

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB  
FACULDADE DE CEILÂNDIA – FCE  
CURSO DE FARMÁCIA**

THAMIRES DUARTE GONÇALVES

**Síntese de nanopartículas de carvão ativado magnético para a remoção de paracetamol em águas contaminadas**

Brasília - DF  
2016

THAMIRES DUARTE GONÇALVES

**Síntese de nanopartículas de carvão ativado magnético para a remoção de paracetamol em águas contaminadas**

Monografia de conclusão de curso apresentada como requisito parcial para obtenção de grau de farmacêutico na Universidade de Brasília, Faculdade de Ceilândia.

**Orientador: Marcelo Henrique Sousa**

Brasília – DF  
2016

THAMIRES DUARTE GONÇALVES

**Síntese de nanopartículas de carvão ativado magnético para a remoção de paracetamol em águas contaminadas**

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa  
(FCE/Universidade de Brasília)

---

Prof. Dr. Juliano Alexandre Chaker  
(FCE/Universidade de Brasília)

---

Prof. Dr. Luis Alexandre Muehlmann  
(FCE/Universidade de Brasília)

Brasília – DF  
2016

Gonçalves, Thamires Duarte, 1992.

Síntese de nanopartículas de carvão ativado magnético para a remoção de paracetamol em águas contaminadas/Thamires Duarte Gonçalves – 2016.

39 f.: il color.

Orientador: Prof. Doutor Marcelo Henrique Sousa. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade de Brasília, Faculdade de Ceilândia, curso de Farmácia, 2016.

1. Farmácia – paracetamol.
  2. Água contaminada.
  3. Nanopartículas magnéticas.
  4. Adsorção
  5. Caracterização.
- I. Síntese de nanopartículas de carvão ativado magnético para a remoção de paracetamol em águas contaminadas.

## **Agradecimentos**

Este trabalho não seria possível sem o ilustre professor e amigo Dr. Marcelo Henrique Sousa, que me orientou com boa vontade, respeito e confiança.

Aos professores Juliano Chaker e Luís Muehlmann por terem aceitado participar da banca e terem corrigido esse trabalho com tanto respeito e atenção.

Ao Marcos Leite por se dispor a me auxiliar e atender nas situações de dúvidas laboratoriais.

Ao meu querido avô, Rômulo Duarte pelo exemplo de esforço e incentivo a sempre seguir e cumprir com prioridade o caminho dos estudos. Pelas horas de discussões, aprendizado, e amor.

A minha avó por sempre me passar serenidade, tranquilidade.

A minha mãe, por me conceder a vida, e me dar suporte em todos esses anos para concretizar mais um sonho.

Ao meu irmão, pela irmandade.

As minhas amigas Ariane, Jéssica, Juliana, Lailane, Laura, Marcela, Rafaela e Tailine pela amizade e incentivo a não desistir durante os momentos difíceis.

E ao Luís Mário pela compreensão, paciência e pela ajuda durante os momentos mais críticos. Pelo amor e companheirismo.

## Resumo

Nas últimas décadas, o desenvolvimento descontrolado em múltiplas atividades humanas nas áreas industriais, de transporte, agricultura e urbanização têm gerado consequências adversas para o mundo. E a ocorrência de resíduos de fármacos em esgotos e águas naturais é um tema internacional. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os medicamentos são considerados resíduos químicos, e o tratamento de água não é suficiente para a remoção dos fármacos, pois eles possuem propriedades químicas persistentes, alto potencial para bioacumulação, e baixo grau de biodegradação. O fácil acesso de medicamentos e a automedicação contribuem para um acúmulo de medicamentos isentos de prescrição (como antigripais e alguns analgésicos) nas residências dos brasileiros. Um exemplo é o paracetamol, um dos fármacos mais utilizados pela população brasileira, sendo frequentemente detectado em águas superficiais. Neste sentido, as nanopartículas magnéticas tornaram-se cada vez mais promissoras para o desenvolvimento de absorventes magnéticos, pois combinam a alta área de superfície de nanomateriais com as propriedades magnéticas para que soluções possam ser isoladas simplesmente aplicando um campo magnético. Esse trabalho teve como objetivo a síntese de carvão magnético ativado para a remoção de paracetamol em águas contaminadas. Utilizou-se a técnica de precipitação de óxido de ferro para a preparação do carvão ativado magnético; para a caracterização do mesmo utilizou-se a difração de raio X (DRX), a microscopia eletrônica de varredura (MEV), e a dosagem química. Testes de adsorção também foram realizados e foram obtidas isotermas de adsorção com melhor resultado para o modelo de Freundlich (modelo empírico baseado na adsorção de múltiplas camadas em superfícies heterogêneas) e o modelo de pseudo-segunda. O presente trabalho abre perspectivas importantes de estudos futuros para a adsorção de outros medicamentos que são encontrados em águas contaminadas.

**Palavras chaves:** Paracetamol, águas contaminadas, nanopartículas magnéticas, caracterização, adsorção.

## **Abstract**

In recent decades, uncontrolled development in multiple human activities in industrial areas, transport, agriculture and urbanization have generated adverse consequences for the world. And the occurrence of residues of pharmaceuticals in wastewater and natural waters is an international theme. According to the National Health Surveillance Agency (ANVISA), the drugs are considered chemical waste and water treatment is not sufficient to remove the drugs because they have persistent chemical, high potential for bioaccumulation, and low degree of biodegradation. Easy access to medicines and self-medication contribute to an unnecessary accumulation of non-prescription medicines (such as cold medicine and some painkillers) in the homes of Brazilians. An example is paracetamol, one of the most used drugs by the Brazilian population, is often detected in surface waters. In this regard, the magnetic nanoparticles become increasingly promising for the development of magnetic absorbents, because they combine high surface area nanomaterials with magnetic properties so that solutions may simply be isolated by applying a magnetic field. This study aimed to magnetic coal synthesis enabled the removal of paracetamol in contaminated water. We used the iron oxide precipitation technique for the preparation of magnetic activated carbon; to characterize the same used the X-ray diffraction (XRD), electron microscopy (SEM) and chemical dosing. adsorption tests were also performed and were obtained adsorption isotherms with better results for the model of Freundlich (empirical model based on the adsorption of multiple layers on heterogeneous surfaces) and the pseudo-second model. This work opens important perspectives for future studies for the adsorption of other drugs that are found in contaminated water.

**Key words:** Paracetamol, contaminated water, magnetic nanoparticles, characterization, adsorption.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Estrutura molecular do Paracetamol .....	23
<b>Figura 2.</b> Microscopia de Varredura (MEV) das amostras de carvão magnético em diferentes ampliações. <b>(a)</b> e <b>(b)</b> : aspecto geral da amostra de carvão magnético, <b>(c)</b> a <b>(f)</b> : presença das nanopartículas magnéticas coexistindo com as partículas do carvão .....	30

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Consumo anual (toneladas/ano) de diferentes classes de prescrição de fármacos em diferentes países da união europeia. ....	13
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros obtidos de cada isoterma: modelo de Langmuir e modelo de Freundlich.....	32
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros obtidos de cada cinética de adsorção: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem .....	33

## Lista de Gráficos

<b>Gráfico 1.</b> Concentração de fármacos em águas residuais tratadas (a) e de superfície (b) .....	15
<b>Gráfico 2.</b> Difração de raios X (DRX) da amostra de carvão ativado magnético (CAM) e carvão magnético (CA). ....	28
<b>Gráfico 3.</b> Ajuste matemático das equações do modelo de Langmuir e de Freudlich das amostras de solução de paracetamol (40 mg/mL) com concentrações variadas de nanopartículas magnéticas (isotermas de adsorção) .....	32
<b>Gráfico 4.</b> Ajuste matemático das equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem das amostras de solução de paracetamol (40 mg/L) com 10 mg de nanopartículas magnéticas em variação do tempo de adsorção (cinética de adsorção) .....	34



## Lista de Símbolos

$q_e$ : o paracetamol adsorvido equivale com o carvão magnético em equilíbrio.

$q_t$ : o paracetamol adsorvido equivale com o carvão magnético em vários momentos.

$k_1$ : constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem de adsorção.

$k_2$ : constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda-ordem de adsorção.

$R^2$ : coeficiente de correlação.

$KL$ : constante de Langmuir.

$q_{máx}$ : capacidade máxima de adsorção do adsorvente.

$C_e$ : Capacidade de adsorção.

$KF$ : constante de Freundlich.

$n$ : fator de heterogeneidade do adsorvente, que reflete a intensidade da adsorção.

## Sumário

<b>1. Introdução</b> .....	11
<b>1.1 Os fármacos e o meio ambiente</b> .....	11
<b>1.2 As técnicas de descontaminação de xenobióticos de matrizes aquosa</b> .	16
<b>1.4 Modelos de Adsorção</b> .....	20
<b>1.3 Paracetamol</b> .....	22
<b>2. Justificativa</b> .....	24
<b>3. Objetivos</b> .....	25
<b>3.1 Objetivos Gerais</b> .....	25
<b>3.2 Objetivos Específicos</b> .....	25
<b>4. Materiais e Métodos</b> .....	26
<b>4.1 Preparação das nanopartículas de carvão ativado magnético</b> .....	26
<b>4.2 Caracterização das nanopartículas de carvão ativado magnético</b> .....	26
<b>4.3 Testes de adsorção</b> .....	27
<b>5. Resultados e discussão</b> .....	28
<b>5.1 Caracterização das nanopartículas de carvão ativado magnético</b> .....	28
<b>5.1.1 Análise estrutural (Difração de raios X)</b> .....	28
<b>5.1.2. Dosagem química</b> .....	29
<b>5.1.3 Análise morfológica (MEV)</b> .....	29
<b>5.2 Testes de adsorção</b> .....	31
<b>5.2.1 Isoterma de adsorção</b> .....	31
<b>5.2.2 Cinética de adsorção</b> .....	33
<b>6. Conclusão</b> .....	35
<b>7. Referências Bibliográficas</b> .....	36

## **1. Introdução**

### **1.1. Os fármacos e o meio ambiente**

O fácil acesso de medicamentos e a automedicação contribuem para um acúmulo de medicamentos isentos de prescrição (como antigripais e alguns analgésicos) nas residências dos brasileiros. (BUENO et al, 2009). Esse acúmulo no meio ambiente é prejudicial ao ser humano e aos organismos, pois os medicamentos, quando expostos a condições adversas de umidade, temperatura e luz podem transformar-se em substâncias tóxicas e afetar o equilíbrio do meio ambiente, alterando ciclos biogeoquímicos, interferindo nas teias e cadeias alimentares.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os medicamentos são considerados fontes de resíduos químicos e o tratamento de água não é suficiente para a remoção dos fármacos, pois alguns deles, incluindo o paracetamol, possuem propriedades químicas persistentes, alto potencial para bioacumulação, e baixo biodegradação. Portanto, o descarte inadequado desses medicamentos, principalmente no lixo comum ou na rede de esgoto, pode contaminar o solo, as águas superficiais (como em rios, lagos e oceanos), e águas subterrâneas (nos lençóis freáticos) (PINTO et al, 2014).

O primeiro relato de fármaco em águas residuais tratadas foi nos Estados Unidos (EUA): o ácido clofíbrico em uma escala de 0,8 ng/L (GARRISON et al., 1976). Atualmente, muitos estudos mostram que, devido a grande escala de utilização em todo o mundo de produtos farmacêuticos, muitos deles já são detectados em águas em ng/L. Um exemplo é o consumo de medicamentos na União Europeia (UE), em que 3 mil produtos farmacêuticos são utilizados em medicina humana (tais como: analgésicos, anti-inflamatórios, contraceptivos, antibióticos, betabloqueadores, reguladores de lipídeos, e neuroativos), e na medicina veterinária (antibióticos e anti-inflamatórios). Na Tabela 1, está especificado medicamentos que são regularmente documentados entre os países da Europa e a Austrália e que possuem uso mais frequentes. É possível notar que na Inglaterra, Alemanha, e Austrália a quantidade de fármacos utilizada, incluindo o paracetamol, chega a ser calculada na ordem de centenas toneladas por ano (FENT et al., 2006).

**Tabela 1.** Consumo anual (toneladas/ano) de diferentes classes de prescrição de fármacos em diferentes países da união europeia (FENT et al, 2006).

Table 1  
Annual consumption of different classes of prescribed drugs for different countries

Compounds	Germany 1999 <sup>a</sup>	Germany 2000 <sup>a</sup>	Germany 2001 <sup>a</sup>	Austria 1997 <sup>b</sup>	Denmark 1997 <sup>c</sup>	Australia 1998 <sup>d</sup>	England 2000 <sup>e</sup>	Italy 2001 <sup>f</sup>	Switzerland 2004 <sup>g</sup>
Analgesics, antipyretics and anti-inflammatory									
Acetyl/salicylic acid	902.27 (1)	862.60 (1)	836.26 (1)	78.45 (1)	0.21 (7)	20.4 (9)			43.80 (3)
Salicylic acid	89.70 (12)	76.98 (17)	71.67 (17)	9.57 (11)					5.30 (6)
Paracetamol	654.42 (2)	641.86 (2)	621.65 (2)	35.08 (2)	0.24 (6)	295.9 (1)	390.9 (1)		95.20 (1)
Naproxen				4.03 (10)		22.8 (7)	33.07 (12)		1.70 (12)
Ibuprofen	259.85 (5)	300.09 (5)	344.89 (5)	6.7 (13)	0.03 (19)	14.2 (13)	162.2 (3)	1.9 (15)	25.00 (4)
Diclofenac	81.79 (16)	82.20 (14)	85.80 (14)	6.14 (15)			26.12 (16)		4.50 (7)
β-Blocker									
Atenolol							28.98 (13)	22.07 (4)	3.20 (9)
Metoprolol	67.66 (18)	79.15 (16)	92.97 (11)	2.44 (20)					3.20 (10)
Antihypertensive									
Gemfibrozol						20 (10)		7.60 (8)	0.399 (18)
Bezafibrate					4.47 (17)				0.757 (15)
Neuroactive									
Carbamazepine	86.92 (13)	87.71 (13)	87.60 (12)	6.33 (14)		9.97 (18)	40.35 (8)		4.40 (8)
Diazepam					0.21 (8)				0.051 (21)
Antacidic									
Ranitidine	85.41 (15)	89.29 (12)	85.81 (13)			33.7 (5)	36.32 (10)	26.67 (3)	1.60 (13)
Cimetidine							35.65 (11)		0.063 (20)
Diuretics									
Furosemide					3.74 (1)			6.40 (19)	1.00 (14)
Sympathomimetika									
Terbutalin					0.46 (3)				0.0099 (23)
Salbutamol					0.17 (9)				0.035 (22)
Various									
Metformin	368.01 (4)	433.46 (4)	516.91 (3)	26.38 (3)		90.9 (2)	205.8 (2)		51.40 (2)
Estradiol					0.12 (13)				
Topiramide	64.93 (19)	63.26 (19)	64.06 (19)						6.90 (5)

For every country a top 20 solid-list is taken into account. Data in bracket represent the position in the ranking list within a country. Data are in t/year.

Devido ao consumo em grande escala de produtos farmacêuticos em todo o mundo, e devido ao descarte inadequado deles, as águas são contaminadas por

quantidade em traços desses produtos que têm sido detectados e estudados para se avaliar itens como o grupo farmacêutico de maior incidência, a concentração média, local de maior contaminação e propor meios para a limpeza dessas águas.

Em estudos encontrados, os grupos mais frequentemente detectados eram 39% antibióticos, 31% analgésicos, 20% reguladores de lipídeos ou cardiovasculares e 3% antidepressivos (HUGHES, BROWN, 2013), sendo que as drogas antibacterianas são a trimetoprina, eritromicina-H e a amoxicilina; os anti-inflamatórios/analgésicos são o paracetamol, o tramadol, a codeína, o naproxeno, o ibuprofeno e o diclofenaco (KASPRZYK-HORDERN et al, 2008). O paracetamol foi um dos resíduos encontrados em maior concentração, com um teor de 30,421 ng/L (CAMPANHA et al, 2015) e 100 ng/L (FENT et al, 2006) em águas superficiais.

No gráfico 1 abaixo está representando um resumo sobre as concentrações de fármacos mais frequentemente avaliadas em águas residuais e águas de superfície relatada até 2006 em diversos países do mundo. O autor diferenciou essas concentrações utilizando três formas estatísticas para a coleta de dados: concentração mediana, média, e máxima. Sendo o símbolo representando por um círculo o dado de concentração máxima encontrada, o triângulo a mediana, em que envolve concentrações médias superiores, e o quadrado como a média de concentrações encontradas pelos autores.

**Gráfico 1.** Concentração de fármacos em águas residuais tratadas (a) e de superfície (b) (FENT et al, 2006).

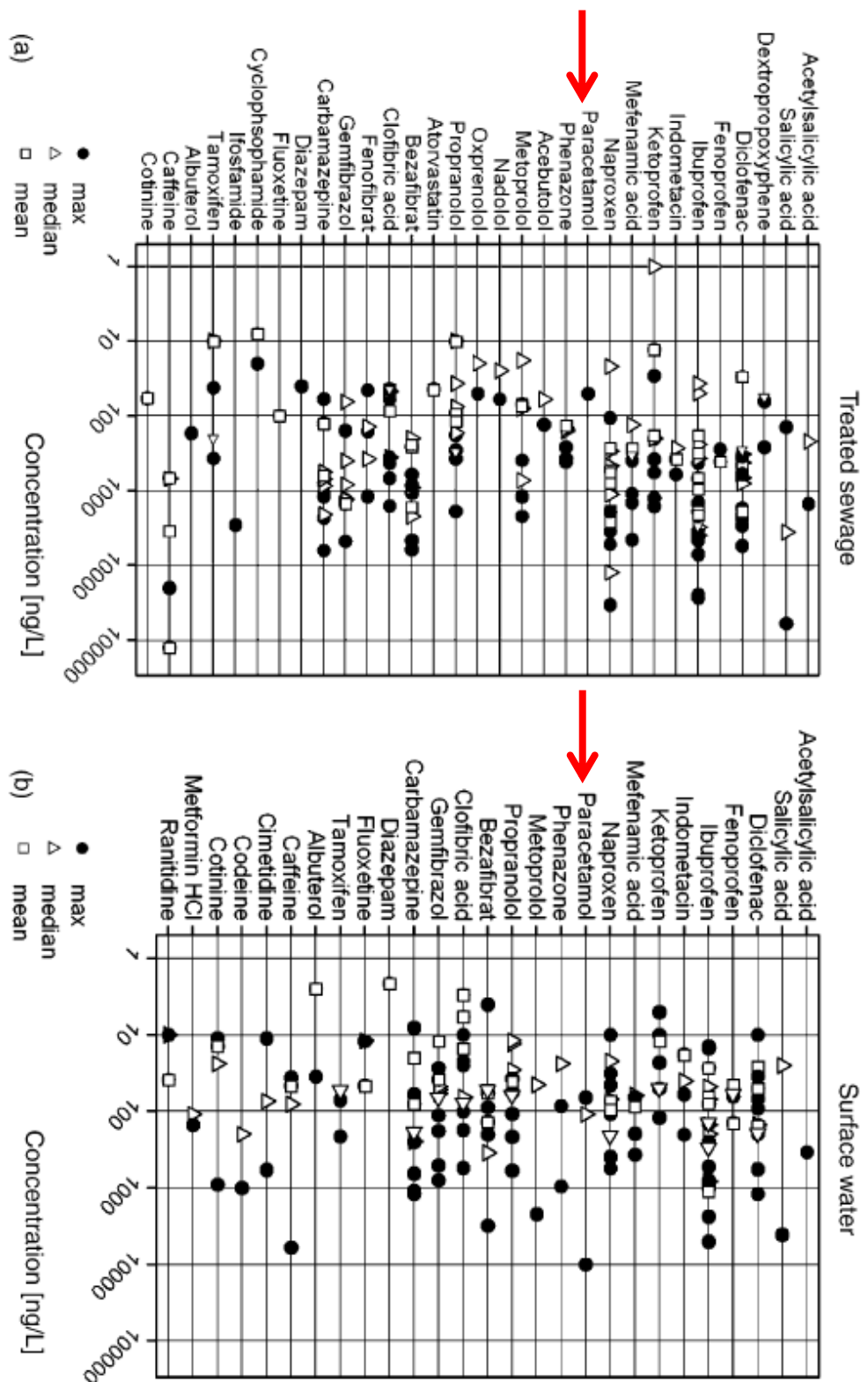


Fig. 1. Concentration of pharmaceuticals in treated wastewater (a) and surface water (b). *References:* Halling-Sorensen et al. (1998), Ternes (1998), Sner-Lauridsen et al. (2000), Jones et al. (2002), Andreozzi et al. (2003b), Calamari et al. (2003), Metcalfe et al. (2003a,b), Gross et al. (2004), Khan and Ongert (2004), Kummerer (2004), Stackelberg et al. (2004), Thomas and Hilton (2004), Weigel et al. (2004), Lindqvist et al. (2005), Quintana et al. (2005), Roberts and Thomas (2005) and Tauxe-Wuersch et al. (2005).

Devido aos estudos feitos em águas contaminadas e como o conhecimento sobre a ocorrência de fármacos no ambiente tem aumentado nos últimos anos, o desenvolvimento de novas técnicas de análise capazes de determinar compostos polares em quantidades em traços está surgindo em grande escala (STUMPF et al., 1999). A necessidade de proporcionar uma limpeza eficaz e eficiente em águas contaminadas têm sido discutidas em tudo o mundo.

A aplicação da tecnologia de partículas magnéticas para resolver problemas ambientais tem recebido considerável atenção nos últimos anos. A nanotecnologia tem se desenvolvido bastante com o intuito de aprimorar os seus resultados. As nanopartículas magnéticas na forma de compósito com os carvões oferecem uma opção atraente e barata para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos da água. Sua elevada área superficial e estrutura porosa que pode adsorver eficazmente contaminante e os compostos dispersos ou dissolvidos em líquidos (OLIVEIRA et al, 2002). Existem diversas metodologias físicas e químicas para a remoção de produtos farmacêuticos das águas, algumas são discutidas a seguir.

### ***1.2. As técnicas de descontaminação de xenobióticos de matrizes aquosas***

Os possíveis destinos dos xenobióticos, incluindo os fármacos, quando eles entram no ambiente aquático são principalmente três: o composto é mineralizado em dióxido de carbono e água; o composto é retido parcialmente na sedimentação de lamas (técnica de descontaminação), mas não se degrada facilmente porque é lipofílico; e o composto é metabolizado a uma molécula mais hidrofílica e passa através da estação de tratamento de águas residuais, chegando às águas receptoras (ou seja, águas superficiais – principalmente os rios) (KLAVARIOTI et al, 2009).

A presença de fármacos residuais no sistema aquático constitui um grave problema para o meio ambiente devido a três principais fatores: alguns deles, incluindo o paracetamol, são extremamente resistentes ao processo de degradação biológica, e geralmente escapam do tratamento de esgoto convencional; podem gerar efeitos tóxicos e outros para os seres humanos e os outros organismos vivos; estão presentes em uma baixa concentração, sendo necessárias ferramentas



analíticas e laboratoriais mais sofisticadas para uma determinação precisa (KLAVARIOTI et al, 2009).

Uma grande variedade de metodologias químicas e físicas pode ser utilizada para a remoção de compostos orgânicos, contaminantes polares, como por exemplo a oxidação química e a biodegradação (métodos destrutivos), adsorção, extração líquida e técnicas de membrana (métodos não destrutivos).

Os **tratamentos convencionais** como os processos biológicos, filtração e coagulação/floculação/sedimentação são os mais utilizados em tratamento de estação de águas residuais. Em sistemas biológicos, a tecnologia de lamas ativadas é amplamente utilizada, especialmente em tratamentos de efluentes industriais (HOMEM; SANTOS, 2011). A tecnologia de lamas ativadas consiste na degradação de compostos orgânicos em tanques com sistemas aeróbicos e anaeróbicos e com monitoramento contínuo da temperatura e da demanda de oxigênio (ECKENFELDER, 2000). Já a filtração é um processo não destrutivo, que promove a remoção de resíduos sólidos através da passagem das águas residuais por meios granulares (carvão, areia, terra de diatomáceas, carvão ativado granular) (ECKENFELDER, 2007). A coagulação/floculação/sedimentação envolve a utilização de produtos químicos como a cal, sais de ferro e polímeros para promover e aumentar a sedimentação de sólidos, precipitação de poluentes e a formação de coloides gerando a retirada dos mesmos (ECKENFELDER, 2007).

Os **sistemas de processos de oxidação avançados (AOPs)** possuem um grande número de métodos como por exemplo a oxidação por via úmida, a ozonização, o processo de Fenton, a sonólise, a irradiação ultravioleta homogênea, a fotólise e fotocátalise heterogênea utilizando semicondutores ou métodos eletroquímicos. Os AOPs são capazes de destruir as moléculas orgânicas através de hidroxilação ou desidrogenação. Além disso, podem mineralizar todos os produtos orgânicos em produtos minerais finais, como o gás carbônico e água (FENG et al., 2013). A fotólise é um processo que envolve a interação de uma luz artificial ou natural com a molécula alvo e a indução de reações fotoquímicas que podem gerar a sua degradação tendo como produto final os minerais. Já a ozonização tem o ozônio (agente antioxidante forte que se decompõe em água em radicais de hidroxila) como principal responsável pela reação de oxidação ou ataques indiretos de grupos funcionais seletivos de moléculas orgânicas através de

um mecanismo eletrofílico. O processo de Fenton é considerado uma oxidação homogênea com o reagente de Fenton que ocorre com a presença de íon férrico ou ferroso com peróxido de hidrogênio através de uma reação em cadeia de radicais livres que tem como produto final radicais de hidroxila (KLAVARIOTI et al, 2009). Já fotocatalise heterogênea utiliza semicondutor que envolve a ativação do mesmo (o mais utilizado é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) devido a sua elevada estabilidade, bom desempenho e baixo custo). Esse método requer a presença de três componentes básicos: uma superfície fotossensível catalítica (semicondutor), uma fonte e energia de fóton e um agente oxidante adequado (HOMEM, SANTOS, 2011).

Os **processos de adsorção** podem ser divididos em dois: adsorção física e química (é mais específica, e possui interação mais forte devido a transferência de elétrons nas ligações químicas). Essa técnica tem a vantagem de remover os analitos em vez de produzir metabólitos, porém, não permite a remoção eficaz de contaminantes, mas apenas a sua transferência para uma nova fase (em que eles estarão em maior concentração) sendo o adsorvente mais utilizado o carbono ativado granular (GaCS), mas seu alto custo e dificuldade de regeneração são desvantagens (HOMEM, SANTOS, 2011).

Os **processos de membrana** não permitem a degradação ou remoção do contaminante, mas apenas a sua transferência para uma nova fase (membrana). Alguns exemplos de processos são troca iônica, osmose reversa, nano e ultrafiltração. A troca iônica é o processo em que os cátions e ânions de um líquido são trocados com os cátions e ânions de um adsorvente sólido; as membranas mais utilizadas são as poliméricas (resinas de estireno e acrílica) por terem estabilidade química e mecânica seletiva (DICKERT, 2007). A osmose reversa é utilizada para a remoção de moléculas grandes e íons de efluentes líquidos aplicando-se uma pressão na solução em um lado da membrana semi-impermeável e seletiva. Os contaminantes são retidos no lado pressurizado enquanto o efluente limpo passa para o outro lado. Uma das desvantagens é que produtos químicos ainda podem passar através da membrana porosa. Nano e ultrafiltração são técnicas capazes de remover partículas pequenas; são processos similares à osmose reversa, porém com membranas carregadas (grupos carboxílicos, grupos sulfônicos) que resulta a repulsão de íons (HOMEM, SANTOS, 2011).

A **nanotecnologia** pode oferecer soluções rápidas e eficazes para a limpeza do meio ambiente, tendo, por exemplo, poros de tamanhos seletivos podendo gerar a separação de solutos menores da água. Os nanomateriais possuem uma área de superfície grande em relação ao seu volume, o que favorece a sua interação com o meio ambiente (BRAND et al., 2015). Além da área de superfície muito elevada, os nanomateriais possuem um percurso de difusão curto (ZHAO et al., 2008). A tecnologia de remediação mais avançada para a degradação de contaminantes utilizando a nanotecnologia contém ferro de valência zero ou magnésio. Essas nanopartículas (NPs) são injetadas em solo ou aquíferos e podem remediar bifenilas policloradas e outros compostos clorados através da redução da interface água-metal (BRAND et al., 2015).

Na literatura há um número considerável de trabalhos sobre o uso de carvões ativados no tratamento de efluentes líquidos. Esses estudos estão focados principalmente na adsorção de metais, corantes, compostos fenólicos e compostos endócrinos (Kasprzyk-Hordern, B et al, 2007). O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado, porém seu alto custo e dificuldade de regeneração são desvantagens (CRISAFULLI et al., 2008). Portanto, o interesse pela alternativa de adsorventes cresceu com a finalidade de encontrar novos adsorventes de baixo custo, como subprodutos de resíduos industriais ou processos agrícolas. Avelãs, coco, cascas de amêndoa e outros têm sido usados para esta finalidade (HOMEM, SANTOS, 2011).

Nas práticas de tratamento de águas, sorventes de afinidade de ligação e capacidade elevada (por exemplo, carvão ativado) são comumente empregados para remover os resíduos de produtos químicos orgânicos indesejáveis a partir da fase aquosa. Os nanotubos de carbono de engenharia têm demonstrado ser um adsorvente muito eficaz para muitos compostos aromáticos devido à grande área de superfície e a capacidade de acoplamento de elétrons  $\pi$ - $\pi$  com compostos alvo (JI et al, 2009).

As **nanopartículas magnéticas** tornaram-se cada vez mais populares para o desenvolvimento de absorventes magnéticos. Esses solventes combinam a alta área de superfície de nanomateriais com as propriedades magnéticas para que possam ser isoladas as soluções simplesmente aplicando um campo magnético (MOLINER-MARTINEZ et al., 2011). Portanto, partículas superparamagnéticas marcadas com contaminantes orgânicos podem ser removidas através da aplicação de um campo

magnético, mas não se aglomeram após a remoção do campo podendo ser reutilizadas ou recicladas (ZHAO et al., 2008). Um exemplo de adsorventes magnéticos são os óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (HUANG, KELLER, 2013). O revestimento de NPs com sílica é comumente utilizada para se obter sorventes magnéticos devido à sua estabilidade e versatilidade de modificação de superfície (MOLINER-MARTINEZ et al., 2011). Recentemente também se tem utilizado polímeros para evitar a alteração de propriedades magnéticas da magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou a sua oxidação em pH abaixo de 4 (BALLESTEROS-GÓMEZ, RUBIO, 2009). O carvão ativado oferece uma opção atraente e barata para a remoção de contaminantes orgânicos (como pesticidas, fenóis e clorofenóis) e inorgânicos da água devido a sua elevada área superficial e estrutura porosa que pode adsorver eficazmente os gases e os compostos dispersos ou dissolvidos em líquidos (OLIVEIRA et al, 2002). A quitosana é bem conhecida pela sua propriedade não-tóxica, biocompatível e biodegradável, e também pode se ligar aos poluentes sendo o seu uso benéfico para o uso em limpeza de ar e purificação de águas. Recentemente, nanofibras electrospun baseadas em quitosana têm sido amplamente pesquisadas (MAHMOODI, MOKHTARI-SHOURIJEH, 2015).

A maioria dos analgésicos também têm propriedades anti-inflamatórias e antipiréticas. Grandes quantidades de analgésicos são prescritas em cuidados médicos humana, mas muitas vezes eles são vendidos em quantidades muito mais elevadas sem prescrição médica como os chamados medicamentos "over-the-counter" (OTC).

#### **1.4 Modelos de Adsorção**

De acordo com os autores Xu et al (2012, p. 8420), os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados. O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre sobre uma superfície homogênea pela cobertura monocamada e nenhuma interação posterior entre espécies adsorvidas. A adsorção desse modelo é específica, todos os sítios são considerados equivalentes e possuem a mesma energia de ligação com o adsorvato. Ainda nesse modelo, é afirmado que as partículas do adsorvato se colidem continuamente com o adsorvente e ao colidir com um sítio livre, ocorre a ocupação desse sítio. A monocamada ocorre quando

todos os sítios estão preenchidos e não pode haver mais ligações. Segundo Jiang et al (2013, p.531), o modelo de Langmuir é descrito pela equação:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_G}, \quad \text{Eq. 1}$$

em que  $q_e$  é a quantidade adsorvida de paracetamol por grama de carvão (mg / g),  $C_e$  representa a concentração de equilíbrio do paracetamol na solução (mg / L),  $K_G$  é a constante de Langmuir (G / mg), que está relacionada com a afinidade de a sítios de ligação, e  $q_m$  representa a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg / g).

O modelo de Freundlich é um modelo empírico baseado na adsorção de múltiplas camadas em superfícies heterogêneas, com adsorção física (interação mediante a força de van der Waals – fácil, reversível e não específica). A equação correspondente à isoterma de Freundlich é:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad \text{Eq. 2}$$

em que  $K_F$  é a constante de Freundlich (mg/g), relacionada com a capacidade adsorção e  $n$ , é o fator de heterogeneidade do adsorvente, que reflete a intensidade da adsorção. Valores elevados de  $K_F$  indicam maior capacidade de adsorção. No caso do fator de heterogeneidade:

- se  $n < 1 \rightarrow$  adsorção fraca;
- se  $1 < n < 2 \rightarrow$  adsorção moderadamente difícil;
- se  $2 < n < 10 \rightarrow$  adsorção favorável.

De acordo com Xu et al (2012, p. 8420), a pseudo-primeira ordem pode ser expressa através da equação:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad \text{Eq. 3}$$

em que  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades de paracetamol adsorvidas no equilíbrio e em vários momentos  $t$  (mg/g).  $k_1$  é a constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem de adsorção (1/h).

O modelo de pseudo-segunda ordem inclui todos os pontos de adsorção, incluindo difusão externa, adsorção, e difusão da partícula interna, que é descrita como:

$$\frac{t}{qt} = \frac{l}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad \text{Eq. 4}$$

em que  $q_e$  e  $q_t$  são definidos como no modelo de pseudo-primeira ordem e  $k_2$  é a constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda-ordem de adsorção (g/mg.h).

### **1.3 Paracetamol**

A crescente preocupação com o impacto dos fármacos sobre o meio ambiente tem levado o governo brasileiro a recomendar maneiras de manusear e descartar os resíduos de saúde serviço. No entanto, o esgoto doméstico geralmente não recebe um tratamento adequado para farmacêutico de eliminação do fármaco (REIF et al. 2008).

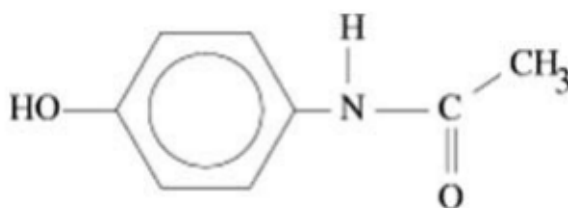
Entre os medicamentos frequentemente utilizados pela população brasileira, analgésicos e anti-inflamatórios são os mais comuns, e são amplamente consumidos com ou sem prescrição médica (BERTOLDI et al., 2004).

O paracetamol é um dos fármacos mais utilizados pela população brasileira, sendo frequentemente detectado em águas superficiais. Tal fato é preocupante dado o seu potencial efeito hepatotóxico (BILA; DEZOTTI, 2003) com um risco potencial de desenvolvimento de hepatite (LARREY, 2009). Tem sido encontrado, devido a sua enorme produção e utilização, no meio ambiente aquático em uma concentração de 0,01 a 0,03 mg/L – podendo causar efeitos como insuficiência hepática, necrose hepática, nefrotoxicidade e até mesmo a morte em humanos e animais (SHAKIR et al, 2016).

O paracetamol é um analgésico e um antitérmico utilizado para dor, dor pós cirúrgica em odontologia e para febre. Age reduzindo a febre devido a sua ação no sistema nervoso central (no centro hipotalâmico da febre), e bloqueia a dor por ação periférica, inibindo a ciclo-oxigenase (COX) e prostaglandinas (GUIA DE REMÉDIOS, 2011).

Sua estrutura envolve a presença de importantes grupos capazes/responsáveis pela adsorção do paracetamol com adsorventes que podem auxiliar na limpeza de águas contaminadas (RIBEIRO et al, 2011). O fármaco é composto por C=O, -C,-Hn, OH e anéis aromáticos representados na figura 1 abaixo.

**Figura 1.** Estrutura molecular do paracetamol (RIBEIRO et al, 2011).



## 2. Justificativa

O consumo de medicamentos geralmente atinge milhares de toneladas de compostos farmacêuticos ativos (PhAcs) – com diversidade cada vez maior – incluindo os que necessitam de prescrição ou não, a produção e venda e os de uso humano e não humanos (GAMARRA JR et al, 2015). Como exemplo, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária estima que cerca de 30 mil toneladas de medicamentos são jogadas fora pelos consumidores a cada ano no Brasil (ANVISA, 2011).

Mais especificamente, a presença de fármacos, como o paracetamol, no ambiente aquático, advém do lançamento inadequado de esgotos domésticos e efluentes de serviços de saúde (VERLICCHI et al., 2010) e a presença desses fármacos residuais na água pode causar efeitos adversos na saúde, seja humana ou de outros organismos presentes nas águas, como os peixes (BILA; DEZOTTI, 2003).

Atualmente, existe uma preocupação no desenvolvimento de métodos analíticos suficientemente sensíveis na determinação dos fármacos residuais em ambientes aquáticos, com limites de detecção na ordem de  $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$ , que é a faixa de concentração desses fármacos (BILA; DEZOTTI, 2003). Os métodos convencionais não são eficientes, entretanto, para remoção efetiva, principalmente na faixa de concentração de traços do paracetamol em amostras de água contaminada e no caso de técnicas de adsorção os adsorventes convencionais são difíceis de ser manipulados e recuperados.

Assim, a inovação desse trabalho está centrada no desenvolvimento de nanomateriais de alta capacidade de adsorção do paracetamol, que é o carvão ativado, aliados à manipulabilidade magnética externa, ímpar de nanopartículas de óxido de ferro.



### **3. Objetivos**

#### ***3.1 Objetivos gerais***

Elaboração de nanossistema de carvão ativado magnético para remoção de paracetamol em águas contaminadas.

#### ***3.2 Objetivos específicos***

Síntese e caracterização de nanossistema de carvão ativado magnético e estudos de adsorção para a remoção de paracetamol em águas contaminadas com o objetivo de aprimoramento de técnicas para a descontaminação ambiental.

## **4. Materiais e métodos**

### **4.1. Preparação das nanopartículas de carvão ativado magnético**

Os compostos foram preparados através da adaptação do método descrito por MOHAN et al, 2011 pela precipitação de óxidos de ferro sobre uma superfície de carbono - a partir de uma suspensão de carvão ativado (Aldrich Darco G60, 100 mesh, American Norit) em 0,067 mol (18 gramas) de cloreto de ferro III ( $\text{FeCl}_3$ ) e 0,033 mol (9,17 gramas) de sulfato de ferro II ( $\text{FeSO}_4$ ) em 2,5 de Ácido Clorídrico e 200 mL de água miliq. A suspensão foi adicionada vagarosamente à dispersão de carvão (100 gramas de carvão em 500 mL de água miliq), e esfriou-se. Adicionou-se a mistura 2 mol (80 gramas) de hidróxido de sódio (NaOH) dissolvido em 500 mL de água levando a formação de óxido de ferro.

### **4.2. Caracterização das nanopartículas de carvão ativado magnético**

A caracterização das nanopartículas de carvão ativado magnético foi feita através de DRX (Difração de raios X), dosagem química e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As medidas de difração de raios X (DRX) do carvão ativado magnético foram obtidas através do método descrito por MOHAN et al, 2011. Um sistema de difração de raios X de pó a partir do modelo PANalytical X'Pert PRO, utilizado um difratômetro D8 Focus-Bruker, operado a 40kV/30mA com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,1541$  nm) e monocromador de Ge 111. As amostras foram digitalizadas a partir de 10 para 80° com uma velocidade de varredura de 2° min<sup>-1</sup>.

A dosagem química da amostra se deu por meio da espectroscopia de emissão atômica com plasma individualmente acoplado (ICP-OES) que é uma técnica analítica que permite a quantificação de elementos (metais, semimetais e terras raras) em diversos tipos de amostras. Utilizou-se 10 mg da amostra de carvão magnético ativado dissolvidos em 2 mL de HCl concentrado e diluídos a 10 mL com água para medir a quantidade de ferro na amostra. Através de cálculos estequiométricos foi possível estimar a quantidade de ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) por massa de amostra.

As medidas na microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas a partir da amostra de carvão ativado magnético triturado e aplicada sobre uma fita condutora

em um stub de alumínio. Posteriormente, as mesmas foram metalizadas com platina (em uma espessura de aproximadamente 5 nm) e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura FEG (field emission Gun) com tensão de 10 KeV e spot size de 3,5.

### **4.3. Teste de adsorção**

O teste de adsorção ocorreu através da preparação de uma solução estoque contendo 0,02 g de paracetamol, pesado em balança analítica, e inserido em um balão de 500 mL para se completar com água purificada.

As soluções de paracetamol com concentrações iniciais conhecidas e pré-estabelecidas foram então criadas a partir da diluição solução estoque. Foi feita, então, uma curva de calibração dessas soluções por espectrofotometria uv-vis com adaptação do método apresentado por OLIVEIRA et al, 2002.

Para estudo da interação do paracetamol com as nanopartículas de carvão ativado magnético, isotermas de adsorção foi inserido determinadas massas (2,3,5,7,10,12,15,20 miligramas) de carvão magnético às soluções de paracetamol (40 mg/L). As amostras de solução de paracetamol contendo carvão ativado magnético foram deixadas em tombamento por 60 minutos para o teste de isotermas. Para estudo cinético, o tempo de interação entre adsorbato e adsorvente foi investigado através da variação do tempo em que as amostras permaneciam em tombamento, variando em um intervalo de 0 a 120 minutos; utilizou-se 10 mg de nanopartículas em soluções de paracetamol de concentração igual a 40 mg/L.

A concentração de ibuprofeno foi analisada por espectrofotometria uv-vis antes e após interação com o carvão magnético, que foi separado magneticamente, com ajuda de um ímã.

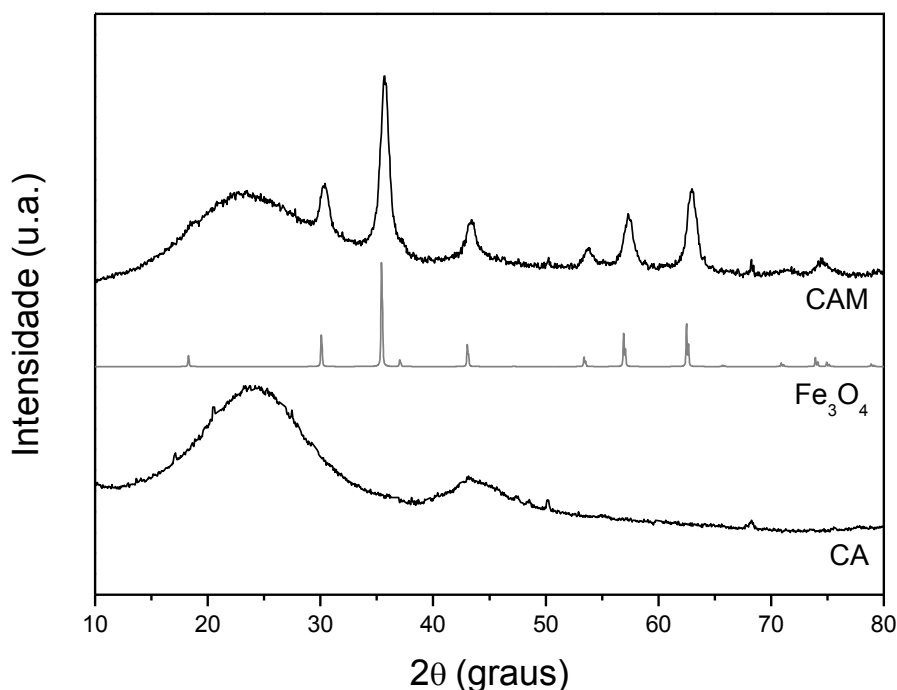
## 5. Resultados e discussão

### 5.1 Caracterização das nanopartículas de carvão ativado magnético

#### 5.1.1. Análise estrutural (Difração de raios X)

No gráfico 2 abaixo é possível observar a difração de raios X (DRX) da amostra de carvão ativado magnético (CAM) comparada com a de carvão ativado (CA). É possível observar um pico mais largo centrado a cerca de  $2\theta = 24^\circ$ , confirmando a natureza amorfa do carbono. Além disso, os padrões de difração de raios X para a amostra de carvão magnético ativado exibe um número de picos agudos que são compatíveis com a presença de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Essa espécie de ferro provavelmente se formou durante a preparação da amostra como uma consequência de processos de adsorção, de hidrólise e da precipitação. Resultados semelhantes foram encontrados pelos autores MOHAN et al, 2011; LIU, ZHANG, 2010; PANG et al 2011; KAKAVANDI, 2013.

**Gráfico 2.** Difração de raio X (DRX) da amostra de carvão ativado magnético (CAM) e carvão magnético (CA).



### 5.1.2. Dosagem química

A amostra de carvão ativado magnético foi analisada por espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para determinação do teor de ferro na forma de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O teor de ferro foi de 21,5% e o de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  igual a 29,6% em massa, bem maior que o encontrado em trabalhos anteriores como o de PARK et al, 2015 que encontrou um valor de 3,6% de teor de ferro. Isso indica uma taxa de incorporação relativamente alta em material magnético, o que proporciona magnetização elevada para a amostra de carvão ativado magnético. Na prática, isso está relacionado ao poder de separação e reutilização do nanosorvente magnético.

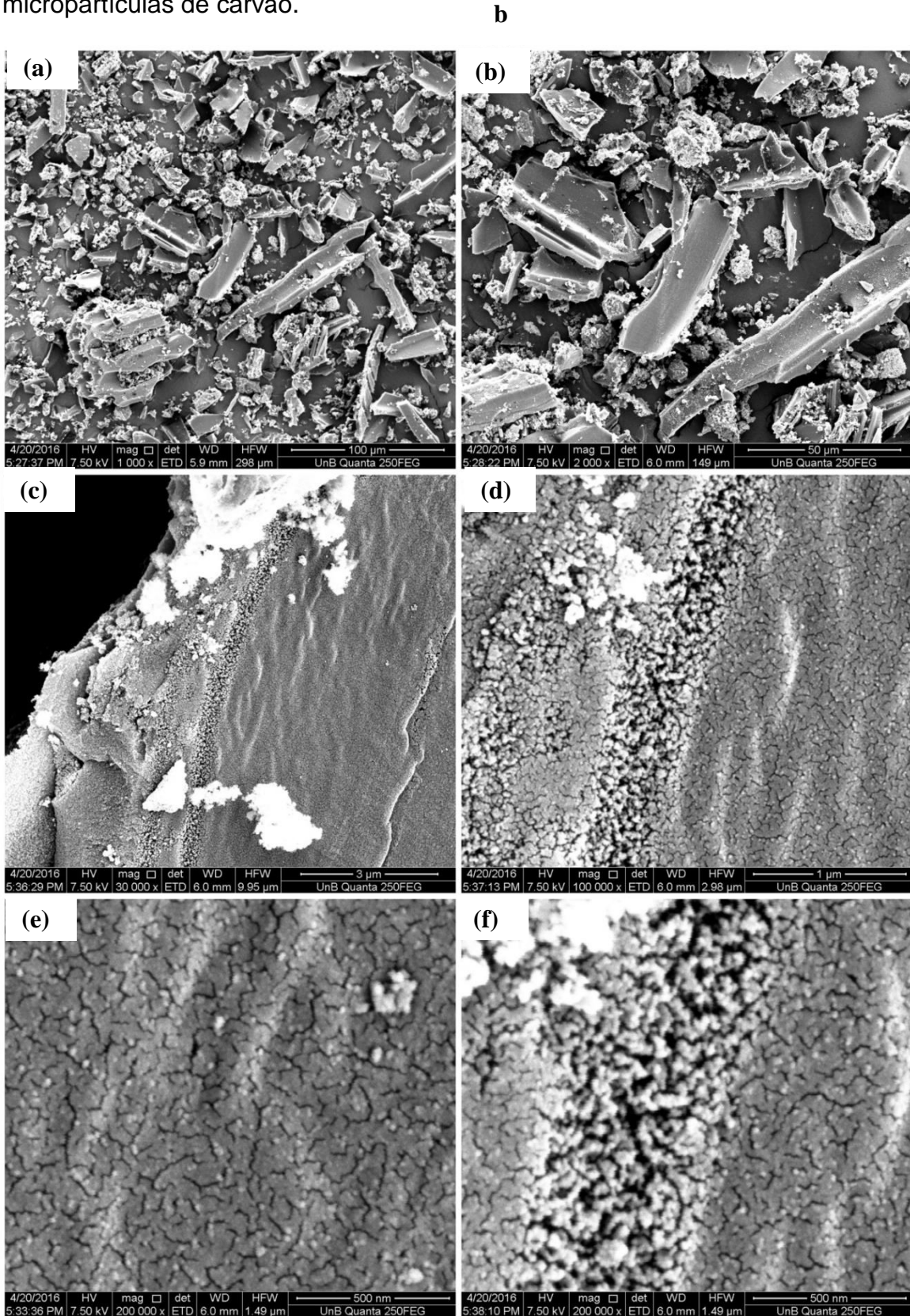
### 5.1.3. Análise morfológica (MEV)

Utilizou-se microscopia eletrônica de varredura a fim de analisar o aspecto morfológico das amostras preparadas e também confirmar a presença de nanopartículas magnéticas.

A Figura 2 (a) a (f) mostram as imagens de microscopia eletrônica para a amostra de carvão magnético em diferentes ampliações. Observa-se na fig. 2 (a) e (b) o aspecto geral da amostra de carvão magnético; notam-se partículas densas variando de 10 a 100 nm, predominantemente na forma de agulhas; segundo autores DE COSTA et al (2015, p. 1279) as mesmas características citadas acima foram encontradas em seus trabalhos.

A presença das nanopartículas magnéticas coexistindo com as partículas do carvão pode ser verificada nas fig.2 (c) a (f). Pode-se afirmar que as nanopartículas estão localizadas tanto na superfície (fig.2 (e)) bem como nas incrustações dos poros de carvão (fig.2 (f)). Ainda, como observado na fig.2 (f), as nanopartículas estão preferencialmente localizadas nas incrustações do carvão, na forma de agregados densos, o que resulta em mais sítios porosos do carvão livres e disponíveis para adsorção. Abaixo, segue a Fig.2.

Fig. 2. Microscopia de Varredura (MEV) das amostras de carvão magnético em diferentes ampliações. **(a)** e **(b)**: aspecto geral da amostra de carvão magnético, **(c)** a **(f)**: nanopartículas localizadas tanto na superfície como nas incrustações das micropartículas de carvão.



## **5.2 Testes de adsorção**

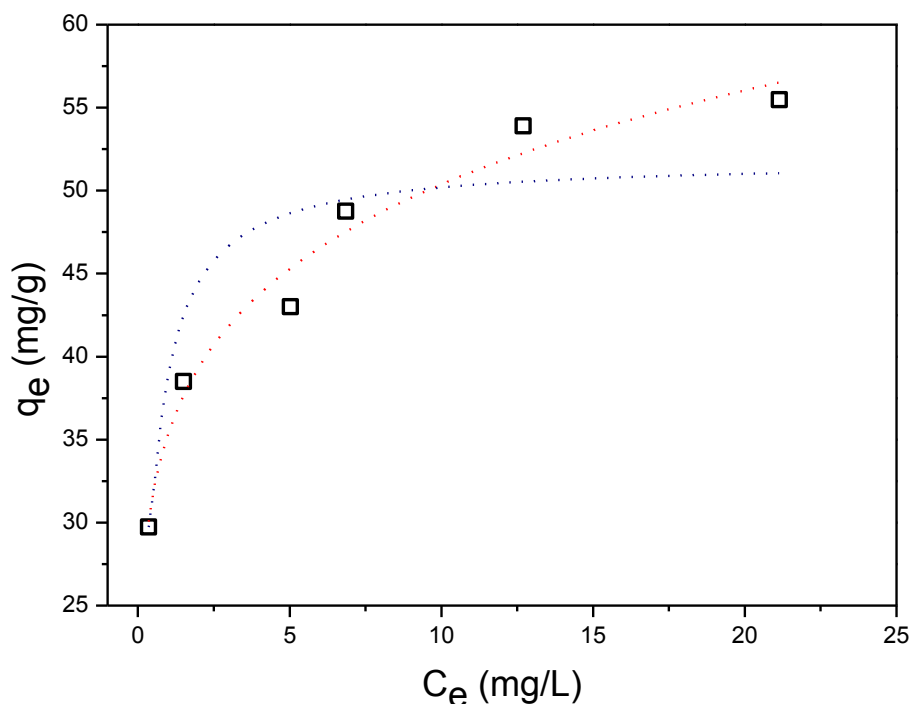
### *5.2.1. Isoterma de adsorção*

Ao analisar as curvas obtidas se observou que a capacidade de adsorção do carvão magnético aumentou com o aumento da concentração de equilíbrio de paracetamol e atingiu a saturação progressivamente. Segundo Xu et al (2012, p. 8420), isso pode ser devido ao aumento da força motriz de gradiente de concentração, porque o aumento da concentração de paracetamol poderia acelerar a difusão de moléculas no carvão ativado.

Na página seguinte, segue o gráfico 3 com os dois ajustes matemáticos pelas equações do modelo de Langmuir (pontilhado azul) e de Freundlich (pontilhado vermelho) das amostras de solução de paracetamol (40 mg/mL) com concentrações variadas de nanopartículas magnéticas, e a tabela 2 em que estão representados valores encontrados em cada modelo (modelo de Langmuir e Freundlich)

Após a aplicação das fórmulas, descritas na tabela 2, do modelo de Langmuir e Freundlich foi possível uma análise comparativa entre eles. O modelo de Freundlich (superfície da partícula é heterogênea, com adsorção em múltiplas camadas, e adsorção de natureza física) obteve um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) igual a 0,97005, diferente do modelo de Langmuir (superfície da partícula homogênea, com adsorção em monocamada) com coeficiente de correlação igual a 0,768. É possível notar que o modelo que melhor se aplica às amostras de solução de paracetamol utilizadas do teste de adsorção ao carvão magnético foi o de Freundlich. Além disso, de acordo com a fórmula o modelo de Freundlich, ocorreu uma adsorção favorável, pois  $n$  (fator de heterogeneidade) foi igual a 6,506.

**Gráfico 3.** Ajuste matemático das equações do modelo de Langmuir e de Freundlich das amostras de solução de paracetamol (40 mg/mL) com concentrações variadas de nanopartículas magnéticas (Isotermas de Adsorção).



Modelo de Langmuir (pontilhado azul) considera-se que o adsorvente possui uma superfície homogênea, que contém sítios que o adsorvato ocupará. A adsorção é específica e as forças que a regem são semelhantes as que atuam em uma reação. Modelo de Freundlich (pontilhado vermelho) se ajusta bem em situações em que a superfície do adsorvente é heterogênea, permitindo a formação de multicamadas com adsorção física (mediado por forças de dispersão).

**Tabela 2.** Parâmetros obtidos de cada isoterma: modelo de Langmuir e modelo de Freundlich.

Modelo Langmuir			Modelo Freundlich		
$Q_m$ (mg / g)	$K_G$ (G / mg)	$R^2$	$K_F$	$N$	$R^2$
51,856	3,0119	0,768	35,36	6,506	0,97005

Na tabela 2 está representado os modelos de Langmuir e Freundlich e suas respectivas fórmulas e valores encontrados após sua aplicação.



### 5.2.2. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi feita para um melhor entendimento do mecanismo de adsorção. No gráfico 4, observa-se que nos primeiros 10 minutos a capacidade de adsorção aumentou rapidamente, depois subindo lentamente e atingindo o equilíbrio de estabilização em aproximadamente em 45 minutos.

A capacidade de adsorção do carvão magnético foi calculada através das fórmulas dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem apresentados na tabela 3 abaixo.

Na tabela 3 estão representados os valores encontrados em cada modelo (pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem). O valor de  $R^2$ , coeficiente de correlação para o modelo de pseudo-segunda-ordem foi igual a 0,98741, um pouco mais elevado do que a do modelo de pseudo-primeira ordem ( $R^2$  igual a 0,97907), indicando que o modelo de cinética de pseudo-segunda-ordem encaixa na adsorção de paracetamol em carvão magnético melhor do que o modelo de pseudo-primeira ordem. A quantidade de paracetamol adsorvida na pseudo-segunda ordem foi de 62,757 mg/g, maior que a encontrada no modelo de pseudo-primeira ordem (57,32 mg/g).

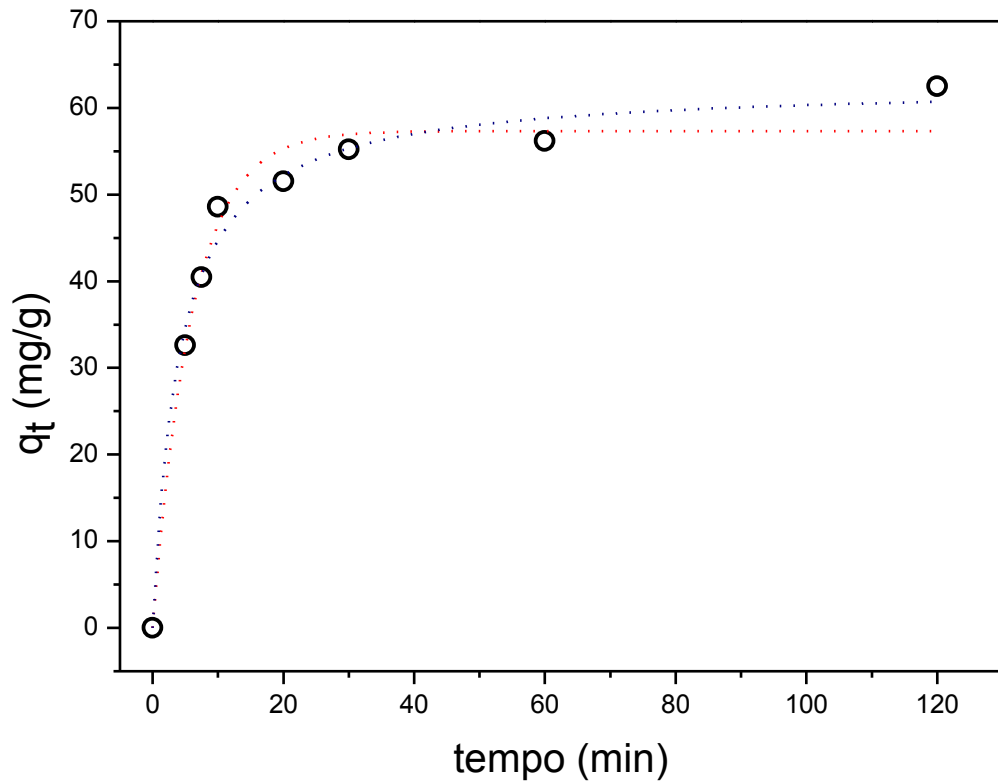
No gráfico 4 estão representados os ajustes matemáticos das equações de pseudo-primeira ordem (pontilhado vermelho) e pseudo-segunda ordem (pontilhado azul) das amostras de solução de paracetamol (40 mg/L) com 10 mg de nanopartículas magnéticas em variação do tempo de adsorção das amostras de solução de paracetamol (40 mg/L). Observa-se que os pontos plotados com as amostras se adequam melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem.

**Tabela 3.** Parâmetros obtidos de cada cinética de adsorção: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
$q_{e, exp}$ (mg / g)	$k_1$ (1 / h)	$R^2$	$k_2$ (g / mg · h)	$q_{exp}$ (mg / g)	$R^2$
57,32	0,167	0,97907	0,0039	62,757	0,98741

Na tabela 3 está representado os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e suas respectivas fórmulas e valores encontrados após sua aplicação.

**Gráfico 4.** Ajuste matemático das equações de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem das amostras de solução de paracetamol (40 mg/L) com 10 mg de nanopartículas magnéticas em variação do tempo de adsorção (cinética de adsorção).



O gráfico representa a adsorção da concentração de paracetamol variando-se o tempo. O Pontilhado vermelho é a simulação do modelo pseudo-primeira ordem em que os a adsorção tente a um equilíbrio. O pontilhado azul é o modelo pseudo-segunda ordem em que a adsorção tende a aumentar. Observa-se que os pontos plotados com as amostras se adequa melhor ao modelo de pseudo-segunda.

## 6. Conclusão

Por meio de protocolo adaptado, a síntese de nanopartículas de carvão ativado magnético para a remoção de paracetamol em águas contaminadas foi realizada com sucesso.

A estrutura do carvão ativado magnético foi identificada com carbono amorfo, e com presença de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , por difração de raios X. O teor de ferro foi de 21,5% e o de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  igual a 29,6% em massa, determinado por ICP-OES, e bem maiores que os encontrados em trabalhos anteriores, o que reflete em maior poder de separação e reutilização do nanosorvente magnético. Na análise morfológica do carvão ativado magnético por MEV, observaram-se partículas densas variando de 10 a 100  $\mu\text{m}$ , com formato de agulha predominante, estrutura porosa, e nanopartículas magnéticas coexistindo com o carvão.

A partir dos ensaios de adsorção propostos verificou-se que o paracetamol foi eficientemente removido de soluções aquosas pelas nanopartículas de carvão ativado magnético, com quantidade máxima de remoção superior a 50 mg de paracetamol por g de carvão magnético. A cinética de adsorção foi adequadamente modelada pelo modelo de pseudo-segunda ordem (com  $R^2$  igual a 0,98741). O modelo de isoterma de adsorção que melhor se ajustou foi o de Freundlich, implicando adsorção física e de multicamada.

Uma proposta futura de estudo é a investigação do processo de adsorção em função da temperatura, que permitirá obter valores mais acurados de parâmetros termodinâmicos. E em função do pH, que permitirá a verificação da influência do meio durante a absorção.

O presente trabalho abre perspectivas importantes de estudos futuros para a adsorção de outros medicamentos que são encontrados em águas contaminadas.

Finalmente, gerou um aprimoramento no desenvolvimento de nanotecnologias ambientais com possibilidade de aplicação para poluentes orgânicos.

## 7. Referências Bibliográficas

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Medicamentos. Descarte de Medicamentos: Responsabilidade Compartilhada.** Disponível em: <<http://pisast.saude.gov.br:8080/descartemedicamentos/apresentacao-1>>. Acesso em: 02.fev.2016.

BERTOLDI, A.D.; BARROS, A.J.D.; HALLAL, P.C. and LIMA, R.C. (2004). Drug utilization in adults: Prevalence and individuals determinants. *Revista Saúde Pública*, vol. 38, no. 2.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Pharmaceutical drugs in the environment. *Química Nova*, v. 26, n. 4, p. 526-530, 2003.

BRAND, Ferdinand; BERTRAND, Nicolas; LIMA, Eliana Martins; LANGER, Robert. **Nanoparticles with photoinduced precipitation for the extraction of pollutants from water and soil.** *Nature Communication*. 2015, 6:7765.

BUENO, C.S.; WEBER, D.; OLIVEIRA, K.R. **Farmácia Caseira e Descarte de Medicamentos no Bairro Luiz Fogliatto do Município de Ijuí – RS.** *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, v. 30, n. 2, p. 75-82, 2009.

CAMPANHA, Mariele B.; AWAN, Almas Taj Awan; DE SOUSA, Diana N. R.; GROSSELI, Guilherme M.; MOZETO, Antonio A; FADINI, Pedro S. **A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil** *Environ Sci Pollut Res* (2015) 22:7936–7947.

DE COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, **Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno** *Rev. Virtual Quim.*, 2015, 7 (4), 1272-1285.

DICKERT, C., 2007. **Ion exchange.** In: Kirk, E.R.; Othmer, D.F.; Kroschwitz, J.I.; Howe Grant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York.

ECKENFELDER, W. W., 2000. **Industrial Water Control**, third ed. McGraw-Hill, Boston.

ECKENFELDER, W. W., 2007. **Wastewater treatment**. In: Kirk, E.R.; Othmer, D.F.; Kroschwitz, J.I.; Howe-Grant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia Chemical*.

FENG, Ling; HULLBUCH, Eric D. Van; RODRIGO, Manuel A.; ESPOSITO, Giovanni; OTURAN, Mehmet A. **Removal of residual anti-inflammatory and analgesic Pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review**. *Chemical Engineering Journal* 228 (2013) 944–964.

FENT, Karl; WESTON, Anna A.; CAMINADA, Daniel. **Ecotoxicology of human pharmaceuticals. Review**. *Aquatic Toxicology* 76 (2006) 122–159.

GAMARRA JR., Javier Salvador; GODOI, Ana Flávia Locateli; VASCONCELOS, Eliane Carvalho de; SOUZA, Kennedy Medeiros Tavares de; OLIVEIRA, Cintia Mara Ribas de. **Environmental Risk Assessment (ERA) of diclofenac and ibuprofen: A public health perspective**. *Chemosphere* 120 (2015) 462–469.

GARRISON, A. W.; POPE, J.D.; ALLEN, F. R. **Analysis of organic compounds in domestic wastewater**. In: Keith, C.H. (Ed.), *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*. Ann Arbor Science (1976), Michigan, USA, pp. 517–566.

HOMEM, Vera; SANTOS, Lúcia. **Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices. A review**. *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 2304e2347.

HUANG, Yuxiong; KELLER, Arturo A. **Magnetic Nanoparticle Adsorbents for Emerging Organic Contaminants**. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2013, 1, 731–736.

HUGHES, Stephen R.; KAY, Paul; BROWN, Lee E. **Global Synthesis and Critical Evaluation of Pharmaceutical Data Sets Collected from River Systems**. Environ. Sci. Technol. 2013, 47, 661–677. Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering 2013, 10:19.

JI, Liangliang; CHEN, Wei; DUAN, Lin; ZHU, Dongqiang. **Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents**. Environ. Sci. Technol., 2009, 43 (7), pp 2322–2327.

JIANG, W. et al. **Chromium(VI) removal by maghemite nanoparticles**. Chem. Eng. J. 222, 527–533 (2013).

KAKAVANDI, Babak; JAFARI, Ahmad Jonidi; KALANTARY, Roshanak Rezaei; NASSERI, Simin; AMERI, Ahmad; ESRAFILY, Ali. **Synthesis and properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies**. Iranian J Environ Health Sci Eng. 2013 Feb 17;10(1):19

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. **The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK**. 2008 Jul;42(13):3498-518.

KLAVARIOTI, Maria; MANTZAVINOS, Dionissios; KASSINOS, Despo. **Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes**. Environment International 35 (2009) 402–417.

LARREY, D. (2009). Hepatotoxicity of drugs and chemicals. Gastroentérologie Clinique et Biologique, vol. 33, no. 12, p. 1136-1446.

LIU, Z.; ZHANG, F. S. **Remoção Sasai R. arseniato da água usando  $Fe_3O_4$  carregados de carvão ativado preparado a partir de resíduos de biomassa.** J Chem Eng. 2010; 160: 57-62.

MAHMOODI, Niyaz; MOKHTARI-SHOURIJEH, Zahra. **Preparation of PVA-chitosan Blend Nanofiber and Its Dye Removal Ability from Colored Wastewater.** Fibers and Polymers 2015, Vol.16, No.9, 1861-1869.

MOHAN, Dinesh; SARSWART, Ankur; SINGH, Vinod K.; ALEXANDRE-FRANCO Maria; PITTMAN, CHARLES U. Jr. **Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water.** Chemical Engineering Journal 172 (2011) 1111–1125.

MOLINER-MARTINEZ, Yolanda; RIBERA, Antonio; CORONADO, Eugenio; CAMPINS-FALCO, P. **Preconcentration of emerging contaminants in environmental water samples by using silica supported  $Fe_3O_4$  magnetic nanoparticles for improving mass detection in capillary liquid chromatography.** Journal of Chromatography A, 1218 (2011) 2276–2283.

OLIVEIRA, Luiz C.A.; RIOS, Rachel V. R. A.; FABRIS, José D.; GARG, V.; SAPAG, Karim; LAGO, Rochel M. **Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water.** Carbon 40 (2002) 2177–2183.

PANG, Y.; ZENG, G.; TANG, Y. **Preparação e aplicação de maior estabilidade nanopartículas magnéticas para remoção rápida de Cr (VI).** J Chem Eng. 2011; 175 : 222-227.

PARK, Hak-Soon; KODURU, Janardhan Reddy; CHOO, Kwang-Ho; LEE, Byungwhan. **Activated carbons impregnated with iron oxide nanoparticles for enhanced removal of bisphenol A and natural organic matter.** Journal of Hazardous Materials 286 (2015) 315–324.

PINTO, Gláucia Maria Ferreira; DA SILVA, Kelly Regina; PEREIRA, Rosana de Fátima Altheman Bueno; SAMPAIO, Sara Issa. **Estudo do descarte residencial de medicamentos vencidos na região de Paulínia (SP), Brasil.** Eng. Sanit. Ambient. vol.19 no.3 Rio de Janeiro jul/set. 2014.

RAMOS, Paulize H.; GUERREIRO, Mário C.; DE RESENDE, Eliane C.; GONÇALVES, Maraísa. **Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (pva) do café.** Quim. Nova, Vol. 32, No. 5, 1139-1143, 2009.

REIF, R.; SUÁREZ, S.; OMIL, F.; LEMA, J. M. (2008). Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. Desalination, vol. 221, no. 1-3, p. 511-517.

SHAKIR, Mohammad; FARAZ, Mohd; SHERWANI, Mohd; ASIF, Sherwani; AL-RESAYES, Saud I. **Photocatalytic degradation of the Paracetamol drug using Lanthanum doped ZnO nanoparticles and their in-vitro cytotoxicity assay.** August 2016, Pages 159–167, Volume 176,

VERLICCHI, P.; GALLETTI, A.; PETROVIC, M.; BARCELO, D. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. Journal of Hydrology, v. 389, n. 3-4, p. 416-428, 2010.

XU, J.; WANG, L.; ZHU, Y. **Decontamination of Bisphenol A from Aqueous Solution by Graphene Adsorption.** Langmuir 2012, 28, 8418–8425.

ZHAO, Xiaoli; SHI ,Yali; CAI, Yaqi; MOU, Shifen. **Cetyltrimethylammonium Bromide-Coated Magnetic Nanoparticles for the Preconcentration of Phenolic Compounds from Environmental Water Samples.** Environ. Sci. Technol. 2008, 42, 1201–1206.