas.

Uma vez verificada a alta remoção dos fármacos, as cinéticas de remoção isolada dos fármacos foram investigadas, de modo a determinar o tempo necessário para o processo atingir o equilíbrio. Neste caso, os dados da cinética isolada da adsorção da dipirona sobre os carvões foram obtidos e estão apresentados na Figura 3, assim como os ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem, cujas equações dos referidos modelos são dadas pelas Equações 2 e 3, respectivamente (Özacar & Sengil, 2005).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

nas quais q_t e q_e são as quantidades de adsorvato adsorvida no tempo t e no equilíbrio, k_1 e k_2 as constantes cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

Analisando-se o comportamento da cinética de adsorção, percebe-se que o processo adsorptivo, tendo como adsorvente os carvões ativados quimicamente, é bastante rápido, sendo o equilíbrio alcançado logo nos primeiros quinze minutos de contato, enquanto que para os carvões ativados fisicamente um tempo superior a uma hora é necessário para que o sistema entre em equilíbrio. Isso se deve, muito provavelmente à distribuição de poros nos carvões ativados, haja vista que, conforme se pode ver na Tabela 1, os carvões ativados fisicamente são extremamente microporosos, dificultando o acesso das moléculas dos fármacos ao interior dos poros, e consequentemente retardando o equilíbrio do processo.

Nesta figura é também possível observar que ambos os modelos representam muito bem a cinética do processo em todas as situações avaliadas, o que pode ser melhor constatado através dos coeficientes de correlação apresentados na Tabela 2, indicando a possibilidade de que a adsorção química e a física estejam ocorrendo simultaneamente.

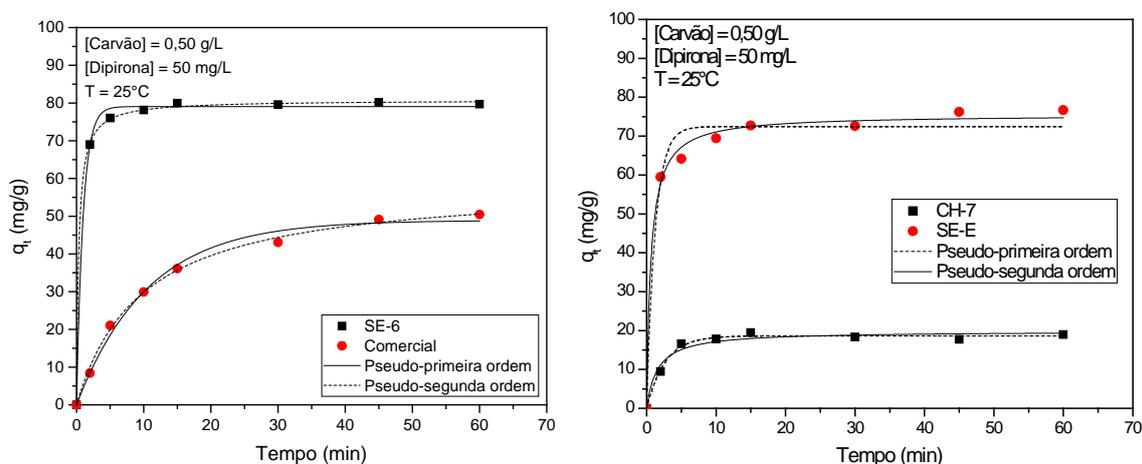


Figura 3 - Cinética da adsorção isolada da dipirona: $C_{\text{carvão}} = 0,5 \text{ g/L}$; $C_{\text{fármaco}} = 50 \text{ mg/L}$; pH = original e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos da adsorção da dipirona sobre os carvões SE-6 e comercial.

Carvão	Pseudo-primeira ordem			Pseudo_segunda ordem		
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2_{ajustado}	q_e (mg/g)	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2_{ajustado}
SE-6	79,1	1,02	0,998	80,8	0,037	0,999
Comercial	48,9	0,09	0,990	58,7	0,002	0,997
SE-E	72,4	0,804	0,976	75,5	0,0213	0,994
CH-7	18,6	0,382	0,990	19,8	0,0320	0,963

O comportamento da cinética da adsorção de cada fármaco pelos carvões SE-6 e comercial também foi analisado por meio da espectrofotometria UV-Vis, cujos resultados estão apresentados na Figura 4. Nesta figura é possível observar a sensível diminuição da absorvância da principal banda característica dos fármacos ao longo do tempo de contato. Vê-se, entretanto, que de um modo geral o carvão SE-6 apresentou uma remoção mais significativa e rápida para todos os fármacos, frente ao carvão comercial, com a maior remoção ocorrendo logo nos primeiros dois minutos de contato. Esses resultados corroboram com aqueles apresentados na Figura 2, os quais foram obtidos através da determinação do COT residual no meio aquoso, após 24 h de contato, e atestam o maior potencial do carvão SE-6 na remoção dos fármacos.

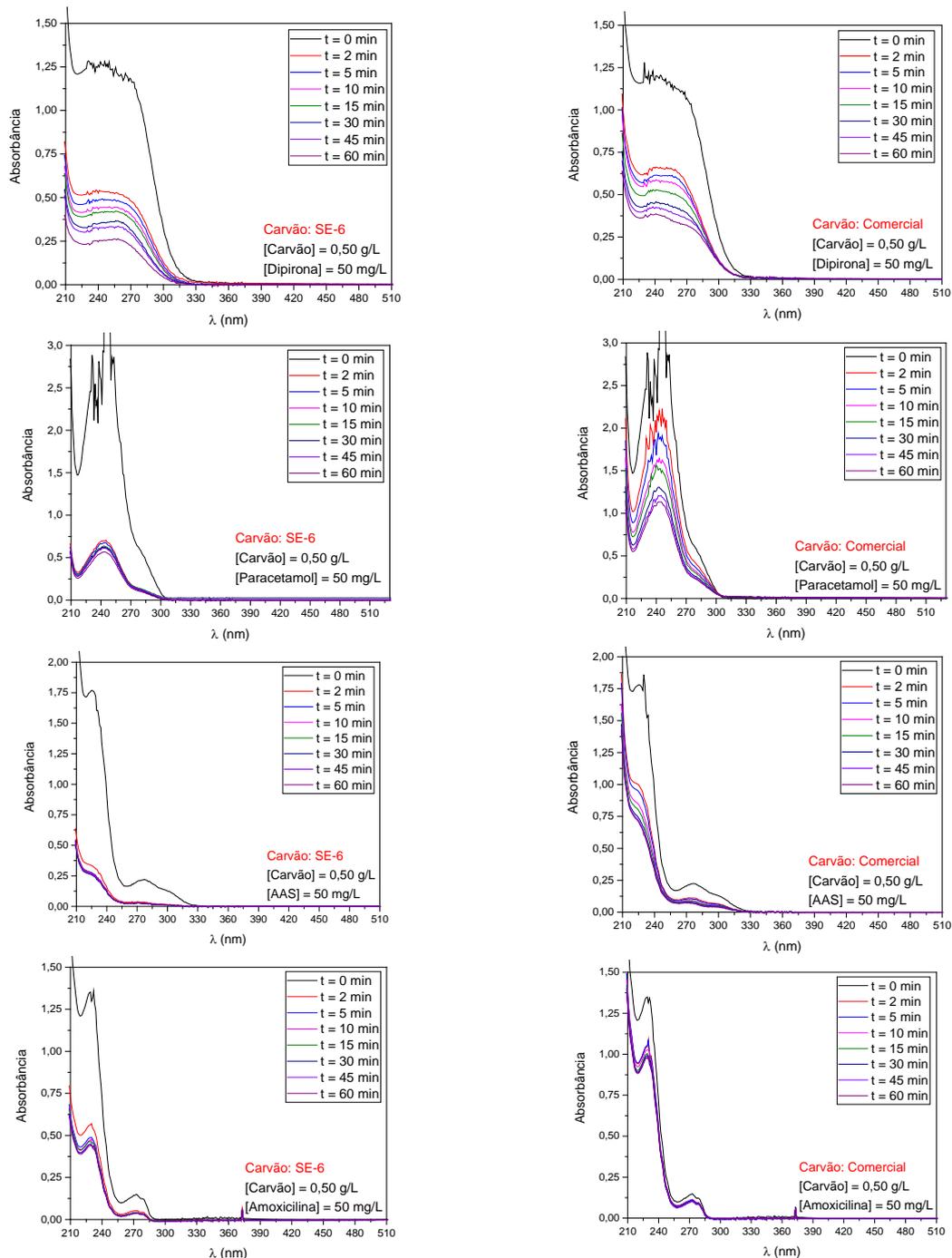


Figura 4 - Monitoramento da adsorção isolada de fármacos por espectrofotometria UV-Vis.

Observada a grande capacidade das amostras de carvão em remover de forma isolada os fármacos em questão, novos ensaios foram realizados utilizando-se uma mistura equivalente de fármacos, em termos mássicos, com concentração igual a 50 mg/L. Nestes testes, um volume de 50 mL dessa solução foi mantido sob agitação constante e em contato com uma massa de carvão, de modo a conferir uma concentração de adsorvente igual 0,5 g/L, por um período de tempo suficiente para que o equilíbrio fosse atingido (24 h). A eficiência de remoção destes ensaios foi calculada usando-se a Equação 1 e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5. Esses resultados corroboram com aqueles apresentados anteriormente, confirmando a alta capacidade das amostras de carvão em remover os fármacos, e evidencia a supremacia dos carvões ativados quimicamente sendo o carvão SE-6 ligeiramente superior aos demais.

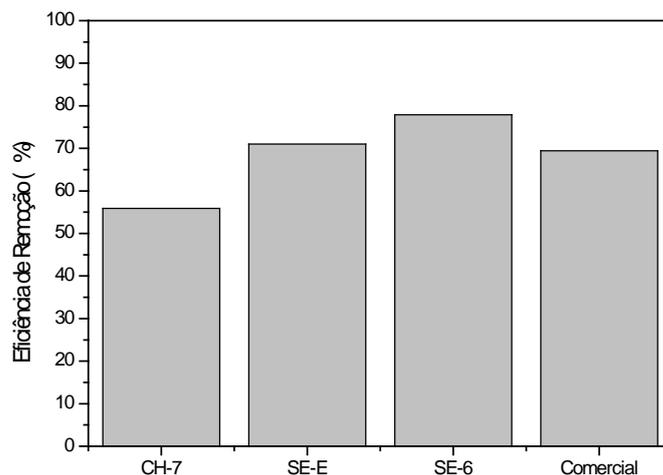


Figura 5: Remoção de mistura de fármacos por adsorção em carvão ativado:
[Fármacos] = 50 mg/L; [Carvão] = 0,5 g/L; pH = original; t = 24 h.

Objetivando avaliar a cinética do processo de adsorção da mistura de fármacos pelas amostras de carvão, ensaios de adsorção foram realizados e a remoção monitorada por espectrofotometria UV-Vis, cujos resultados estão apresentados na Figura 6. Nesta figura é possível observar uma sensível diminuição da absorvância ao longo do tempo de contato, e mais uma vez o carvão SE-6 apresentou uma remoção mais significativa e rápida, frente aos demais carvões, com a maior remoção ocorrendo logo nos primeiros minutos de contato.

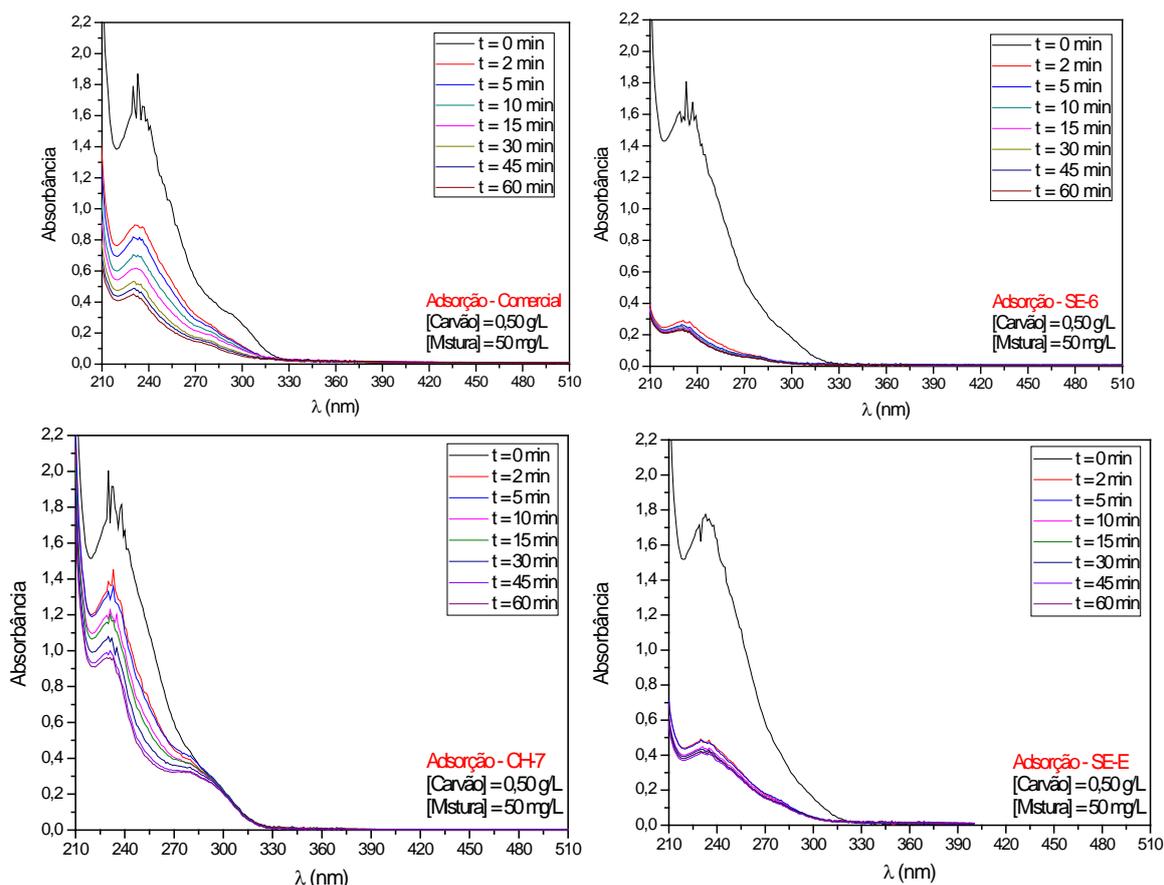


Figura 6: Monitoramento da adsorção da mistura de fármacos por espectrofotometria.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos é possível concluir que carvões ativados obtidos a partir do endocarpo do coco-da-baía são excelentes adsorventes dos fármacos avaliados, quando presentes de forma isolada em meio aquoso. Entretanto, na adsorção competitiva, as amostras de carvão ativadas quimicamente parecem reunir as melhores características para remoção destes fármacos em meio aquoso, dada a alta remoção obtida e rapidez com que o processo ocorre.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aherne, G.W.; Briggs, R. The relevance of the presence of certain synthetic steroids in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 41(1989) 735-736.
2. Baccar, R.; Sarrà, M.; Bouzid, J.; Feki, M.; Blánquez, P. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal*, 211-212 (2012) 310-317.
3. Delgado, L.F.; Charles, P.; Glucina, K.; Morlay, C. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon — a review. *Science of the Total Environment*, 435-436 (2012) 509-525.
4. Grover, D.P.; Zhou, J.L.; Frickers, P.E.; Readman, J.W. Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: Impact on receiving river water. *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2011) 1005-1011.
5. Heberer, T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hidrology*, 266 (3-4) (2002) 175-189.
6. Huerta-Fontela, M.; Galceran, M.T.; Ventura, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*, 45 (2011) 1432-1442.
7. Jongh, C.M.; Kooij, P.J.F.; Voogt, P.; Laak, T.L. Screening and human health risk assessment of pharmaceuticals and their transformation products in Dutch surface waters and drinking water. *Science of the Total Environment*, 427-428 (2012) 70-77.
8. Mansouri, H.; Carmona, R.J.; Gomis-Berenguer, A.; Souissi-Najar, S.; Ouederni, A.; ANIA, C.O. Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 449 (2015) 252-260.
9. Mestre, A.S.; Pires, R.A.; Aroso, I.; Fernandes, E.M.; Pinto, M.L.; Reis, R.L.; Andrade, M.A.; Pires, S. Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal. *Chemical Engineering Journal*, 253 (2014) 408-417.
10. Mompelat, S.; Bot, B.L.; Thomas, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International*, 35 (2009) 803-814.
11. Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42 (2004) 83-94.
12. Nam, S-W.; Choi, D-J.; Kim, S-K, Her, N.; Zoh, K-D. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 270 (2014) 144-152.
13. Rizzo, L.; Fiorentino, A.; Grassi, M.; Attanasio, D.; Guida, M. Advanced treatment of urban wastewater by sand filtration and graphene adsorption for wastewater reuse: Effect on a mixture of pharmaceuticals and toxicity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (2015) 122-128.