

UTILIZAÇÃO DE BIOSSORVENTE A BASE DE VAGENS DE *Leucaena leucocephala* PARA REMOÇÃO DE FÁRMACOS DE SOLUÇÕES AQUOSAS

Rhana Keterly Facina¹, Gustavo Affonso Pisano Mateus², Luís Fernando Cusioli³,
Rosângela Bergamasco⁴

¹Acadêmica do Curso de Farmácia, Campus Maringá/PR, Universidade Cesumar – UNICESUMAR. Bolsista PIBIC/ICETI – UNICESUMAR. rhanaketerlyfacina@hotmail.com

²Orientador, Doutor em Biotecnologia Ambiental, Coordenador de cursos EaD/Unicesumar- UNICESUMAR. gustavo.mateus@unicesumar.edu.br.

³Doutorando em Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá- UEM. luiscusioli@gmail.com.

⁴Doutora, docente do programa de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá- UEM. ro.bergamasco@gmail.com.

RESUMO

O avanço tecnológico e a expansão expressiva dos centros urbanos, da indústria, e agropecuária tornaram a água o meio mais vulnerável aos compostos emergentes, causando impactos significativos no ambiente, na vida aquática e na saúde humana. A contaminação da água por resíduos de fármacos se tornou uma problemática após estes serem encontrados em concentrações na ordem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L . Algumas classes de micropoluentes, além de serem um risco ambiental, também apresentaram capacidade de modificar o metabolismo e o comportamento de espécies. Para minimizar o impacto dessas substâncias, a adsorção tem se mostrado muito atrativa devido ao uso de materiais biológicos, que podem ser utilizados como precursores de biossorbentes, e por apresentar baixo custo e fácil operação. A *Leucaena leucocephala* está distribuída por toda região tropical e seus frutos podem servir como fonte de carvão ativado. Deste modo, esta pesquisa objetivou avaliar o potencial adsorptivo e a capacidade de remoção de fármacos utilizando biossorbente provenientes da vagem de *Leucaena leucocephala* funcionalizadas com nanopartículas de óxido de ferro. A metodologia para o preparo do carvão ativado inicialmente se dá pelo preparo da solução com o contaminante determinado e o preparo do biossorbente. O material será submetido ao tratamento químico e térmico. A caracterização do biossorbente será realizada através do Potencial Zeta, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier. Ensaios de adsorção com condições controladas serão aplicados para avaliação do melhor modelo cinético, estudo de equilíbrio e termodinâmica relacionados a adsorção aos dados obtidos.

PALAVRAS-CHAVE: Micropoluentes; Biotecnologia; Adsorção; Carvão ativado; Remoção de fármacos.

1 INTRODUÇÃO

A água é o sistema natural mais suscetível a contaminantes. Nas últimas décadas, a expansão contínua e expressiva dos centros urbanos, da indústria, e agropecuária favoreceu o aumento da poluição de rios, lagos e reservatórios, por inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos (BORGES *et al.*, 2016). Os resíduos de fármacos passaram a ser monitorados em águas naturais e efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), em razão de estarem sendo encontrados em concentrações na ordem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L com frequência nesses locais. (BILA; DEZOTTI, 2003).

Devido ao impacto ambiental e a exposição constante dos organismos vivos aos efeitos negativos resultantes, algumas classes de substâncias micropoluentes como os desreguladores endócrinos, fármacos e compostos orgânicos persistentes vieram a ser investigados. Fármacos biologicamente ativos, por exemplo, quando expostos ao meio ambiente, normalmente interagem com organismos aquáticos afetando sua fisiologia, metabolismo, reprodução e comportamento das espécies. (BILA; DEZOTTI, 2007).

Segundo Kümmerer (2001), os antibióticos e estrogênios são os grupos farmacológicos residuais que necessitam de maior atenção. Os antibióticos no meio ambiente foram associados ao surgimento de bactérias resistentes, em decorrência de mutações genéticas no material bacteriano (WISE *et al.*, 1998). Em paralelo, a influência do estrogênio sobre os organismos aquáticos está atrelada a sua capacidade de

desenvolver disfunções no sistema endócrino e reprodutivo, como a feminização de peixes machos em rios contaminados (FAWELL *et al.*, 2001; GIMENO *et al.*, 1998).

Apesar de diversas metodologias convencionais de tratamento serem empregadas em ETEs, os fármacos não são completamente removidos. (GHISELLI, 2006). Por isso, outras técnicas foram aplicadas com o intuito de minimizar o retorno dessas substâncias, como a separação por membrana, adsorção, coagulação, osmose reversa e troca iônica (YUSUFF, 2019). Dentre elas, a adsorção se destaca por apresentar alta seletividade a nível molecular, demonstrando-se eficaz, econômica e de simples execução (LIM; LEE, 2015). O emprego de biomateriais como carvão ativado é uma solução sustentável e de baixo custo, visto que a utilização de plantas invasoras como precursores desse carvão pode minimizar o impacto ambiental em espécies nativas. (HOU; LIU; HSI, 2015).

A *Leucena* (*Leucaena leucocephala* (Lam.) R. de Wit.) é uma espécie nativa da América Central. É uma leguminosa perene, de crescimento rápido, com alto valor nutricional e está distribuída em regiões tropicais. (KLUTHCOUSKI, 1992). Característico de leguminosas, as folhas e sementes da *Leucena* apresentam substâncias como taninos, e caroteno, além de um acentuado valor proteico (LOWRY; COOK; WILSON, 1984), e podem servir como fonte para o preparo de carvão ativado (YUSUFF, 2019). Recentemente, Yusuff (2019) em um experimento bem-sucedido, analisou o emprego da vagem de *L. leucocephala* no preparo de carvão ativado com o objetivo de remover Cr(VI) de uma solução aquosa. Em outro estudo, Ibrahim *et al.* (2019) apontou a eficiência de *Leucaena leucocephala* na remoção de Cádmio de água contaminada.

A abundância desta planta oferece oportunidades de uso de sua biomassa em muitos campos. Contudo, observou-se a necessidade de um estudo aprofundado que ofereça mais informações relacionadas a sua aplicação na remoção de fármacos, já que se configura como uma possível solução sustentável, alternativa aos métodos tradicionais e economicamente viável. Considerando esses aspectos, o presente projeto pretendeu verificar se a técnica de adsorção com carvão ativado preparado a partir da biomassa de *Leucaena leucocephala*, terá efetividade no processo de purificação da água, e se a matéria-prima vegetal possui potencial para ser um bom biossorvente de fármacos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 COLETA DA AMOSTRA

Os experimentos serão realizados no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Estadual de Maringá. As vagens de *Leucaena leucocephala* foram coletadas de árvores situadas próximo à Rodovia João Jorge Saad, PR 323, no município de Jussara/PR, sob coordenadas 23°37'53.1 de latitude Sul e 52°27'37.3 de longitude Oeste. Após colheita, foram encaminhadas para o laboratório da universidade Estadual de Maringá.



Figura 1: Coleta da amostra
Fonte: Autoria própria.

2.1 PREPARO DO BIOSSORVENTE

O preparo do bioissorvente será realizado com a abertura das vagens e a seleção manualmente das sementes, a qual será lavada três vezes com água deionizada a uma temperatura de $60\pm 10^{\circ}\text{C}$ no intuito de remover impurezas grosseiras. Logo depois, o material será seco durante 12 horas à 105°C (AKHTAR *et al.*, 2007; ZAFAR *et al.*, 2015).

2.2 PREPARO DA SOLUÇÃO DO CONTAMINANTE A SER ESTUDADO

Para o preparo da solução com o contaminante determinado, os fármacos, uma solução será preparada com o princípio ativo na concentração desejada com auxílio de um balão volumétrico de 1 L para realizar os experimentos.

2.3 TRATAMENTO QUÍMICO E TÉRMICO DO BIOSSORVENTE

O tratamento químico acontecerá em duas etapas: primeiramente os materiais entraram em contato com álcool metílico 0,1 M sob agitação branda por 4 horas, e na segunda etapa, serão inseridos em uma solução de ácido nítrico 0,1 M por 1 hora. Na sequência, o material será lavado com água deionizada para remoção de produtos extraíveis, como grupos funcionais, e materiais orgânicos e inorgânicos da superfície do adsorvente a fim de obter uma maior área de superfície e volume dos poros. (AKHTAR *et al.*, 2007). Após ter sido passado pelo tratamento químico, o material será submetido a tratamento térmico utilizando um forno mufla a $350\pm 10^{\circ}\text{C}$ por 3 horas, tendo em vista o aumento da porosidade e superfície de contato do mesmo (AKHTAR *et al.*, 2007).

2.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

2.4.1 Potencial Zeta

Posteriormente, a caracterização do bioissorvente se dará pelo Potencial Zeta. O analisador de partículas Delsa™ NanoC será usado para analisar a relação entre o potencial Zeta (ξ) da superfície do bioissorvente e o pH, ou seja, as propriedades elétricas na superfície do bioissorvente.

2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a visualização dos materiais, será utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) por emissão de campo, Quanta 250 – FEG (FEI Company).

2.4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Ademais, para identificar os grupos funcionais presentes no material adsorvente, será utilizado um espectrofotômetro Vertex 70v (Brooker), empregando a tecnologia de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para a produção das pastilhas utilizadas no espectro FTIR, as amostras necessitam ser mistas em KBr na razão de 1:1000 (m/m). Desta forma, espectros de FTIR na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} serão obtidos (LIM; LEE, 2015).

2.5 EXPERIMENTOS DO ESTUDO CINÉTICO EM BATELADA

Para os estudos cinéticos em batelada, primeiramente, os experimentos serão avaliados para estabelecer os parâmetros de influência e as melhores condições experimentais. Os parâmetros que serão alterados são: pH, variação de pH ácido, neutro e básico. A massa irá variar em cinco massas distintas para determinar a melhor condição. Assim, será realizado um estudo cinético a partir de ensaios em bateladas, em que será utilizada as melhores condições de massa e pH do biossorvente em contato com 25 mL de uma determinada concentração de solução do contaminante, sendo mantida em velocidade de agitação de 120 rpm e temperatura controlada de 25°C. Os intervalos de tempo para retirar as alíquotas das amostras analisadas serão de 1 a 1800 minutos, tempo necessário para atingir o equilíbrio. As alíquotas então serão filtradas e a concentração final da solução de contaminante será estabelecida para o cálculo da capacidade de adsorção. Para explicar o mecanismo cinético, os dois modelos mais conhecidos aos dados experimentais serão aplicados: pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (AKHTAR *et al.*, 2007).

2.6 EXPERIMENTOS DE ESTUDO DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICO DA ADSORÇÃO

Por último, com a finalidade de estudar o equilíbrio de adsorção do contaminante e a influência da temperatura no processo, serão utilizadas três temperaturas diferentes 25, 35 e 45°C. Nos ensaios, a concentração do contaminante alterará de 2 a 30 mg L⁻¹, sendo o valor de pH da solução fixado na condição ideal, velocidade de agitação em 120 rpm, massa do biossorvente na melhor condição e tempo de contato assim que o equilíbrio for estabelecido. As amostras serão filtradas para a leitura da concentração final. Através do cálculo da capacidade de adsorção, três modelos de isotermas de adsorção serão aplicados: Langmuir, Freundlich e Temkin. Os dados de equilíbrio ainda serão utilizados para calcular os parâmetros termodinâmicos, dentre eles entalpia (° H), entropia (° S), constante de equilíbrio K_c e energia livre de Gibbs (° G) (AKHTAR *et al.*, 2007).

3 RESULTADOS E DISCUÇÕES

Portanto, a partir do experimento proposto, deseja-se obter resultados efetivos relacionados à caracterização de *Leucaena leucocephala*, e fornecer a melhor técnica analítica para otimizar suas características químicas e morfológicas da superfície associadas à eficiência de adsorção. Além de explorar cada vez mais a sua utilização e garantir melhoria na qualidade das águas, que tanto afetam a saúde humana e o meio ambiente.

Em face da convergência sustentável do possível adsorvente e de sua possível aplicação no tratamento de fármacos comuns em águas residuais. Espera-se contribuir com o avanço nos estudos biotecnológicos sobre novos materiais adsorventes que sejam sobretudo, condizentes com questões ambientais.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de biossorventes é o foco de inúmeras pesquisas no tratamento de águas residuais. A busca por materiais disponíveis na natureza passou a ser uma opção viável, visto que as cascas, folhas e outros tipos de materiais orgânicos vem se tornando um resíduo agroindustrial, e podem se tornar um potencial biossorvente com aplicabilidade superior aos métodos convencionais. Conclui-se, então, que com o uso descontrolado de fármacos, a necessidade de remoção destes para não comprometer a qualidade da água

se tornou uma questão de saúde pública importante. Por isso, a adsorção vem oferecendo êxito para o propósito estudado.

REFERÊNCIAS

AKHTAR, M. *et al.* Sorption potential of Moringa oleifera pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 546–556, 2007.

BARAKAT, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 4, n. 4, p. 361-377, out. 2011. Elsevier BV.

BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, [S.L.], v. 26, n. 4, p. 523-530, ago. 2003. FapUNIFESP (SciELO).

BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. **Química Nova**, [S. l.], v. 30, n. 3, p. 651-666, jun. 2007. FapUNIFESP (SciELO).

BORGES, Rívea Medri *et al.* Uso de filtros de carvão ativado granular associado a microrganismos para remoção de fármacos no tratamento de água de abastecimento. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S.L.], v. 21, n. 4, p. 709-720, 5 set. 2016. FapUNIFESP (SciELO).

FAWELL, J.K *et al.* Oestrogens and Oestrogenic Activity in Raw and Treated Water in Severn Trent Water. **Water Research**, [S. l.], v. 35, n. 5, p. 1240-1244, abr. 2001. Elsevier BV.

GHISELLI, Gislaine. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas**: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP). 2006. 211p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/249644>. Acesso em: 20 jul. 2018.

GIMENO, Sylvia *et al.* Demasculinisation of sexually mature male common carp, *Cyprinus carpio*, exposed to 4-tert-pentylphenol during spermatogenesis. **Aquatic Toxicology**, [S. l.], v. 43, n. 2-3, p. 93-109, out. 1998. Elsevier BV.

HOU, Chia-Hung; LIU, Nei-Ling; HSI, Hsing-Cheng. Highly porous activated carbons from resource-recovered *Leucaena leucocephala* wood as capacitive deionization electrodes. **Chemosphere**, [S. l.], v. 141, p. 71-79, dez. 2015. Elsevier BV.

IBRAHIM, Wan Muhammad Hilmi Wan *et al.* Powdered activated carbon prepared from *Leucaena leucocephala* biomass for cadmium removal in water purification process. **Arab Journal of Basic and Applied Sciences**, [S. l.], v. 26, n. 1, p. 30-40, 2 jan. 2019. Informa UK Limited.

KLUTHCOUSKI, João. **Leucena**: alternativa para a pequena e média agricultura. Brasília: EMBRAPA-DID, 1980.

KÜMMERER, Klaus. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources--a review. **Chemosphere**, [S. l.], v. 45, n. 6-7, p. 957-969, nov. 2001. Elsevier BV.

LIM, Soh-Fong; LEE, Agnes Yung Weng. Kinetic study on removal of heavy metal ions from aqueous solution by using soil. **Environmental Science And Pollution Research**, [S. l.], v. 22, n. 13, p. 10144-10158, 19 fev. 2015. Springer Science and Business Media LLC.

LOWRY, J. Brian; COOK, Neil; WILSON, Raymond D. Flavonol glycoside distribution in cultivars and hybrids of *Leucaena leucocephala*. **Journal of The Science of Food and Agriculture**, [S. l.], v. 35, n. 4, p. 401-407, abr. 1984. Wiley.

YUSUFF, Adeyinka S. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Leucaena leucocephala* seed pod activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Arab Journal of Basic and Applied Sciences**, [S. l.], v. 26, n. 1, p. 89-102, 2 jan. 2019. Informa UK Limited.

WISE, R. *et al.* Antimicrobial resistance. **Bmj**, [S. l.], v. 317, n. 7159, p. 609-610, 5 set. 1998. BMJ.

ZAFAR, M. N. *et al.* Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of Ni (II). **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 46, p. 82-88, 2015.