

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE TETRACICLINA EM UMA MATRIZ DE POLIURETANO EXPANDIDO COM CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE BANANA

TETRACYCLINE ADSORPTION STUDY IN AN EXPANDED POLYURETHANE MATRIX WITH BANANA PEEL ACTIVATED CHARCOAL

Eduarda Laís Dalmolin Provenzi ¹ Daniele Sandri Lusa ² Liliane Nagi ³
Francieli Dalcanton ⁴ Luciano Luis Silva ⁵ Gustavo Lopes Colpani ⁶
Márcio Antônio Fiori ⁷ Josiane Maria Muneron de Mello ⁸

Resumo: A qualidade da água vem sendo uma preocupação crescente devido principalmente ao aparecimento de contaminantes emergentes nas águas de consumo, o que tem provocado pesquisas de diferentes tecnologias e processos para seu tratamento. Portanto o objetivo deste trabalho foi analisar a adsorção da tetraciclina utilizando uma matriz de poliuretano expandido com carvão ativado obtido a partir da casca de banana. O carvão ativado foi obtido pelo processo químico e físico e a matriz foi desenvolvida com diferentes frações do carvão. Com as matrizes, foi realizado um teste de adsorção com concentrações diferentes de Tetraciclina (10 mg/L e 30 mg/L). Através dos resultados obteve-se uma eficiência de remoção de tetraciclina de 22,9% para a concentração de 10 mg/L e 21,4% para a concentração de 30 mg/L para a matriz de 10% de carvão. Uma análise da eficiência do carvão ativado foi realizada, e obteve-se uma eficiência de aproximadamente de 98% para ambas as concentrações de tetraciclina estudadas. Apesar da matriz não apresentar resultados satisfatórios na adsorção, a casca de banana provou ser um bom meio de obtenção de carvão ativado alternativo, utilizando-se de um resíduo industrial para adsorção de fármacos, como a tetraciclina.

Palavras-chaves: Compostos Emergentes, Adsorvente Alternativo, Carvão Ativado.

Abstract:

Water quality has been a growing concern, mainly due to the appearance of emerging contaminants in drinking water, which has research on different technologies and processes for its treatment. Therefore, the purpose of this work was to analyze the adsorption of the tetracycline, using an expanded polyurethane matrix with activated carbon obtained from banana peel. The activated carbon was obtained by the chemical and physical process and the matrix was developed with different percentages of the coal. With the matrices, an adsorption test was performed with different concentrations of tetracycline (10 mg/L and 30 mg/L). Through the results, it was obtained a tetracycline removal efficiency of 22.9% for the concentration of 10 mg/L and 21.4% for the concentration of 30 mg/L for the matrix of 10% of coal. An analysis of the efficiency of activated carbon was carried out, and an efficiency of approximately 98% was obtained for both studied tetracycline concentrations. Although the matrix does not present satisfactory results in adsorption, the banana peel proved to be a good way of obtaining alternative activated carbon, using an industrial residue for adsorption of drugs, such as tetracycline.

Keywords: Emerging Compounds, Alternative Adsorbent, Activated Carbon.

¹⁻⁸Universidade Comunitária da Região de Chapecó, Campus Chapecó – Brasil, email:
eduarda.p@unochapeco.edu.br; danielelusa@unochapeco.edu.br;
lili_nagi@unochapeco.edu.br; fdalcanton@unochapeco.edu.br;
lucianols@unochapeco.edu.br; g_colpani@unochapeco.edu.br; fiori@unochapeco.edu.br;
josimello@unochapeco.edu.br.

1 Introdução

Nas últimas décadas, houve um aumento generalizado da utilização de antibióticos tanto na saúde humana quanto na medicina veterinária (MORRIS; CORMICAN, 2016). Dentre os antibióticos mais utilizados, destacam-se as tetraciclina, pois representam uma das mais importantes famílias farmacológicas, com produção anual global de mais de 20.000 toneladas. É um antibiótico que tem sido amplamente utilizado em terapia humana e pecuária, pois é muito eficaz e por isso é altamente utilizado para o tratamento de infecções bacterianas devido seu amplo espectro, principalmente por infecções causadas por *chlamydia*, *rickettsia*, *mycoplasma*, *brucella* e *spirochaetae*. Além disso, possui um baixo custo e baixa toxicidade quando comparado a outros antibióticos (REMINGTON; GENNARO, 1985; ZHANG et al., 2013).

Estudos realizados na última década, encontraram o aparecimento destes compostos nas águas superficiais, que até então não eram detectados. Além dos antibióticos, pesquisadores detectaram outros compostos que foram denominados como “contaminantes emergentes” em águas residuais na forma dissolvida e com concentrações na faixa de µg/L e mg/L (JIANG et al., 2014; HU et al., 2018). Segundo Estrada (2018), os contaminantes emergentes são um grupo de substâncias que possuem alto nível de utilização pela sociedade, englobando produtos de higiene pessoal como fragrâncias que contêm grupos de nitro e ftalatos; produtos farmacêuticos como os antibióticos, antipiréticos, analgésicos, cardiovasculares, endócrinos, anti-inflamatórios, hormônios; e também produtos agrícolas como os agrotóxicos e herbicidas.

De acordo com Carrasco (2017), grande parte dos fármacos que chegam as Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) provém da excreção metabólica após uso humano ou veterinário. Análises químicas mostraram presença significativa de antibióticos na água devido à baixa capacidade dos organismos em metabolizar todos os componentes, pois boa parte da dose da maioria dos antibióticos administrados aos seres humanos e aos animais são eliminados pelas fezes e urina numa forma ainda biologicamente ativa. Assim, estes acabam sendo direcionados às estações de tratamento de águas residuais, ou no caso dos animais, entram em contato com o solo e consequentemente com o lençol freático (CARDINAL et al., 2014; DI CESARE et al., 2016; MORRIS; CORMICAN, 2016). Desta forma, nota-se que as metodologias atuais para tratamento de efluentes não são eficazes para a remoção dessa nova classe de contaminantes, por isso eles são detectados nas águas superficiais.

Dentre os processos para tratamento de efluentes, a adsorção mostra-se eficaz para a remoção de fármacos presentes em águas, sendo superior aos demais processos de tratamento devido à sua flexibilidade e facilidade de operação, além de ser insensível a poluentes tóxicos (RAFATULLAH, et al., 2010). De acordo com Rutheven (1984), a adsorção é uma tecnologia utilizada para separação de misturas, o qual o soluto, também chamado de adsorbato, é adsorvido de uma fase fluida agregando-se na superfície de uma fase sólida, chamada adsorvente. O processo de adsorção em carvão ativado é um método de tratamento avançado de água e efluentes, pois tal processo possibilita a remoção de moléculas de poluentes de difícil degradação, mostrando-se uma alternativa eficaz para a remoção de fármacos residuais como é o caso das tetraciclina (HELLER; PÁDUA, 2006; SILVA, 2012).

A produção do carvão consiste basicamente em um pré-tratamento da matéria-prima, carbonização e ativação (MOHAMMAD-KHAH; ANSARI, 2009). Em geral as matérias-primas utilizadas para produção do carvão ativado englobam quase todos os materiais carbonosos. Buscando minimizar os custos de produção do carvão ativado, diversos estudos apontam resultados satisfatórios na utilização de rejeitos industriais (que até então eram destinados ao descarte ou utilizados na compostagem) como materiais alternativos de baixo

custo e de elevada eficiência que possam ser utilizados na produção de adsorventes (PAVAN, et al., 2014).

O poliuretano é um polímero muito utilizado devido suas propriedades mecânicas, químicas e térmicas, possui pequena perda de pressão e uma facilidade de transporte devido sua superfície porosa (AMARAL; HABERT; BORGES, 2014). Essas propriedades podem servir como base para otimizar o uso do carvão ativado, a partir da expansão do poliuretano combinado com o adsorvente, que além de reduzir a perda de carga do fluido ao passar pelo material, pode viabilizar o seu uso em processos contínuos. Neste sentido, a pesquisa visa estudar o processo de adsorção da tetraciclina, utilizando uma matriz de poliuretano expandida com carvão ativado obtido de um resíduo agroindustrial (casca de banana), sendo de suma importância pois visa a otimização de um processo que é eficaz para a remoção de compostos emergentes presentes na água, como o antibiótico tetraciclina.

2 Materiais e Métodos

Para a produção do carvão ativado a partir da casca de banana, seguiu-se a metodologia proposta por Bugiereck et al. (2014) e Colpani (2012), em que se fez necessário a preparação das amostras a partir das cascas *in natura*. Inicialmente as cascas foram lavadas e desidratadas. Após secagem, passaram pela trituração e peneiramento para posterior armazenamento em sacos plásticos e mantidas sob refrigeração. A ativação química do pó seguiu a metodologia adotada por Colpani (2012), onde o material resultante foi ativado quimicamente com ácido fosfórico (H_3PO_4) 85% e água destilada. A solução obtida manteve-se sob agitação em shaker a temperatura constante. Após a ativação a amostra foi levada para a estufa. Em seguida, as amostras foram carbonizadas e lavadas com água destilada até estabilização do pH. Então a amostra foi seca em estufa para remoção da umidade, sendo posteriormente maceradas dentro de um gral de porcelana até a obtenção do pó.

Posteriormente a preparação do carvão ativado, submeteu-se o material em estrutura polimérica onde se utilizou o poliuretano como matriz. Em seguida, a matriz foi sintetizada pelo método de etapa única utilizada por Li e Liu (2012) e Kong et al. (2016), onde adicionou-se Isocianato e Poliálcool além do carvão ativado obtido anteriormente, mantidos em agitação até mistura completa. A massa de carvão ativado na matriz foi de 3 g para matriz com 10% de carvão ativado e 9 g para matriz com 30% de carvão ativado. Após ocorrer a expansão, a mistura permaneceu por 24 horas em repouso para secagem completa do material.

Para o teste de adsorção, utilizou-se de uma solução com concentração de tetraciclina de 10 mg/L e de 30 mg/L. Esse ensaio foi realizado tanto para as duas matrizes obtidas quanto para o carvão ativado. Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, utilizando-se erlenmeyer de 250 mL, na temperatura de 25 °C, e agitadas em um shaker a 120 rpm. A massa de adsorvente utilizada, no caso da casca da banana foi de 0,5 g, e para as matrizes obtidas, foi utilizado 5 g, ambos em 100 mL de solução. A amostra coletada foi filtrada em uma unidade filtrante em poliéster com poro de 0,20 µm e então foi analisado em um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 357 nm, para obtenção da concentração da tetraciclina. O tempo de adsorção foi de 24 h. Os resultados das análises foram submetidos ao teste de Tukey de modo a avaliar as diferenças significativas ao nível de significância 5% ($p < 0,05$) utilizando o software Statistica® 7.0 (StatSoft®, USA).

3 Resultados e discussões

A Tabela 1 apresenta os valores da concentração de tetraciclina após 24 horas em contato com os adsorventes obtidos.

Tabela 1 - Concentração de tetraciclina após 24h de adsorção em diferentes matrizes com diferentes concentrações iniciais

Amostra	Carvão presente na matriz (%)	Concentração inicial de tetraciclina (mg/L)	Concentração final de tetraciclina (mg/L)
1	10	10	7,71±0,92
2	10	30	23,56±1,84
3	30	10	8,82±1,03
4	30	30	23,81±1,34

Fonte: Autoria própria (2019)

A eficiência de remoção de tetraciclina foi de 11,8% e 20,64% para os ensaios com concentração de tetraciclina de 10 mg/L e 30 mg/L, respectivamente, utilizando a matriz de PU + 30% de carvão. Para a matriz com 10% de carvão, obteve-se uma eficiência de remoção de tetraciclina de 22,9% e 21,4% para a concentração de 10 mg/L e 30 mg/L, respectivamente. É possível observar que ao aumentar a porcentagem de carvão ativado na matriz, de 10% para 30%, não apresentou mudança significativa na adsorção, ou seja, não apresenta uma eficiência maior de adsorção. Isso deve-se possivelmente ao fato do poliuretano ter formado uma “cápsula” em volta do carvão dificultando sua adsorção. Além disso, todas as amostras apresentaram uma baixa eficiência de adsorção de tetraciclina, demonstrando-se inviável expandir o carvão ativado juntamente com o poliuretano.

A Figura 1 apresenta a curva da concentração da tetraciclina em função do tempo, utilizando somente o carvão ativado como adsorvente, neste caso, para concentração inicial de 10 mg/L.

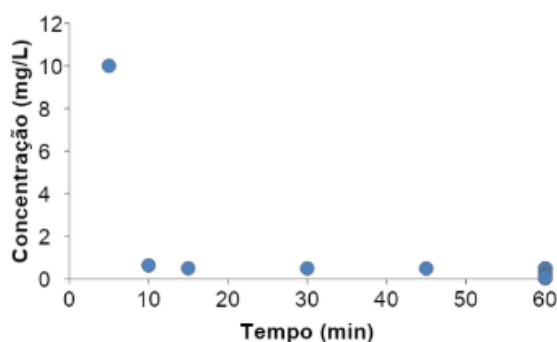


Figura 1. Curva de concentração da tetraciclina em função do tempo, utilizando carvão ativado como adsorvente, concentração inicial de tetraciclina de 10 mg/L

A eficiência na adsorção utilizando somente o carvão ativado foi de aproximadamente 98% para ambas as concentrações de tetraciclina estudada. Segundo Maciel (2013), a casca de banana apresenta grupos de hidroxila e carboxila da pectina na sua composição, o que garantem a capacidade de absorção de metais pesados e compostos orgânicos, sendo um ótimo material precursor para a produção de carvão ativado.

4 Conclusões

É possível concluir que o resíduo da casca de banana pode ser utilizado como matéria-prima para produção de adsorvente devido a sua composição, demonstrando alta eficiência de adsorção da molécula de Tetraciclina. No entanto, ao expandir o carvão de casca de banana em uma matriz de poliuretano, a eficiência da adsorção é menor, mostrando ser inviável a expandir o carvão com poliuretano.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro do PIBIC/CNPq além do apoio da UNOCHAPECÓ pela disponibilidade de laboratórios e afins para que essa pesquisa pudesse ser realizada e o grupo de pesquisa: Desenvolvimento Sustentável e Otimização de Processos para Produção Mais Limpa.

Referências

AMARAL, R. A.; HABERT, A. C.; BORGES, C. P. Performance evaluation of composite and microporous gas-liquid membrane contactors for CO₂ removal from a gas mixture. **Chemical Engineering and Processing**. v. 1, p. 1, 2016.

BUGIERECK, A. M.; BEHLING, S. M.; FIORI, M. A.; MELLO, J. M. M.; COLPANI, G. L.; MAGRO, J. D. Adsorção de corante catiônico por carvão ativado de casca de banana. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20, 2014, Florianópolis, Santa Catarina. Acessado em 02/01/2020. Web page <https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2014/trabalhos/adsorcao-de-corante-cationico-por-carvao-ativado-de-casca-de-banana>

CARDINAL, P.; ANDERSON, J. C.; CARLSON, J. C.; LOW, J. E.; CHALLIS, J. K.; BEATTIE, S. A.; BARTEL, C. N.; ELLIOTT, A. D.; MONTERO, O. F.; LOKESH, S.; FAVREAU, A.; KOZLOVA, T. A.; KNAPP, C. W.; HANSON, M. L.; WONG, C. S. Macrophytes may not contribute significantly to removal of nutrients, pharmaceuticals, and antibiotic resistance in model surface constructed wetlands. **Science of the Total Environment**. v. 482-483, p. 294-304, 2014.

CARRASCO, J. D. C. R.; DELGADO, C. Y. S.; COBOS, D. F. O. Contaminantes emergentes y su impacto en la salud. **Revista de La Facultad de Ciencias Médicas**. v. 35, p. 55-59, 2017.

COLPANI, G. L. **Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactante aniônicos em águas residuárias**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

DI CESARE, A.; ECKERT, E. M.; D'URSO, S.; BERTONI, R.; GILLAN, D. C.; WATTIEZ, R.; CORNO, G. Co-occurrence of integrase 1, antibiotic and heavy metal resistance genes in municipal wastewater treatment plants. **Water Research**. v. 94, p. 208-214, 2016.

HELLER, L.; PÁDUA, V. L (orgs). **Abastecimento de água para consumo humano**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2006.

JIANG, Y.; LI, M.; GUO, C.; AN, D.; XU, J.; ZHANG, Y.; XI, B. Distribution and ecological risk of antibiotics in a typical effluent – receiving river (Wangyang River) in north China. **Chemosphere**. v. 112, p. 267-274, 2014.

KONG, L.; QIU, F.; ZHENYU, Z.; ZHANG, X.; ZHANG, T.; PAN, J.; YANG, D. Removal of brilliant green from aqueous solutions based on polyurethane foam adsorbent modified with coal. **Journal of Cleaner Production**. v. 137, p. 51-59, 2016.

LI, W.; LIU, S. Preparation and characterization of polyurethane foam/activated carbon composite adsorbents. **Journal Porous Mater.** v. 19, p. 567-572, 2012.

MACIEL, C. (b). Casca de banana pode descontaminar águas poluídas com pesticida, diz pesquisa da USP. **Agência Brasil**, abril de 2013. Acessado em 02/01/2020. Web page <http://agenciabrasil.ebc.com.br/noticia/2013-04-21/casca-de-banana-pode-descontaminar-aguas-poluidas-com-pesticida-diz-pesquisa-da-usp>

MOHAMMAD-KHAH, A.; ANSARI, R. Activated charcoal: preparation, characterization and applications: a review article. **International Journal of ChemTech Research**. v. 1, p. 859-864, 2009.

MORRIS, D.; CORMICAN, M. What Lies Beneath: Antimicrobials And Antimicrobial-Resistant Bacteria In Wastewater. **Water online**. Acessado em 02/01/2020. Web page <https://www.wateronline.com/doc/what-lies-beneath-antimicrobials-and-antimicrobial-resistant-bacteria-in-wastewater-0001>

PAVAN, F. A.; CAMACHO, E. S.; LIMA, E. C.; DOTTO, G. L.; BRANCO, V. T. A.; DIAS, S. L. P. Adsorptive Treatment of Textile Wastewater Using Activated Carbon Produced from Mucuna pruriens Seed Shells. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 2, p. 230-238, 2014.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **J. Hazard. Mater.** v.177, p.70-80, 2010.

REMINGTON, J.; GENNARO, A. R. Remington's pharmaceutical sciences. 17 ed. Easton, PA: Mack Pub., 1985.

RUTHEVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. **United States of America: Wiley – Interscience Publication**, p. 433, 1984.