

TESTE DE AFINIDADE ENTRE CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTES E BIOCARVÃO MAGNÉTICO

JÚLIA GUIDO¹; DANIEL LUCAS COSTA RODRIGUES²; CRISTIANE FERRAZ DE AZEVEDO³, FERNANDO MACHADO MACHADO³

¹Universidade Federal de Pelotas – juliaguidodesign@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – daniel.l.c.rodrigues@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – cazevedo.iqg@ufpel.edu.br

⁴Universidade Federal de Pelotas – fernando.machado@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas ambientais provocados pelo crescimento da população e pelo consumo insustentável é a contaminação das águas. Quando compostos orgânicos são descartados de maneira inadequada, isso pode fazer com que tais substâncias potencialmente tóxicas permaneçam na água, mesmo em concentrações tão baixas quanto nanogramas por litro. Além disso, os métodos convencionais de tratamento utilizados em estações de tratamento de água (ETA), como coagulação e floculação, não conseguem remover essa contaminação. Entre os contaminantes orgânicos, destacam-se os “contaminantes de preocupação emergentes” (CPE), que incluem, por exemplo, fármacos, produtos de higiene e cuidado, pesticidas e hormônios (De Azevedo, 2023a).

Entre as diferentes classes de medicamentos frequentemente utilizadas por seres humanos, os antibióticos são um dos mais consumidos em todo o mundo. Devido à sua limitada absorção pelo organismo humano/animal, uma considerável quantidade dessas substâncias é eliminada nos resíduos domésticos (Rodrigues, 2020). Além disso, a concentração de fármacos em efluentes hospitalares é um grande problema para a qualidade da água que ao ser contaminada com esses poluentes sofre desequilíbrio do ambiente aquático, além de ser extremamente tóxica aos humanos. Entre os componentes mais comuns encontrados nesses efluentes, destacam-se os antibióticos amoxicilina e o ciprofloxacino. Além destes, o paracetamol, um medicamento amplamente utilizado para o alívio da dor e febre, e frequentemente utilizado sem restrições na sociedade, também é frequentemente detectado em ETA (Teixeira, 2023).

Uma das técnicas mais promissoras para tratar efluentes contaminados com CPE é a adsorção, que frequentemente faz uso do carvão ativado (CA) como adsorvente. Essa técnica é altamente eficaz e econômica, sendo de aplicação simples e com um tempo de retenção rápido. O carvão ativado é amplamente empregado devido à sua capacidade excepcional de remoção, resultante da grande área superficial e do elevado volume de poros desse material carbonoso. Além disso, o CA possui uma quantidade significativa de grupos funcionais em sua superfície, o que pode favorecer o processo de adsorção dos CPE (Machado, 2015).

Nos últimos anos, a possibilidade de utilizar biomassas, como aquelas advindas de indústrias de alimentos, agrícolas e florestais, tem surgido como uma rota interessante para a produção de biocarvão (BC) (De Azevedo, 2023b). Essas

biomassas são utilizadas por apresentarem baixo custo e abundância, e também por agregarem valor sustentável ao processo (Thue, 2022).

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi escolhida a biomassa de oliva (OB), que é gerada a partir dos resíduos da indústria de azeites, destaca-se pela sua ampla disponibilidade na indústria agro industrial global. Esses resíduos incluem a semente, a polpa e a casca da azeitona, que, quando combinados, são usados para produzir carvão ativado por meio do processo de pirólise, realizado em forno de micro-ondas ou convencional (Rodrigues, 2020).

Os biocarvões podem ter suas propriedades ampliadas ao adicionar, por exemplo, partículas metálicas magnéticas em sua estrutura, transformando-os em um material inteligente (do inglês, *smart materials*). O biocarvão magnético (BCM) é uma variação de biocarvão ativado modificado que se destaca pela sua elevada capacidade de adsorção e propriedades magnéticas. Tais propriedades facilitam a sua separação a partir de soluções aquosas, o que pode ser feito de maneira simples utilizando um material separador magnético (Feiqiang, 2018).

Diante desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a afinidade entre um biocarvão ativado magnético, produzido a partir de biomassa de oliva, com diferentes CPE.

2. METODOLOGIA

Primeiramente, para avaliar a eficiência da utilização de carvão magnético para a adsorção de fármacos, foi definido o teste com 3 tipos de carvão BCM. Todos os carvões foram preparados via rota assistida por micro-ondas (Rodrigues, 2020), utilizando como agentes de ativação o $ZnCl_2$ e o $NiCl_2$ (precursor das partículas de Ni) em 3 diferentes proporções denominadas: (A) 1:1:1 (B) 1:1:1,5 e (C)1:1:2 (biomassa: $ZnCl_2$: $NiCl_2$). Tais adsorventes foram avaliados com relação aos percentuais de remoção dos compostos farmacêuticos amoxicilina, ciprofloxacino e paracetamol.

Para a realização do ensaio de adsorção em batelada foram adicionados em tubos Falcons 20 mL de uma solução de 200mg/L de cada CPE e 20 mg de adsorvente (BCM A, B ou C). As 9 amostras então foram levadas para a incubadora Shaker (NT 175) por 5 h a 25 °C, com agitação de 150 rpm. Logo após, os falcons são levados a uma centrífuga (YKA digital modelo G2T) por 10 min a 4500 rpm, a fim de separar os adsorventes da solução. Alíquotas de 1 mL foram retiradas de cada falcon para futuras leituras de concentração.

A determinação do percentual de contaminante adsorvido e a quantidade final de contaminantes em solução foi utilizada os dados obtidos pelas leituras das alíquotas de cada fármaco para cada carvão no espectrofotômetro BEL(UV-M51) utilizados os seguintes comprimentos de onda: 222 nm para a amoxicilina, 244nm para o paracetamol e 276 nm para o ciprofloxacino. Para tanto, foram realizadas curvas de calibração de cada fármaco utilizando a solução inicial diluída em 100mg/L.

Com os dados obtidos nas leituras/curvas de calibração foi possível calcular os valores do percentual de remoção empregando a seguinte equação (1):

$$\% \text{ remoção} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq.(1)}$$

onde C_0 representa a concentração inicial da solução em contato com o CMO adquirida por meio da curva de calibração (mg/L) e C_f a concentração do fármaco após o processo de adsorção (mg/L).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1(a), podemos observar as curvas de calibração de cada fármaco. Os resultados dos ensaios de adsorção são apresentados na Figura 1(b), que demonstram a capacidade dos BCMs em adsorver os fármacos testados. Através desses resultados, podemos concluir que os adsorventes apresentam interessante afinidade com os CPEs testados, com destaque para o antibiótico amoxicilina, no qual o BCM A obteve a melhor capacidade de remoção, chegando a 79,1%. Na sequência, temos o ciprofloxacino e, logo depois, o paracetamol.

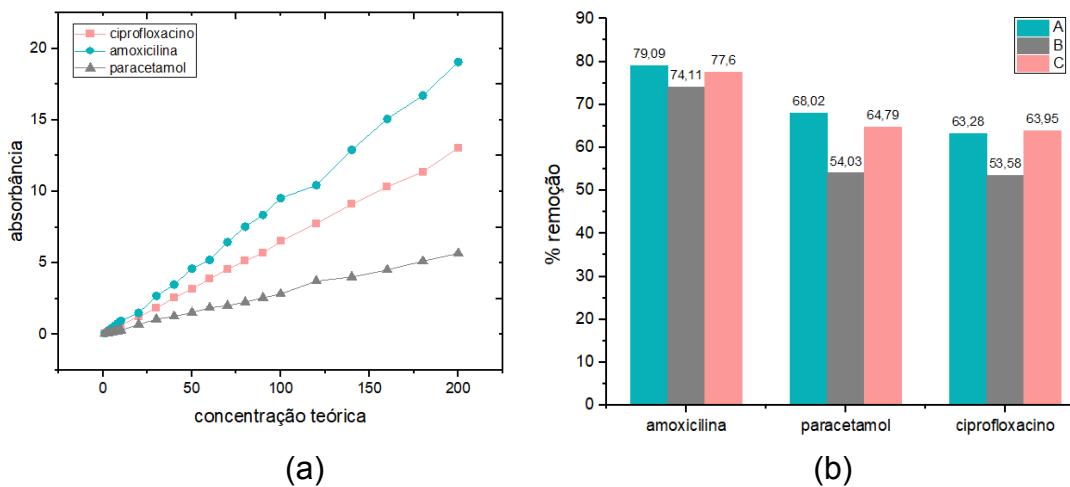


Figura 1: (a) Gráfico das curvas de calibração de cada fármaco e (b) gráfico de percentual de remoção de cada fármaco.

Na figura 1(a) ainda obtivemos os valores do coeficiente de determinação (R^2) de cada curva, sendo estes: 0,9978 para a curva da amoxicilina, 0,9986 para a curva do ciprofloxacino e 0,9997 para a curva do paracetamol.

De acordo com Rodrigues et al. (2021), a interação entre a amoxicilina e os BCM é governada pelas interações de van der Walls (interações hidrofóbicas, empilhamento $\pi-\pi$), ligações de hidrogênio e interações polares dos grupos a base de oxigênio e nitrogênio presentes no adsorvato com os grupos polares dos adsorventes.

4. CONCLUSÕES

Foi possível avaliar a afinidade dos biocarvões magnéticos preparados a partir de biomassa de oliva quando em contato com contaminantes de preocupação emergentes em soluções aquosas, por meio do processo de adsorção. Durante os testes com diferentes fármacos, notamos que a amoxicilina teve um desempenho superior na remoção dos contaminantes em comparação com o ciprofloxacino e o paracetamol. É importante destacar que entre os

diferentes tipos de biocarvão testados, o tipo A, que possui uma proporção de 1:1:1, demonstrou a melhor capacidade de adsorção para todos os fármacos testados. Portanto, o biocarvão magnético do tipo A foi considerado o mais eficaz e está pronto para ser testado em efluentes sintéticos que simulam os efluentes hospitalares.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- RODRIGUES, D.; MACHADO, F.; OSÓRIO, A.; AZEVEDO, C.; LIMA, E.; SILVA, R.; LIMA, D.; GONÇALVES, F. Adsorption of amoxicillin onto high surface area–activated carbons based on olive biomass: kinetic and equilibrium studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v.27, n.33, p.41394-41404 2020.
- MACHADO, F.M. Carbon nanoadsorbents. In: FAGAN, S.B.; SILVA, I.Z.; ANDRADE, M.J. **Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications**. Springer, Chapter 2, 2015. Cap 2, p. 11–32.
- FEIQIANG, G.; XIAOLEI, Li.; XIAOCHEN, J.; XINGMIN, Z.; CHENGLONG, G.; ZHONGHAO, R. Characteristics and Toxic Dye Adsorption of Magnetic Activated Carbon Prepared from Biomass Waste by Modified One-step Synthesis. **Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects**, v.555, p.43-54, 2018.
- THUE, P.; LIMA, D.; LIMA, E.; TEIXEIRA, R.; REIS, G.; DIAS, S.; MACHADO, F. Comparative studies of physicochemical and adsorptive properties of biochar materials from biomass using different zinc salts as activating agents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.10, p. 107632, 2022.
- DE AZEVEDO, C.F; MACHADO, F.M; DE SOUZA, N.F; SILVEIRA, L.L; LIMA, E.C., ANDREAZZA, A.; BERGAMNN, C.P. Comprehensive adsorption and spectroscopic studies on the interaction of carbon nanotubes with diclofenac anti-inflammatory, **Chemical Engineering Journal**, v. 454, Part 2, 2023a.
- DE AZEVEDO, C.F; RODRIGUES, D.L.C; SILVEIRA, L.L; LIMA, E.C.; OSORIO, A.G; ANDREAZZA, R. DE PEREIRA, C.M.P.; POLETTI, T.; MACHADO, F.M. Comprehensive adsorption and spectroscopic studies on the interaction of magnetic biochar from black wattle sawdust with beta-blocker metoprolol. **Bioresource Technology**, v. 388, 2023b,
- TEIXEIRA, R. **Desenvolvimento de adsorventes híbridos e compósitos com foco na remoção de fármacos e corantes sintéticos em águas**. 2023. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.