

II-110 - REMOÇÃO DA DAPIRONA EM MEIO AQUOSO PELOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO E TiO_2/UV

Celso Fidelis de Moura Júnior

Graduando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas.

Christiano Cantarelli Rodrigues

Professor Associado do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Selêude Wanderley da Nóbrega⁽¹⁾

Professora Associada do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Endereço⁽¹⁾: Campus A. C. Simões, Av. Lourival de Melo Mota S/N - Tabuleiro do Martins - Maceió - AL - CEP: 57072-900 - Tel: (82) 3214 - 1661 - e-mail: swn@ctec.ufal.br.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar a mineralização/remoção do fármaco dipirona em meio aquoso através do processo oxidativo avançado TiO_2/UV e da adsorção em carvão ativado, aplicados de forma isolada. A remoção/mineralização foi investigada em reator em batelada, equipado para os testes de degradação fotoquímica com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (HPL-N/Philips), sem o seu invólucro. A avaliação experimental da eficiência dos processos foi feita mediante a obtenção do decaimento da concentração inicial do fármaco através da determinação do carbono orgânico total (COT) ao longo do tempo de aplicação de cada processo, bem como por espectrofotometria UV/Vis. O meio aquoso contendo a dipirona foi preparado, na concentração de 50 mg/L, a partir da dissolução deste em água destilada. Os resultados obtidos permitiram constatar que embora a degradação da dipirona seja possível pelo processo TiO_2/UV , a mineralização deste fármaco por este processo foi lenta, pouco expressiva e não sofreu influência da concentração do TiO_2 , na faixa testada. A remoção da dipirona através da adsorção foi rápida, sendo o equilíbrio atingido na primeira hora de contato adsorvente/adsorvato para ambas as amostras de carvão utilizadas, demonstrando ser a adsorção por carvão ativado, obtido do endocarpo do coco-da-baía, uma tecnologia bastante promissora para tratar águas contaminadas com dipirona.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, dipirona, TiO_2/UV .

INTRODUÇÃO

Os fármacos são indispensáveis na vida moderna, e controlar sua inserção no ambiente é uma tarefa bastante desafiadora, uma vez que a principal rota de entrada de resíduos de fármacos no ambiente é o lançamento de esgotos domésticos, tratados ou não, em cursos de água (Melo et al., 2009). Por serem compostos biologicamente ativos, interagem com a biota do meio ambiente, interferindo significativamente na fisiologia, metabolismo e comportamento das espécies, podendo ocasionar danos ao organismo humano e demais seres vivos (Zapparoli et al., 2011), sendo seus efeitos ainda não claramente compreensíveis. Tratamentos convencionais não são capazes de eliminar a maior parte dos fármacos, persistindo quantidades residuais na água tratada (Mestre et al., 2009; Cabrita et al., 2010). Vários são os estudos destinados a avaliar os mais diferentes processos de tratamento destes efluentes. Dentre estes, os processos oxidativos avançados (POA) e a adsorção apresentam especial destaque por apresentarem taxas de degradação/remoção bastante significativas.

A adsorção de fármacos presentes em matrizes aquosas tem sido objeto de vários estudos nos últimos anos, conforme podemos observar na literatura (Beninati et al., 2008; Quesada-Peñate et al., 2009; Grover et al., 2011; Mestre et al., 2011; Baccar et al., 2012; Delgado et al., 2012; Calisto et al., 2015; Rakic et al., 2015), cujo adsorvente mais comumente empregado é o carvão ativado. A aplicação da adsorção em carvão ativado cobre um vasto espectro de sistemas, tais como, tratamento de água com fins de potabilidade e águas residuárias de diversos setores industriais (alimentício, bebidas, farmacêutico, químico, etc.). Segundo Moreno-Castilla (2004), 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.

Os POA são baseados na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que tem alto poder oxidante e podem promover a degradação de vários compostos poluentes de maneira rápida e não-seletiva, conduzindo à mineralização parcial ou completa do contaminante. Podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme, respectivamente, a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida.

O processo fotocatalítico heterogêneo vem sendo bastante estudado nos últimos tempos inclusive no tratamento de efluentes contendo fármacos, conforme exemplificado em trabalhos recentes (Zhang et al. 2008; Giraldo et al., 2010; Elmolla e Chaudhuri, 2010; Lin et al., 2011; Cao et al., 2013). O TiO_2 é um catalisador amplamente utilizado na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos devido a sua não toxicidade, baixo custo, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (Nogueira e Jardim, 1998, Ocampo-Pérez et al., 2011), além de seu uso ser vantajoso em processos de grande escala e para o tratamento de efluentes (Pirkkniemi e Sillanpää, 2002; Topalov et al., 2000).

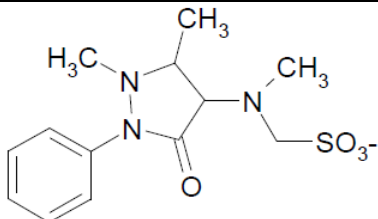
Neste sentido, este estudo teve como principal objetivo avaliar as potencialidades individuais da adsorção em carvão ativado e do processo oxidativo avançado TiO_2/UV na eliminação do fármaco dipirona em meio aquoso.

MATERIAIS E MÉTODOS

Fármaco/solução aquosa:

A solução aquosa contaminada com dipirona, utilizada em todos os ensaios, foi produzida a partir da dissolução do referido fármaco em água destilada na concentração de 50 mg/L, sem qualquer ajuste no seu pH. A Tabela 1 apresenta algumas características deste fármaco.

Tabela 1: Características da dipirona.

Estrutura molecular	Massa molecular (g/mol)	pKa
	311,35	3,77 Pitarelllo et al. (2005)

Testes de degradação/mineralização/remoção:

O sistema experimental utilizado está esquematizado na Figura 1. Todos os ensaios foram realizados em reatores em batelada e o sistema reacional foi mantido constantemente agitado e em temperatura controlada e aproximadamente igual a 25 °C. No processo fotoassistido foi utilizado como fonte de radiação UV uma lâmpada de alta pressão de mercúrio (250 W, HPN-L Philips), sem o seu bulbo exterior.

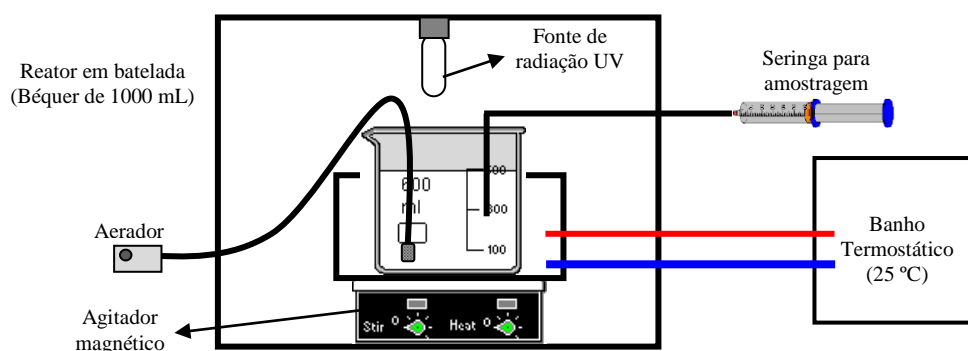


Figura 1: Esquema do sistema experimental utilizado.

UV/TiO₂: Nestes ensaios o dióxido de titânio (Aeroxide® TiO₂ P25 - Evonik) foi usado em suspensão no efluente em concentrações variadas (0,25 – 0,75 g/L). Esse meio reacional foi mantido constantemente aerado e em agitação e ao longo do período reacional foram retiradas amostras do efluente em tempos pré-estabelecidos para obtenção da cinética de mineralização/degradação do fármaco. Essas amostras eram filtradas imediatamente, a fim de separar o TiO₂, em filtros com diâmetro de poro de 0,45 µm para posterior determinação do COT remanescente, usando-se um analisador de carbono total (Modelo TOC – V_{CSN} da Shimadzu). Em alguns ensaios a degradação do fármaco também foi avaliada mediante análise espectrofotométrica UV-Vis.

Adsorção: Os ensaios de adsorção foram realizados em um sistema experimental semelhante ao anterior, no entanto sem a utilização da fonte de radiação UV e sem aeração. O acompanhamento da cinética de remoção do fármaco foi feito de forma semelhante à citada anteriormente, sendo necessária também a filtração das amostras para separação do carvão ativado. Nestes ensaios foram usados carvões ativados obtidos do endocarpo do coco-da-baía, cujas principais características estão apresentadas na Tabela 2. Em todos os ensaios a concentração do carvão ativado foi igual a 0,5 g/L.

Tabela 2: Características das amostras de carvão ativado.

Carvão	ABET ^a (m ² /g)	Volume total de poros ^b (cm ³ /g)	Volume de microporos ^c (cm ³ /g)	Microporosidade (%)	pH _{PZC}	Oxigênio (%)
SE-6	1607	0,98	0,56	57	6,4	8,3
SE-E	1622	1,02	0,55	54	3,2	15,8

^a método de BET; ^b quantidade de N₂ adsorvida em p/p⁰ = 0,95; ^c método de Dubinin-Radushkevich

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adsorção da dipirona em meio aquoso foi avaliada utilizando-se duas diferentes amostras de carvão ativado. Ambas foram obtidas a partir do endocarpo do coco-da-baía e ativadas quimicamente, sendo uma amostra ativada com o cloreto de zinco (SE-6) e a outra com o ácido fosfórico (SE-E). Essas amostras apresentam características texturais bastante semelhantes, porém suas características químicas são distintas, conforme podemos observar na Tabela 2.

As cinéticas de remoção da dipirona em meio aquoso por adsorção sobre os carvões SE-6 e SE-E estão apresentadas na Figura 2, bem como os ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem, representadas pelas Equações 1 e 2, respectivamente (Özacar & Sengil, 2005).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (01)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (02)$$

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.

Observando-se o comportamento destas curvas, vê-se que o processo é muito rápido, sendo a maior parte da remoção obtida nos primeiros dois minutos do contato adsorvato/adsorvente e o equilíbrio atingido ainda na primeira hora. A cinética do processo, em ambos os casos, foi bem representada pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem, conforme se pode observar pela linha representativa dos modelos no gráfico e pelos coeficientes de correlação (R^2), apresentados na Tabela 3. Uma ligeira superioridade na remoção da dipirona pela amostra de carvão SE-6 é observada, muito possivelmente associada às diferenças nas suas propriedades químicas.

Nos testes realizados o valor do pH inicial da solução era de cerca de 5,8. Nesta condição, observando-se as características da dipirona e dos carvões, não deve haver interações eletrostáticas repulsivas ou atrativas entre o adsorvato e a superfície dos carvões que possam favorecer/dificultar a adsorção da dipirona, sendo nesses casos as forças dispersivas as interações dominantes.

O teor de oxigênio afeta a natureza hidrofóbica/hidrofílica do carvão ativado (Cabrita et al., 2010, Méndez-Díaz et al., 2010). Assim, é provável que a diferença observada no desempenho das amostras de carvão esteja relacionada com a hidrofobicidade das mesmas, haja vista que quanto menos oxigênio o carvão apresenta maior é sua hidrofobicidade (Méndez-Díaz et al., 2010), diminuindo a competição entre as moléculas de água e do adsorvato para os sítios ativos da superfície do carvão, e consequentemente aumentando a adsorção da dipirona.

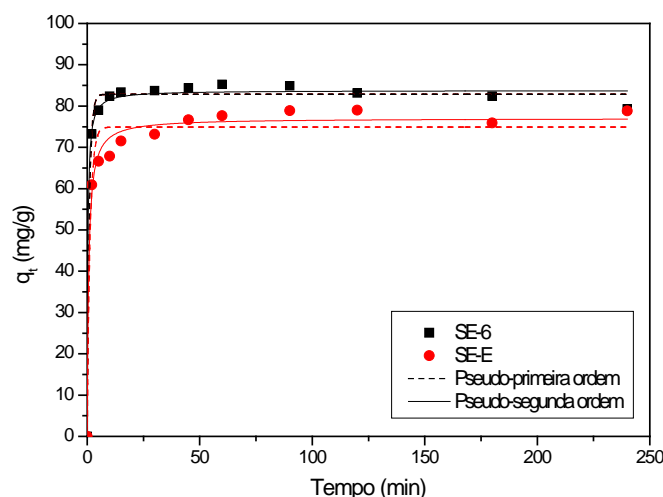


Figura 2 - Cinética da adsorção da dipirona sobre carvão ativado: $C_{\text{carvão}} = 0,5 \text{ g/L}$; $C_{\text{dipirona}} = 50 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 5,8$ e $T \approx 25^\circ \text{C}$.

Tabela 3: Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem para a adsorção da dipirona contida em meio aquosa sobre amostras de carvão ativado: $\text{pH}_{\text{inicial}} = 5,8$ e $C_{\text{dipirona}} = 50 \text{ mg/L}$

Carvão	$C_{\text{carvão}} \text{ (g/L)}$	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		$q_e \text{ (mg/g)}$	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$q_e \text{ (mg/g)}$	$k_2 \text{ (g mg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	R^2
SE-E	0,5	$74,9 \pm 1,3$	$0,78 \pm 0,14$	0,964	$77,0 \pm 0,9$	$0,020 \pm 0,004$	0,988
SE-6	0,5	$82,4 \pm 0,6$	$1,06 \pm 0,10$	0,993	$83,8 \pm 0,6$	$0,043 \pm 0,009$	0,995

O monitoramento da remoção da dipirona por adsorção em carvão ativado também foi feito por análise espectrofotométrica UV-Vis a qual é apresentada na Figura 3. Os espectros obtidos apresentaram uma sensível diminuição da absorbância da principal banda característica do fármaco nos primeiros dois minutos do tempo de contato, para ambos os carvões, corroborando com os dados cinéticos apresentados na Figura 2, os quais foram obtidos através da determinação do COT residual no meio aquoso.

Antes de dar início ao estudo da remoção do fármaco pelo processo TiO_2/UV , inicialmente foram realizados testes objetivando quantificar a adsorção da dipirona sobre o TiO_2 na ausência da radiação UV. Os resultados destes testes demonstraram que a adsorção da dipirona sobre o TiO_2 era desprezível, desta forma a combinação TiO_2/UV passou a ser avaliada.

A Figura 4 apresenta os resultados da cinética de mineralização da dipirona pelo processo oxidativo avançado TiO_2/UV , para todas as condições estudadas. Observando essas figuras é possível constatar que, diferentemente da adsorção em carvão ativado, o processo de mineralização do referido fármaco pelo processo TiO_2/UV é lento, não atingindo o equilíbrio ao final de 4 h de reação, para todas as concentrações de catalisador testadas.

A baixa mineralização obtida nesses testes ($< 50\%$) após 4 horas de reação pode estar relacionada, entre outros fatores, à baixa adsorção da dipirona sobre o TiO_2 , haja vista que na fotocatalise heterogênea, uma das

principais etapas do processo é a adsorção do adsorvato sobre as partículas do catalisador (TiO_2), uma vez que as reações de degradação ocorrem na superfície do mesmo.

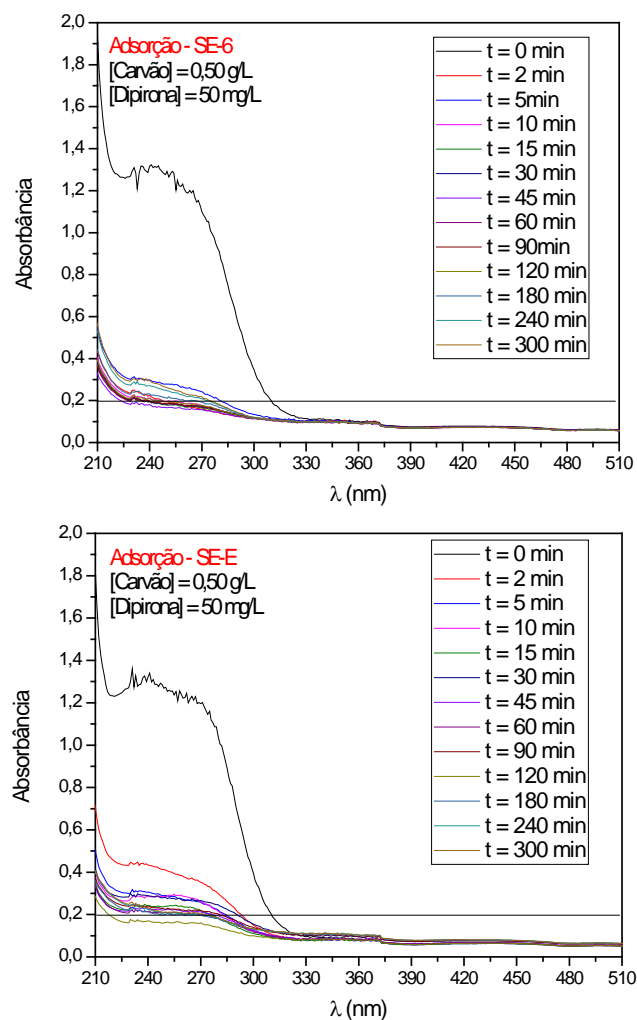


Figura 3: Monitoramento da adsorção da dipirona em meio aquoso por espectrofotometria UV-Vis.

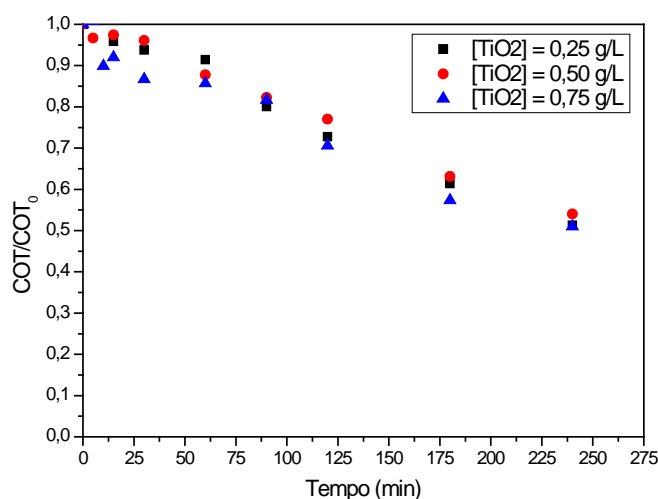


Figura 4: Cinética da mineralização da dipirona pelo processo TiO₂/UV:
C_{dipirona} = 50 mg/L, pH_{inicial} = 5,8 e T ≈ 25 °C.

Objetivando investigar a formação de compostos intermediários no meio reacional, a degradação da dipirona pelo processo TiO₂/UV foi monitorada ao longo do tempo através de análises espectrofotométricas UV-Vis, cujos resultados estão apresentados na Figura 5. Os espectros obtidos apresentaram ao longo do tempo reacional uma sensível diminuição da absorbância da principal banda característica do fármaco indicando a sua constante degradação. Entretanto, em claro contraste aos espectros de varredura obtidos nos ensaios de adsorção, Figura 3, observa-se que no processo TiO₂/UV, simultaneamente à degradação do fármaco, foram observadas mudanças contínuas na região entre 315 e 390 nm, acusando um aumento na absorbância nessa faixa, confirmando que concomitante à degradação do fármaco, ocorreu a formação de outros compostos.

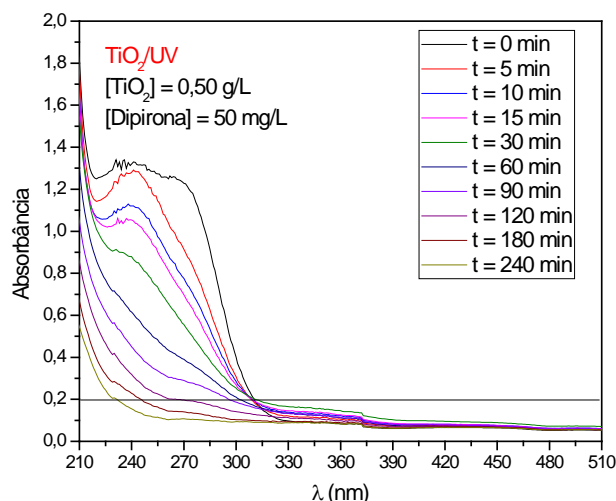


Figura 5: Monitoramento da degradação da dipirona em meio aquoso pelo processo TiO₂/UV por espectrofotometria UV-Vis.

Embora os estudos demonstrem obter, em geral, uma completa degradação dos fármacos pelo uso dos POA, muitas vezes a mineralização total destes não ocorre, conforme o observado neste estudo. Em muitos casos, isso se torna um problema adicional, haja vista que produtos intermediários de alguns compostos orgânicos, podem ser mais tóxicos e/ou menos biodegradáveis que o próprio composto original, necessitando da aplicação de um pós-tratamento, sendo muitas vezes intermediado por processos físicos, como a adsorção em carvão ativado, por exemplo.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas condições experimentais deste estudo, permitiram concluir que:

O processo TiO_2/UV foi capaz de provocar a degradação da dipirona, contudo a mineralização foi lenta e limitada a 50% após 4 h de reação;

Carvões obtidos do endocarpo do coco-da-baía e ativados quimicamente com cloreto de zinco ou ácido fosfórico se mostraram excelentes adsorventes para a dipirona em meio aquoso;

Nas condições experimentais testadas a cinética da adsorção da dipirona em carvão ativado foi bem representada pelos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem;

A remoção da dipirona através da adsorção foi rápida, sendo o equilíbrio atingido na primeira hora de contato adsorvente/adsorvato para ambas as amostras de carvão utilizadas, demonstrando ser a adsorção por carvão ativado, obtido do endocarpo do coco-da-baía, uma tecnologia bastante promissora para remoção da dipirona em matriz aquosa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BACCAR, R.; SARRÁ, M.; BOUZID, J.; FEKI, M.; BLÁNQUEZ, P. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal*, v. 211-212, p.310-317, 2012.
2. BENINATI, S.; SEMERARO, D.; MASTRAGOSTINO, M. Adsorption of paracetamol and acetylsalicylic acid onto commercial activated carbons. *Adsorption Science & Technology*, v.26, n.9, p.721-734, 2008.
3. CABRITA, I.; RUIZ, B.; MESTRE, A.S.; FONSECA, I.M.; CARVALHO, A.P.; ANIA, C.O. Removal of analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. *Chemical Engineering Journal*, v.163, p.249-255, 2010.
4. CALISTO, V.; FERREIRA, C.I.A.; OLIVEIRA, J.A.B.P.; OTERO, M.; ESTEVES, V.L. Adsorptive removal of pharmaceuticals from water by commercial and waste-based carbons. *Journal of Environmental Management*, 152, p. 83-90, 2015.
5. CAO, H.; LIN, X.; ZHAN, H.; ZHANG, H.; LIN, J. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of phenobarbital in TiO_2 aqueous solution. *Chemosphere*, 90 p. 1514-1519, 2013.
6. 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*, v.435-436, p.509-525, 2012.
7. ELMOLLA, E.S.; CHAUDHURI, M.. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO_2 and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ photocatalysis. *Desalination*, 252 p. 46-52, 2010.
8. GIRALDO, A.L.; PEÑUELA, G.A.; TORRES-PALMA, R.A.; PINO, N.J.; PALOMINOS, R.A.; MANSELLA, H.D. Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO_2 in suspension. *Water Research*, 44 p. 5158-5167, 2010.
9. 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*, v.185, p.1005-1011, 2011.
10. LIN, Y.; FERRONATO, C.; DENG, N.; CHOVELON, J-M. Study of benzylparaben photocatalytic degradation by TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 104 p. 353-360, 2011.
11. MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v.32, n.1, p.188- 197, 2009.
12. MÉNDEZ-DÍAZ, J.D.; PRADOS-JOYA, G.; RIVERA-UTRILLA, J.; LEYVA-RAMOS, R.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M.A.; MEDELLÍN-CASTILLO, N.A. Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.345, p.481-490, 2010.
13. MESTRE, A.S.; BEXIGA, A.S.; PROENÇA, M.; ANDRADE, M.; MOISÉS, L.P.; MATOS, I.; FONSECA, I.M.; CARVALHO, A.P. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with

- K_2CO_3 : kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, v.102, p.8253-8260, 2011.
14. MESTRE, A.S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J.M.F; PARRA, J.B.; CARVALHO, A.P.; CONCHI, O.A.. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. *Bioresource Technology*, 100:1720–1726, 2009.
 15. MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42, p. 83–94, 2004.
 16. NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F.. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v.21, n.1, p.69-72, 1998.
 17. OCAMPO-PÉREZ, R.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; LEYVA-RAMO, R.. Enhancement of the catalytic activity of TiO_2 by using activated carbon in the photocatalytic degradation of cytarabine. *Applied Catalysis B: Environmental*, n.104, p.177–184, 2011.
 18. ÖZACAR, M.; SENGİL, I.A. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry*, 40, p. 565-572, 2005.
 19. PIRKNNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmentl application: a review. *Chemosphere*, v.48, p.1047-1060, 2002.
 20. PITARELLO, A.P.; LINDINI, C.A.; SILVA, C.; FERRI, E.A.V.; SOUZA, M.L.; BARICCATTI, A. A.. Photochemistry study of the dipyrone in the presence of β and γ cyclodextrin. *Acta. Sci. Health Sci.* 27 (2), p. 171-175, 2055.
 21. QUESADA-PÉÑATE, I.; JULCOUR-LEBIGUE, C.; JAUREGUI-HAZA, U.J.; WILHELM, A.M.; DELMAS, H.. Comparative adsorption of levodopa from aqueous solution on different activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, v.152, p.183-188, 2009.
 22. RAKIC, V.; RAC, V.; KRMAR, M.; OTMSN, O.; AUROUX, A.. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutinos onto activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 282, p. 141-149, 2015.
 23. TOPALOV, A.; MOLGÁR-GÁBOR, D.; KOSANIĆ, M.; ABRAMOVIĆ, B.. Photomineralization of the herbicide mecoprop dissolved in water sensitized by TiO_2 . *WaterResearch*, v.34, p.1473-1478, 2000.
 24. ZAPPAROLI, D.; CAMARA, M.R.G.; BECK, C.. Medidas mitigadoras para a indústria de fármacos comarca de Londrina - PR, Brasil: impacto ambiental do despejo de resíduos em corpos hídricos. *Anais: 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production*. São Paulo - Brazil, 2011.
 25. ZHANG, X.; WU, F.; WU, X.; CHEN, P.; DENG, N. Photodegradation of acetaminophen in TiO_2 suspended solution. *Journal of Hazardous Materials*, 157 p. 300-307, 2008.