



REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O USO DE CARBONO ATIVADO PARA REMOÇÃO DE PARACETAMOL DA ÁGUA

Moisés Amâncio Lopes¹, Francisco Wilton Miranda da Silva²

1–Autor; 2–Orientador

Resumo: Com a grande quantidade de resíduos fármacos descartados de forma indevida no meio ambiente, torna-se de suma importância o conhecimento sobre os métodos para retirar tais poluentes da água, haja vista que os mesmos podem causar problemas a saúde humana e animal. Assim, o estudo teve como objetivo realizar uma breve revisão bibliográfica sobre o método de adsorção aplicado na remoção do fármaco paracetamol da água usando o carbono ativado como adsorvente, de forma a apontar as condições que têm maior potencial para remoção. Foram levantados dados da quantidade adsorvida em concentrações de equilíbrio de 25 mg/L–30 mg/L, temperatura de 20–30 °C, e sob diferentes diferentes pHs. Pode-se observar que o carbono ativado proveniente da casca do dendê apresentou uma quantidade adsorvida de 77 mg/g em pH 6, mostrando ser o de maior capacidade entre os trabalhos revisados.

Palavras-chave: fármacos; paracetamol; adsorção; carbono ativado.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e de indústrias podem potencializar diversos problemas ambientais, entre eles a contaminação dos recursos hídricos pelo descarte indevido de fármacos. Apesar de não ser claro os potenciais efeitos, sabe-se que esses compostos podem interagir com o sistema endócrino dos animais desregulando e causando efeitos adversos mesmo em concentrações muito baixas da ordem de microgramas e nanogramas por litro[1].

Tais poluentes na água podem ser provenientes de vários originadores como esgotos domésticos, resíduos hospitalares e industriais que podem ser despejados de forma irregular. Além disso, a contaminação se potencializa pela ineficiência dos sistemas de tratamento de água [2]. Assim, pesquisadores têm feito inúmeros estudos para buscar soluções para esse problema que atinge a vários países.

Já é sabido da existência de algumas tecnologias que podem ser eficazes para a remoção de fármacos, como por exemplo: ozonização, processo de oxidação avançada, osmose inversa, filtração por membrana e adsorção [3]. Destaca-se a adsorção por ser um método que tem demonstrado uma grande capacidade na extração desses contaminantes, além de ter um baixo custo e fácil utilização [4]. A eficiência deste processo está diretamente ligada à escolha de um material adequado para a adsorção do fármaco. A literatura é, por vezes, escassa em relação ao uso de determinados materiais e as condições operacionais para a remoção de fármacos específicos. A maioria dos trabalhos de adsorção de fármacos tem sido realizada em carbono ativado devido a facilidade de obtenção do adsorvente [3-8]. Desta maneira, sendo que, para conduzir a escolha de um material adequado e as condições de adsorção para a devida aplicação, faz-se necessário um levantamento sobre o que já foi feito por outros pesquisadores.

Por ser um medicamento de vasta procura, eficiência no combate a enfermidades e fácil de ser adquirido, o paracetamol é um dos líderes no quesito de remédios liberados de forma incorreta no meio ambiente [6]. Nesse contexto, é notória a importância de uma revisão bibliográfica sobre os estudos já realizados para materiais capazes de remover vestígios do medicamento paracetamol da água, com o intuito de realizar uma síntese de tudo que já foi compreendido perante o assunto.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Fundamentação Teórica

2.1.1. Fármacos como Micropoluentes

Estudos comprovam que substâncias de origem farmacêutica, advindas do lançamento inadequado de esgotos domésticos e efluentes do sistema de saúde muitas vezes, não são totalmente eliminadas durante o tratamento de água e não são biodegradadas com o passar do tempo pelo ambiente. Com isso, as pesquisas direcionadas a esse problema têm aumentado buscando um método de separação que seja eficiente [7]. Diferentemente dos agrotóxicos e de poluentes provenientes de fábricas, que vem já passaram por severas fiscalizações e restrições, as diretrizes para regulamentar sua concentração permitida no ambiente ainda não estão definidas [2,8].

Muitos são os tipos de compostos farmacêuticos encontrados na água, sendo os mais comuns: anti-inflamatórios e analgésicos, antidepressivos, antiepiléticos, medicamentos hipolipemiantes, beta bloqueadores, drogas antiulceras e anti-histamínicos, antibióticos, entre outras substâncias. Entre os analgésicos, o paracetamol é um dos mais liberados, com concentrações da ordem de nano a microgramas por litro, conforme podemos ver na Tabela 1. Também foram listados outros fármacos para efeito de comparação e enfatizar que as maiores concentrações encontradas são para o paracetamol.

Tabela 1. Concentrações de fármacos detectadas em águas residuais (Autoria Própria).

Fármaco	Concentração na água (µg/L)*	Referência
AAS**	4,15	[9]
Paracetamol	10,194	[10]
	0,84	[9]
	0,13	[11]
	3,672	[12]
	0,50	[12]
Ibuprofeno	0,516	[10]
	0,23	[11]

*Concentração encontrada em águas residuais (não tratada)

**AAS: Ácido Acetil Salicílico

2.1.2. Paracetamol

O paracetamol ($C_8H_9NO_2$) ou N-acetil-p-aminofenol, é um medicamento altamente eficaz e amplamente disponível nas farmácias como ótimo antipirético e analgésico. Quando consumido de forma excessiva causa hepatotoxicidade, um dano no fígado que algumas vezes pode se tornar irreversível e transformar-se em cirrose. Pode ser encontrado de várias formas: comprimidos, gotas, xaropes, pastilhas, efervescentes e injetáveis, tornando-o um dos fármacos mais descartados no meio ambiente [13]. A Figura 1 apresenta a fórmula estrutural do paracetamol.

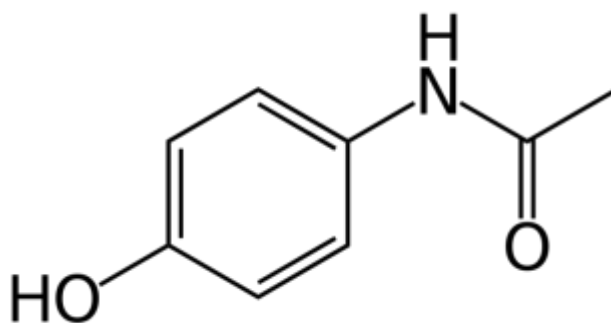


Figura 1. Fórmula estrutural do paracetamol.

Com massa molecular relativa de 151 g/mol e um ciclo de fusão entre 169°C – 170,5°C apresenta também uma boa solubilidade em água e em álcool [14]. atribuída a sua polaridade sobretudo nos grupos funcionais (hidroxila, carbonila e nitrogênio secundário). Essas moléculas podem inclusive formar interações intermoleculares, do tipo ponte de hidrogênio, diretamente com a água e dificultar ainda mais sua separação por métodos convencionais [6,15].

2.1.3. Adsorção

Adsorção é uma operação unitária de separação que consiste na transferência de massa de uma espécie na fase fluida (gás ou líquido) para um sólido, denominado de adsorvente. Por ser um fenômeno de superfície, em geral, quanto maior for a área de superfície do adsorvente, maior é a sua capacidade de adsorção, o que justifica a maioria dos adsorventes serem sólidos porosos [16].

Para um melhor entendimento, os termos mais usados são: (i) adsorvente – sólido poroso ou não poroso que promove a remoção de uma ou mais substâncias da fase fluida; (ii) adsorbato – substância retida pelo adsorvente (fluido na fase adsorvida), e; adsorptivo – substância não adsorvida em contato com o adsorvente [17].

A diversidade de aplicações de tal método tem chamado atenção dos estudiosos que buscam a solução para remoção de fármacos de águas residuais. O processo de adsorção tem um poder de remoção de impurezas encontradas em gases e líquidos, muito utilizado no processo de separação e purificação, recuperação de componentes químicos por meio da “filtração” de gases e da água, são fatores que vem ocasionando em uma vasta aplicabilidade desse procedimento na indústria e proteção ambiental [17-18].

A capacidade de adsorção de um material depende de inúmeros fatores, desde características físico-químicas (como o tamanho dos poros) até a natureza do adsorbato (tamanho molecular e peso), dentre esses vários aspectos, destaca-se a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorbato, a temperatura do sistema e o pH da solução [17-19].

2.1.4. Cinética e Isoterma de Adsorção [17]

Cinética de adsorção se expressa como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo, onde envolve-se a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para a parte interna da partícula adsorvente, os quais deverão transferir-se dos macroporos até as regiões mais interiores da partícula.

Copiosos fatores podem influenciar na velocidade de adsorção como: temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorbato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros. Fundamentalmente, a cinética de adsorção pode ser conduzida de diferentes formas processuais. Transferência de massa externa, difusão no poro e difusão na superfície são tais formas, onde diferem no tipo de difusão na qual as moléculas vão se difundir.

Utilizam-se vários modelos cinéticos lineares para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, como a reação química, controle da difusão e transferência de massa. Entretanto, destacam-se os de pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem, utilizados para a modelagem de diversos dados experimentais.

O equilíbrio de adsorção é de suma importância para se obter informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de adsorção. Quando o adsorbato é colocado em contato com o material adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a região superficial do adsorvente até que chegue em um equilíbrio da concentração do soluto na fase líquida.

Várias equações de isotermas foram propostas, em que as mais utilizadas para modelagem da adsorção em fase líquida são as de Langmuir e Freundlich.

2.1.5. Variáveis que influenciam na adsorção em fase líquida

Incontáveis fatores influenciam o processo adsorptivo como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do material a ser removido (adsorbato), e as consideradas condições operacionais como a temperatura do sistema, a natureza do solvente e o pH do meio. As propriedades do adsorvente referem-se a sua área superficial, tamanho do poro, densidade, hidrofobicidade do material e os grupos funcionais presentes na superfície. Já o adsorbato depende da polaridade, do tamanho da molécula, do pH (básico ou ácido) e da solubilidade [17].

3. ADSORÇÃO PARACETAMOL EM CARBONO ATIVADO

A literatura apresenta uma grande variedade de estudos de adsorção em carbonos ativados, que foram sintetizados a partir de diferentes precursores, como por exemplo, a casca de dendê [3] e o coco de babaçu [4]. A Tabela 2 lista a capacidade de adsorção em concentração de equilíbrio 25 – 30 mg/L a 20 – 30 °C.

Tabela 2. Quantidade adsorvida do Paracetamol em carbonos ativados sintetizados a partir dos precursores a uma concentração de equilíbrio de 25 – 30 mg/L e temperatura de 20-30 °C. (Autoria própria)

Precursor	Amostra	Quantidade Adsorvida (mg/g)	S_{BET} (m ² /g)	pH	Referência
CA casca de coco babaçu	-	74,63	550	6,5	[4]
CA comercial	-	3,78	-	6	[7]
CA de dendê	CAD	77,36	672	6,5	[3]
	CADS04	32,28	622	3,6	

*CA = Carbono ativado

** (-) = Dado não disponível

S_{BET} = área superficial específica

3.1. Carbono ativado de casca de coco babaçu como adsorvente

Severo *et al* (2018) realizaram um estudo com o objetivo de estudar a casca do coco babaçu como carbono ativado visando remoção do fármaco paracetamol [4]. Realizou-se uma análise para mensurar algumas medidas como a área superficial, utilizando-se o método das isotermas de Brunauer-Emmett-Teller e a sua composição morfológica através do método de microscopia eletrônica de varredura. Água destilada foi usada para remover alguma impureza encontrada. A curva de calibração foi realizada levando em consideração as concentrações do paracetamol, enquanto a quantificação das concentrações foi realizada em um espectrofotômetro.

Para realizar os experimentos de adsorção foi utilizado um shaker orbital (150 rpm), a temperatura de 25°C, até que fosse atingido um equilíbrio de adsorção, usando diferentes níveis de pH (2,5, 4,0, 6,5, 7,5 e 9), ajustando-os com uma solução de NaOH e HCl, com 0,03 g de material adsorvente e 100 mL de solução.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram essenciais para se descobrir a área superficial, que foi de 550 m²/g. O volume dos poros e seus tamanhos médios foram de 0,27 cm³/g e 3,92 nm, respectivamente.

Após algumas análises os autores consideraram o carbono ativado do coco babaçu como uma ótima forma de material adsorvente, já visto que o mesmo apresentou uma capacidade de adsorção máxima em torno de 245,37 mg/g e uma boa área de adsorção.

3.2. Carbono ativado granulado como adsorvente

Rheinheimer *et al* (2018) elaboraram tal estudo com o objetivo de avaliar a remoção de paracetamol de soluções aquosas utilizando-se de experimentos de adsorção em batelada usando o carbono ativado como adsorvente [7]. Antes de se utilizar o carbono ativado, o mesmo foi lavado com água destilada, peneirado e posto para secar. O método de adsorção em batelada foram realizados em um frasco schott e um agitador de Wagner para por a solução em contato com o adsorvente também foi usado.

O pH foi ajustado entre 2 e 10. Ressalta-se que o pH 6 foi considerado como natural da solução. NaOH e HCl foram as soluções utilizadas para gerar essa variação de pH. Efeito de contato, estudo cinético e isoterma de adsorção foram outros métodos analisados. Os autores notaram que não teve uma grande variação de adsorção com a variação de pH, o que aconteceu de forma bem similar no estudo do carbono ativado proveniente do bagaço do coco babaçu, citado pelos mesmos.

Os estudiosos concluíram que a adsorção de paracetamol em carbono ativado granulado seguiu uma cinética de pseudosegunda ordem, o que caracteriza uma reação química. Quando comparada a Langmuir e Freundlich, o estudo das isotermas de, o estudo das isotermas de Redlich-Peterson foi o que melhor representou o comportamento dos dados.

3.3. Carbono ativado de dendê

Ferreira *et al* (2015) tiveram como objetivo de estudo verificar a remoção de paracetamol em um material carbono ativado de origem nacional, oriundo do coco de dendê [3]. Após ser triturado e peneirado, o carvão ativado foi lavado com água deionizada e posto para secar. A amostra CADSO4 foi proveniente da amostra CAD, onde foi realizado um processo de ativação química com 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 durante seis horas a 40°C , e lavada logo após.

Utilizando-se os dados de adsorção-dessorção foi possível calcular a área específica, distribuição dos poros, etc. Usou-se o método do ponto de carga zero para descobrir o valor do pH quando a carga da superfície do carbono ativado fosse igual a zero. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier e titulação de Boehm foram outros procedimentos para descobrir o espectro e a quantificação dos grupos funcionais presente na área superficial do carbono ativado, respectivamente.

Os autores encontraram uma semelhança entre as amostras. A isoterma de adsorção e dessorção revelaram que ambas são microporosos com contribuição de mesoporosos, haja visto que os mesmos possuem histerese do tipo H4.

O método de funcionalização aplicado na amostra CADSO4 diminui o tamanho da área superficial da mesma, diminuindo a quantidade de poros. Após a análise dos valores encontrados, os estudiosos chegaram a conclusão de que há uma mudança nas características físico-químicas das amostras após a funcionalização. Para ambas as amostras os modelos de pseudosegunda ordem e de Langmuir foram semelhantes e caracterizaram uma adsorção em camadas.

5. CONCLUSÕES

Tendo como base os dados retirados da literatura, foi possível analisar e ter conhecimento de que os adsorventes a base de carbono ativado são capazes de remover o fármaco paracetamol.

Dos materiais compilados o carbono ativado sintetizado de dendê apresentou maior eficiência, visto que a uma concentração de equilíbrio de 25 mg/L a 25°C , teve uma quantidade adsorvida de 77 mg/g , a maior encontrada entre os trabalhos estudados. Em relação às condições operacionais, foi possível verificar que pHs em torno de 6,5 favorecem a adsorção do paracetamol em carbono ativado.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BERETTA, M. et al. Occurrence of pharmaceutical and personal care products (ppcps) in marine sediments in the Todos os Santos bay and the north coast of Salvador, Bahia, Brazil. *Journal of Soils and Sediments*, v.14, n. 7., p. 1278-1286, 2014.
- [2] BOGER, B. et al. Micropoluentes emergentes de origem farmacêutica em matrizes aquosas do Brasil: uma revisão sistemática. *Ciência e Natura*, Santa Maria, v. 37, n. 4, p. 725-739, 2015.
- [3] R. C. FERREIRA et al. Utilização de carvão ativado de dendê in natura e funcionalizado em meio ácido na adsorção de paracetamol. *Revista Matéria*, v. 23, No 1, 2018.
- [4] E. C. SEVERO et al. Remoção do paracetamol usando carvão ativado comercial de casca de coco babaçu. 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2018.
- [5] R. C. FERREIRA et al. Effect of Solution pH on the Removal of Paracetamol by Activated..., *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 29 (1) 47–53, 2015.
- [6] BERNAL, Valentina et al. Effect of solution pH on the adsorption of paracetamol on chemically modified activated carbons. *Molecules*, v. 22, n. 7, p. 1032, 2017.
- [7] M. O. W. RHEINHEIMER et al. Adsorção de paracetamol de solução aquosa em carvão ativado granulado. 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2018.
- [8] RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013.
- [9] SODRÉ, F.F., et al. Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil). *J. Braz. Soc. Ecotoxicol*, v. 2, p. 187-196, 2007.
- [10] PETROVIC, M. et al. Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review. *Journal of Chromatography A*, v. 1067, p. 1-14, 2005.
- [11] AMÉRICO, J.H.P.A. et al. Fármacos em Uma Estação de Tratamento de Esgoto na Região Centro-Oeste do Brasil e os Riscos aos Recursos Hídricos. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 17, p. 61-67, 2012.
- [12] CAMPANHA, M.C. et al. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22 (10), p.7936-7947, 2015.
- [13] LLADÓ, J. et al. Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 95, p. 51–59, 2015.

-
- [14]TORTET, L. et al. Adsorptive elimination of paracetamol from physiological solutions: Interaction with MFI-type zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 252, p. 188-196, 2017.
- [15]LOPES, J. et al. Risco de hepatotoxicidade do Paracetamol (Acetaminofem). *Revista Brasileira de Farmácia*, v. 93, p. 411-414, 2012.
- [16]RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. John Wiley & Sons, 1984.
- [17]NASCIMENTO, R.F. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Fortaleza: Imprensa Universitária, p. 256, 2014.