

REMOÇÃO DE FÁRMACOS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO ORIUNDO DE RESÍDUO SÓLIDO

DANIEL LUCAS COSTA RODRIGUES¹; CAROLINE DE OLIVEIRA CARVALHO²;
EDER LIMA³; FERNANDA MEDEIROS GONÇALVES⁴; EDUARDA MEDRAN
RANGEL⁵; FERNANDO MACHADO MACHADO⁶

¹Universidade Federal de Pelotas – daniel.l.c.rodrigues@gmail.com

²Unidade Federal de Pelotas – carolineoli.car@gmail.com

³Unidade Federal do Rio Grande do Sul – profederlima@gmail.com

⁴Unidade Federal de Pelotas – fmgvet@gmail.com

⁵Unidade Federal de Pelotas – eduardamrangel@gmail.com

⁶Universidade Federal de Pelotas – fernando.machado@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

A presença de fármacos no meio ambiente, principalmente solubilizados em água, tem recebido enfoque de diversos pesquisadores. Tal destaque é justificado, pois esses compostos apresentam grande ameaça devido a capacidade produzir efeitos tóxicos a diferentes organismos, mesmo que em baixas concentrações (HALM-LEMEILLE; GOMEZ, 2016). Por serem compostos usados para diferentes tratamentos e em grande quantidades, esses micropoluentes tem sido encontrados em pontos de lançamento de estações de tratamento e em águas superficiais (WILLIAMS et al., 2016). Uma vez que os sistemas de tratamento de efluentes não são capazes de remover essas substâncias com eficiência, diversos autores apresentam alternativas para a remoção ou degradação desses compostos como a ozonização (JALALI, 2016), a eletrocoagulação (BRILLAS et al., 2015) a fotocatalise (HUO et al., 2016) e a adsorção (WANG et al., 2015) que vem sendo amplamente aplicada.

Nos últimos anos o processo de adsorção tem ganhado destaque, por se tratar de uma técnica de baixo custo, elevada eficiência e ampla gama de remoção de contaminantes (CALLERY et al., 2016). Inúmeros materiais são utilizados como adsorventes, dentre eles o carvão ativado (CA). Esse pode ser obtido a partir de diferentes fontes e apresentar diferentes propriedades de textura. A utilização de resíduos agrícolas, resíduos industriais e outros materiais residuais que apresentam alto índice de carbono estão sendo utilizados para produção de CA, pois esses apresentam baixo custo e alta disponibilidade (ZUBRIK et al., 2016). Cabe salientar que os CAs sintetizados a partir de resíduos sólidos industriais além de beneficiarem o meio ambiente através de sua ação de adsorção, agregam valor ao resíduo, assim tornando-o um bioadsorvente de baixo custo (BHATNAGAR, 2007).

O resíduo sólido agroindustrial oriundo da produção de azeite de oliva, conhecido como bagaço de oliva, é gerado no processo produtivo após a etapa de decantação. A estimativa para a produção desse resíduo sólido é de aproximadamente 35 kg para cada 100 kg de azeitonas processadas (ALÚDATT et al., 2010). A elevada disponibilidade do bagaço de oliva, especialmente na região sul do Brasil, é um fator atraente para verificar a viabilidade da utilização desse resíduo sólido agroindustrial como precursor de CA e consequentemente como adsorvente (SILVA, 2015; ZUBRIK et al., 2016).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar a adsorção de amoxicilina, cafeína e ciprofloxacina em carvão ativado oriundo do bagaço de oliva, agregando valor em um resíduo produzido em escala industrial em empresa situada na região sul do Rio Grande do Sul.

2. METODOLOGIA

O bagaço de oliva utilizado para produção dos CAs foi proveniente de uma indústria notória produtora de azeite do Rio Grande do Sul, próximo a cidade de Pelotas.

O material precursor foi seco em temperatura ambiente durante 24 h e em estufa elétrica durante 72h à 100 °C. Após, esse foi moído e peneirando em peneira *mesh* 35. Para a síntese do CA, foram adicionados em um béquer 50 g do material peneirado, 50 g de cloreto de zinco (ZnCl₂, material ativador) na concentração (1:1 massa.massa⁻¹), e 30 mL de água deionizada. Esses foram misturados manualmente durante 30 min à 80 °C até formar uma pasta homogênea. O resultado da pasta foi disposto no reator de quartzo e inserido no forno tubular vertical e pirolisado sob fluxo de N₂ (200 mL.min⁻¹) durante 45 min à 600°C com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Após a pirolise, o material foi lavado com uma mistura de solução HCl 6 mol.L⁻¹ ao refluxo à 90°C sob agitação com rotação de 420 rpm durante 6h. Em seguida, foi neutralizado com água deionizada. O material resultante foi caracterizado como auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), JEOL, modelo JSM-6610LV, com microsonda de EDS (CEME-SUL, FURG).

Os estudos de adsorção foram realizados em tubos Falcon de 50 mL contendo uma massa fixa de adsorvente de 30mg e 20mL de solução de cafeína, ciprofloxacina e cafeína com pH de valor 4,0. As misturas foram agitadas até o equilíbrio durante 24 h, a temperatura regulada no agitador (Oxylab, São Leopoldo, Brasil) que variaram de 25 a 50 °C. Para realizar a separação entre o adsorvente e a solução após o equilíbrio, os frascos foram centrifugados por 5 min a 3600rpm (Unicen M. Herolab Centrifuga, Stuttgart, Alemanha). Quando necessário, a concentração da porção residual foi diluída antes das medidas espectroscópicas.

Já com o Espectrofotômetro UV-Vis (T90+UV-VIS Espectrofotômetro, PG Instruments, London, UK) foram realizadas medidas da concentração residual dos fármacos na solução após o processo de adsorção no comprimento de onda de 272 nm para amoxicilina, 277 nm para ciprofloxacina e 272,5 para cafeína.

A porcentagem de remoção dos compostos orgânicos foram calculadas mediante a aplicação da equação (2.1):

$$\text{Remoção(\%)} = \left(\frac{C_o - C_f}{C_o} \right) \times 100 \quad \text{Equação 2.1}$$

onde onde C_o representa a concentração inicial da solução contendo os fármacos em contato com o adsorvente (mg L⁻¹); C_f a concentração do corante após o processo de adsorção (mg L⁻¹).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a morfologia do carvão ativado obtido a partir do resíduo do bagaço de oliva. Através das imagens é possível verificar que ocorreu a formação de poros (possivelmente micro e macroporos) na ativação do CA. Essa característica é fundamental para que a adsorção seja eficiente para os contaminantes que tenham estruturas químicas diferentes, como é o caso dos fármacos aplicados nos testes de adsorção, que possuem diferentes ramificações em suas estruturas. Na Figura 2, através da análise de via espectroscopia por dispersão de energia (EDS) foi possível verificar que o CA é constituído basicamente carbono, também apresentado, nitrogênio, oxigênio e cloro.

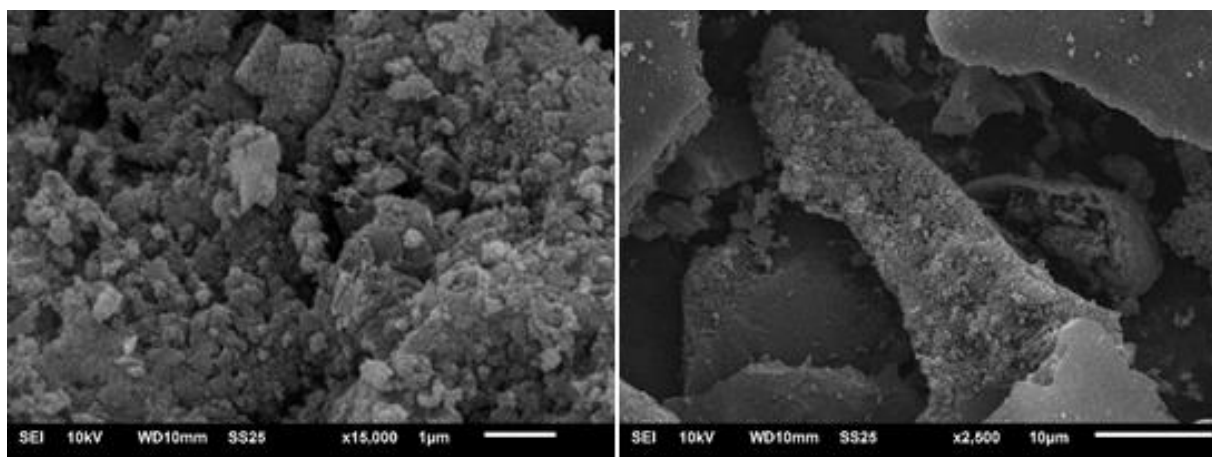


Figura 1: Micrografias em diferentes magnificações do CA.

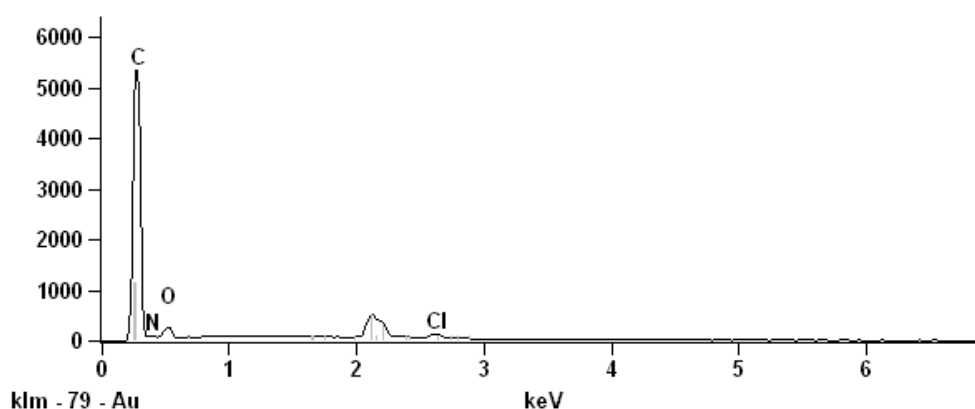


Figura 2: Espectrôscopia por dispersão de energia (EDS)

Através da diferença entre as concentrações iniciais e finais de cada composto analisado, foi possível avaliar a eficiência do CA na adsorção de cada fármaco, como mostra o gráfico a seguir (Figura 3).

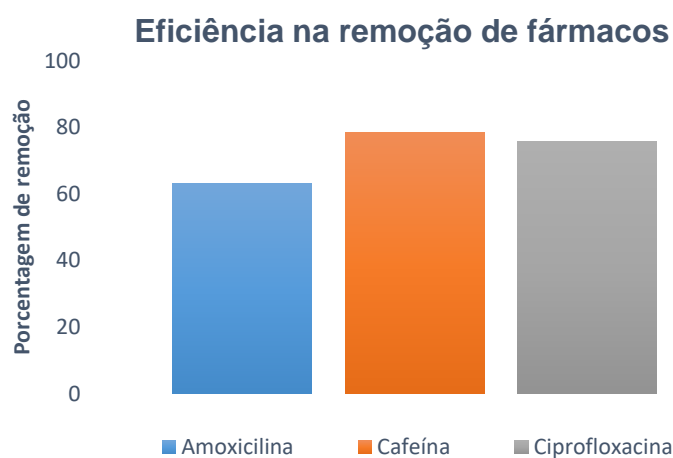


Figura 3: Eficiência de remoção dos diferentes fármacos pelo CA.

Devido a complexidade estrutural da Amoxicilina com os demais fármacos avaliados, obteve-se uma eficiência de remoção inferior comparado com a Cafeína, que por sua vez, alcançou uma eficiência de remoção superior a todos os fármacos.

devido sua estrutura química ser menos complexa Para os contaminantes estudados, o CA foi consideravelmente eficiente, tendo adsorvido 62,97% de amoxilina, 75,70% de ciprofloxacina e 78,46% de cafeína.

4. CONCLUSÕES

Os resultados aqui apresentados permitem concluir que o CA produzido com resíduo do bagaço de oliva possui elevado percentual de carbono. Ainda, o CA possui uma estrutura com micro e macroporos, características que permitiram uma adsorção eficiente dos fármacos testados, tendo uma maior eficiência nos testes com cafeína, devido sua estrutura química que é menos ramificada quando comparada as outras duas substâncias aqui estudadas. Portanto, o material aqui produzido tem potencial para aplicação no tratamento de águas e efluentes, sendo uma alternativa de baixo custo e eficiente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALÚDATT, M. H. et al. Optimisation, characterisation and quantification of phenolic compounds in olive cake. **Food Chemistry**, v. 123, n. 1, p. 117–122, 2010.

BHATNAGAR, A. Removal of bromophenols from water using industrial wastes as low cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 1, p. 93–102, 2007.

BRILLAS, E.; ENRIC, B.; IGNASI, S. Electrochemical removal of pharmaceuticals from water streams: Reactivity elucidation by mass spectrometry. **Trends in analytical chemistry: TRAC**, v. 70, p. 112–121, 2015.

CALLERY, O. et al. Evaluating the long-term performance of low-cost adsorbents using small-scale adsorption column experiments. **Water Research**, v. 101, [s.n.], p. 429–440, 2016.

HALM-LEMEILLE, M.-P.; GOMEZ, E. Pharmaceuticals in the environment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 6, p. 4961–4963, 2016.

HUO, P. et al. Fabrication of ZnWO₄-CdS heterostructure photocatalysts for visible light induced degradation of ciprofloxacin antibiotics. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 340–346, 2016.

JALALI, H. M. Kinetic study of antibiotic ciprofloxacin ozonation by MWCNT/MnO₂ using Monte Carlo simulation. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 59, p. 924–929, 1 fev. 2016.

SILVA, N. C. **Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes**. 2015. 169 f. Tese (Doutorado em Química de Materiais) Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2015.

WANG, Y. X.; NGO, H. H.; GUO, W. S. Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal. **The Science of the total environment**, v. 533, p. 32–39, 2015.

ZUBRIK, A. et al. Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, [s.n.], p. 643–653, 2016.