

II-248 - ADSORÇÃO DE CARBAMAZEPINA EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ: AVALIAÇÃO POR ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Juacyara Carbonelli Campos⁽¹⁾

D.Sc. em Engenharia Química – Tecnologia Ambiental – PEQ/COPPE/UFRJ. Engenharia Química/UFRJ. Professora Associada do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química /UFRJ.

Jarina Maria de Souza Couto

Doutorando no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Andreza de Lima Souza

Química Bacharel com Orientação Tecnológica pela Faculdade Souza Marques (2013) e graduação em Licenciatura Química pela Universidade Cândido Mendes (2017). Aluna de Especialização em Gestão e Tecnologias do Saneamento na Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca - ENSP/Fiocruz

Carla Rênes de Alencar Machado

Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil(2016). Professora da Escola SESC de Ensino Médio (Rio de Janeiro, RJ).

André Luís de Sá Salomão

Doutorado em Meio Ambiente pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (2014)

Professor Adjunto da Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Endereço⁽¹⁾: Av. Athos da Silveira Ramos nº 149, Bloco E, sala E 206 – Centro de Tecnologia – Cidade Universitária – Ilha do Fundão – Rio de Janeiro – RJ – CEP:21941-909 e-mail: juacyara@eq.ufrj.br.

RESUMO

Com o passar do tempo, lançamento de fármacos em corpos hídricos tem provocado grandes problemas ambientais devido a sua persistência no ecossistema aquático. A substância carbamazepina (CBZ) é um fármaco utilizado como antiepiléptico e que apresenta resistência aos tratamentos de esgotos por processos biológicos, além de apresentar efeito tóxico. Sendo assim, a responsabilidade de manter uma qualidade de água para padrões de consumo humano e manter um ecossistema em equilíbrio, é necessário a utilização de outra técnica de tratamento para efluentes que apresentam carbamazepina em sua composição, para que a mesma possa ser evitada de ser descartada no meio ambiente. Este estudo avaliou a eficiência de remoção da CBZ em solução sintética utilizando a técnica de adsorção por carvão ativado em pó (CAP). Foram utilizados dois tipos de CAP: Carbomafra (origem vegetal) e Norit (betuminosa). A caracterização dos carvões ativados em pó, foi avaliada por Área Superficial BET (Brunauer, Emmet e Teller) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem foram avaliados e as isotermas de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich. Foi realizada uma investigação de toxicidade crônica utilizando o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*, para avaliar a menor concentração de CBZ que possa apresentar algum efeito tóxico. Os resultados da caracterização dos CAP demonstraram que o carvão Norit de origem betuminosa, apresenta área superficial BET de 958,16 m²/g e o CAP Carbomafra 726,68 m²/g, e para os resultados de MEV, o CAP Norit apresenta partículas homogêneas e poucas impurezas. Os resultados para o ensaio cinético mostrou que o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou aos dados experimentais para os dois CAP estudados e os resultados experimentais da isoterma com o CAP Norit, se ajustaram ao modelo de Freundlich.

PALAVRAS-CHAVE: Carbamazepina, carvão ativado em pó, toxicidade crônica.

INTRODUÇÃO

Em todo o mundo, fármacos de diferentes classes terapêuticas são consumidos em grandes quantidades, tanto por pessoas ou animais. Com o passar dos anos, o uso intenso desses medicamentos pode provocar a contaminação do meio ambiente, por meio da sua disposição final incorreta nos corpos hídricos e solos. Após a ingestão dos fármacos pela população, eles são excretados pela urina ou fezes na sua forma original ou como metabólitos. Subsequente às excreções dos animais e humanos que contém algum fármaco, entram nas estações de tratamento de esgoto (ETEs) onde são tratados juntamente com o esgoto domésticos que contém outros compostos tais como matéria orgânica e inorgânica. Uma grande parte dos fármacos e drogas

veterinárias permanecem estáveis após tratamentos de esgotos convencionais. Consequentemente, estes fármacos poluem os corpos hídricos e podem ser detectados nas águas superficiais, águas subterrâneas e em água para abastecimento de consumo humano (GEBHARDT e SCHRÖDER, 2007). Para agravar mais a poluição hídrica por fármacos, muitos esgotos sanitários são descartados in natura em corpos hídricos, devido à precária ação de saneamento básico por parte dos serviços públicos.

A carbamazepina (CBZ) é um micropoluinte emergente e resistente à biodegradação, e efetivamente não pode ser removida pelos processos convencionais biológicos de tratamentos de efluentes. Carbamazepina, é um fármaco comumente utilizado por pacientes que sofrem de epilepsia, distúrbios de ansiedade e depressão (ANVISA, 2018). Após a ingestão da CBZ pela população, a mesma é excretada pela urina ou fezes na sua forma original ou como metabólitos. Há uma preocupação crescente, justamente com a sua ocorrência frequente de acumulação no meio ambiente, por se tratar de uma substância que passa facilmente nos processos de tratamentos biológicos, sem muitas modificações (BAGHDADI et al, 2016; BAHLMANN et al, 2014). A carbamazepina tem efeito de toxicidade em organismos aquáticos, embora sua concentração seja geralmente baixa no ambiente, variando na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} (WANG et al, 2016; TRIEBSKORN et al, 2007).

A adsorção em carvão ativado é uma técnica utilizada geralmente como tratamento terciário de efluentes, para remover as substâncias persistentes à degradação biológica. Os carvões ativados podem ter estrutura granular ou em pó, ambos possuem propriedades específicas de adsorção que depende diretamente do material de origem e do modo de ativação no processo de fabricação.

A toxicidade é uma propriedade inerente da substância química de produzir efeitos danosos ou nocivos a um organismo vivo. Ensaio de ecotoxicidade podem ser classificados como toxicidade aguda e crônica. Na toxicidade aguda, são realizados ensaios que estimam a manifestação de um efeito letal, ou outro efeito produzido em curto espaço de tempo e a toxicidade crônica avalia o efeito deletério observado quando os organismos são expostos às substâncias químicas por um longo período de tempo (CETESB, 1979). Neste estudo, a adsorção de carvão ativado em pó foi utilizada para avaliar a remoção do poluente CBZ de efluente sintético. Foram utilizados ensaios de toxicidade aguda e crônica, para avaliar os efeitos tóxicos dos efluentes gerados após adsorção.

Diante disso, o presente trabalho consiste em estudar os mecanismos envolvidos de adsorção, entre o poluente CBZ com o carvão ativado em pó. Por se tratar de um micropoluinte emergente, a elucidação desses mecanismos contribuirá para a aplicação da técnica de adsorção nas estações de tratamentos de efluentes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo, foram avaliados o comportamento de adsorção em dois tipos de carvão ativado em pó (CAP), um de origem vegetal (Carbomafra 119-nacional) e outro de origem betuminosa (Norit 1240W- importado) em contato com a substância carbamazepina.

Solução Sintética

Em todos os experimentos realizados neste trabalho, utilizou-se soluções sintéticas, ou seja, solução aquosa de carbamazepina em água ultrapura. A carbamazepina foi adquirida em farmácia de manipulação, com 99,5% de pureza (padrão para medicamentos). A quantificação do poluente foi realizada, utilizando-se o equipamento espectrofotômetro Shimadzu UV-1800. Foi realizado a varredura para a seletividade do comprimento de onda que apresentasse maior absorbância. Após isso, foi construído um gráfico de concentração de CBZ versus absorbância no equipamento espectrofotômetro UV no comprimento de onda escolhido. Foram utilizadas soluções de padrão secundário de CBZ em um intervalo de concentrações entre 2 – 0,12 mg/L.

Ensaio tempo de equilíbrio de adsorção

Para alcançar o equilíbrio entre o poluente e os carvões ativados em pó, foram realizados ensaios de adsorção em diferentes tempos de contato. Nestes experimentos, foram utilizadas as concentrações fixas de 2 mg/L de CBZ e 30 mg/L para cada CAP. A concentração do poluente (2 mg/L) foi selecionada para adequação aos métodos de detecção do equipamento espectrofotômetro UV-Vis. O ensaio foi realizado com 100 mL da

solução do poluente, transferidas para erlenmeyers, em mesa agitadora/incubadora com a temperatura mantida em 25°C e velocidade de rotação de 240 rpm. A agitação foi interrompida, após o ponto de equilíbrio entre o adsorvente e adsorvato no sistema.

Os dados obtidos nestes ensaios foram usados para a construção das curvas da cinética de adsorção e foram avaliados pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. O modelo de pseudo-primeira ordem, é apresentado na equação 1, de acordo com a expressão matemática de Langergren (RADHIKA e PALANIVELU, 2006):

$$\frac{dq}{dt} = K (q_s - q_t) \quad (1)$$

Onde, K (min⁻¹) é a constante da velocidade de 1ª ordem; q_e (mg.g⁻¹) é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio; q_t é quantidade adsorvida no tempo t e t (minutos) é o tempo de adsorção. Após integração e aplicação das condições teóricas, tem-se que:

$$\log(q_s - q_t) = \log q_s - \frac{k}{2,303} t \quad (2)$$

A equação 3 representa a expressão cinética para o modelo de sistemas de pseudo-segunda ordem, de acordo por KALAVATHY et al (2005):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_s (q_s - q_t)^2 \quad (3)$$

Em um modelo de pseudo-segunda ordem são feitas as mesmas considerações que o modelo anterior, porém K_s é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem. Após integração da equação anterior nos limites de t= 0 a t=t, e rearranjo tem-se a seguinte expressão cinética representada pela equação (4):

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_s q_s^2} + \frac{1}{q_s} \cdot t \quad (4)$$

Logo após, o tempo de equilíbrio definidos, foram executados os experimentos para levantamento de isotermas de adsorção com concentrações de carvão ativado variando de 20 a 60 mg/L em contato com a solução contendo CBZ, na concentração de 2 mg/L. Os modelos matemáticos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram utilizados para diagnosticar a natureza dos fenômenos de adsorção entre o poluente e os CAP deste estudo. A Equação 6 apresenta a expressão matemática da isoterma de adsorção de Langmuir (Langmuir, 1918):

$$Q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (6)$$

Q_e representa a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente. Q_{max} é uma constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada da isoterma de Langmuir e b constante relacionada à energia livre de adsorção. O modelo de Freundlich apresenta maior correlação comparado ao modelo de Langmuir para avaliar as condições de equilíbrio (Freundlich, 1962). A expressão matemática proposta por Freundlich é apresentada na equação 7 (Freundlich 1962):

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (7)$$

Sendo, K_f é uma constante experimental que está relacionado à capacidade de adsorção da CBZ pelos carvões ativados em pó e $\frac{1}{n}$ Função da força de ligação da adsorção.

Todas as amostras do ensaio de adsorção, foram filtradas antes das análises em membrana 0,45 µm. Estes ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM 3860-98.

Caracterização dos carvões ativados em pó

Foram realizadas análises de caracterização morfológicas dos carvões utilizados neste trabalho, com a intenção de compreender os resultados obtidos nos ensaios de adsorção. As análises realizadas foram área superficial BET (Brunauer, Emmet e Teller) e microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Avaliação da Toxicidade aguda - *Aliivibrio fischeri* (Microtox) e da Toxicidade crônica - *Ceriodaphnia dubia*

Para os testes de toxicidade aguda, foi utilizada a bactéria reagente *Aliivibrio fischeri* liofilizada e o equipamento Microtox da marca SDI, modelo 500 Analyser que consiste de um luminômetro, que possui um controle de temperatura, no qual os poços com as diluições ficam a 15°C e um compartimento separado para reconstituição da bactéria a 3-5°C. O software acoplado ao equipamento é o MICROTOX OMNI 4.1. As análises foram baseadas na Norma Técnica NBR 15411-3 (ABNT, 2012) e o protocolo “Basic Test” do manual do equipamento Microtox da SDI. Neste ensaio, foram utilizadas as concentrações de 2 mg/L de CBZ.

A norma internacional ISO (International Organization for Standardization) 20665 e a norma brasileira ABNT (associação brasileira de normas técnicas) – NBR: 13.373, foram utilizadas para os testes de toxicidade crônica com o crustáceo *Ceriodaphnia dubia* para as amostras de CBZ em concentrações que compreendem entre 100 a 3,12 µg/L. Os ensaios apresentaram os resultados da avaliação do efeito da amostra sobre a reprodução dos organismos-teste. Os parâmetros utilizados para validar os resultados nestes ensaios foram:

- CENO - maior concentração nominal da amostra no início do ensaio que não causa efeito diferente do controle e,
- CEO (I) – menor concentração nominal da amostra no início do ensaio que causa efeito significativamente diferente do controle.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efluente Sintético

A varredura no espectrofotômetro mostrou que o comprimento de onda que gerou maior absorbância foi 210 nm. A Figura 1 apresenta a curva de calibração realizada para o poluente CBZ, nas concentrações de 2-0,12 mg/L.

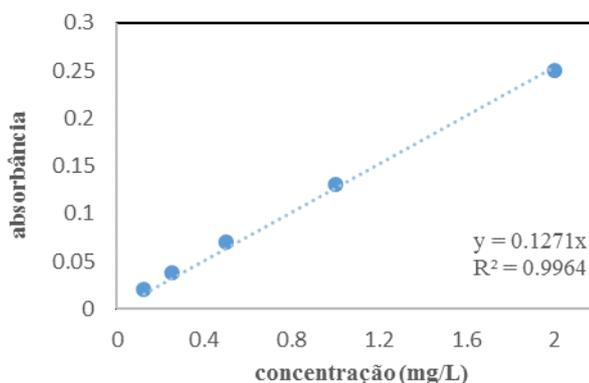


Figura 1. Curva de calibração de Absorbância em 210 nm X concentração de carbamazepina

Caracterização dos carvões ativados em pó

A área superficial BET (Brunauer, Emmet e Teller) é uma análise que fornece a área de adsorção, volume e tamanhos de poro do carvão, através de curvas de adsorção-dessorção de N₂ (gasoso). A Tabela 1 fornece as características dos carvões utilizados nesse estudo.

Tabela 1. Características do carvão ativado em pó Carbomafra e Norit.

Parâmetros de caracterização		CAP Carbomafra	CAP Norit
Área Superficial	Área BET	726,68 m ² /g	958,16 m ² /g
	Área microporo	560,59 m ² /g	722,23 m ² /g
	Área Externa	166,08 m ² /g	235,93 m ² /g
Volume do poro	Volume microporo	0,266 m ² /g	0,347 m ² /g
Tamanho de poro	Tamanho microporo	25, 6 Å	28,06

O CAP Norit, de origem betuminosa, apresenta maior área de adsorção comparada ao Carbomafra de origem vegetal. Essas diferenças apresentadas na análise de caracterização BET, podem ter origem da matéria-prima com a qual é produzido o carvão ou o processo de ativação do mesmo. Eckenfelder (2000) apresenta avaliações de propriedades de quatro tipos de CAP, sendo um de origem vegetal e os demais de origem betuminosa, e é encontrada maior área superficial BET para os carvões betuminosos, com valores em torno de 950-1050m²/g, como o CAP norit, utilizado neste estudo. Enquanto que para o carvão vegetal, cuja matriz foi a lignina, a área encontrada foi na faixa de 600-750 m²/g.

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta para conhecer a textura do carvão, forma das partículas, a uniformidade do material e dentre outras características morfológicas. A Figura 2 apresenta os resultados de MEV para o CAP Carbomafra e Norit. Os resultados demonstraram que o CAP Norit (Figuras 2 a, b) possui partículas finamente divididas que se encontram aglomeradas de maneira uniforme, e possuindo flocos arredondados. Não foi verificada a presença de grandes impurezas, visto que não foram encontradas partículas de tamanhos ou estruturas diferentes. Esta especificação estrutural pode estar relacionada à origem da matéria-prima com que o carvão foi produzido, betuminosa. As partículas do carvão Carbomafra (Figuras c, d), se apresentam na forma de lâminas, e assim, não apresentam uma distribuição de flocos bem aglomerados. Estas características estruturais, podem estar relacionadas com o fato de o carvão ser produzido a partir de matéria-prima vegetal, madeira mais especificamente.

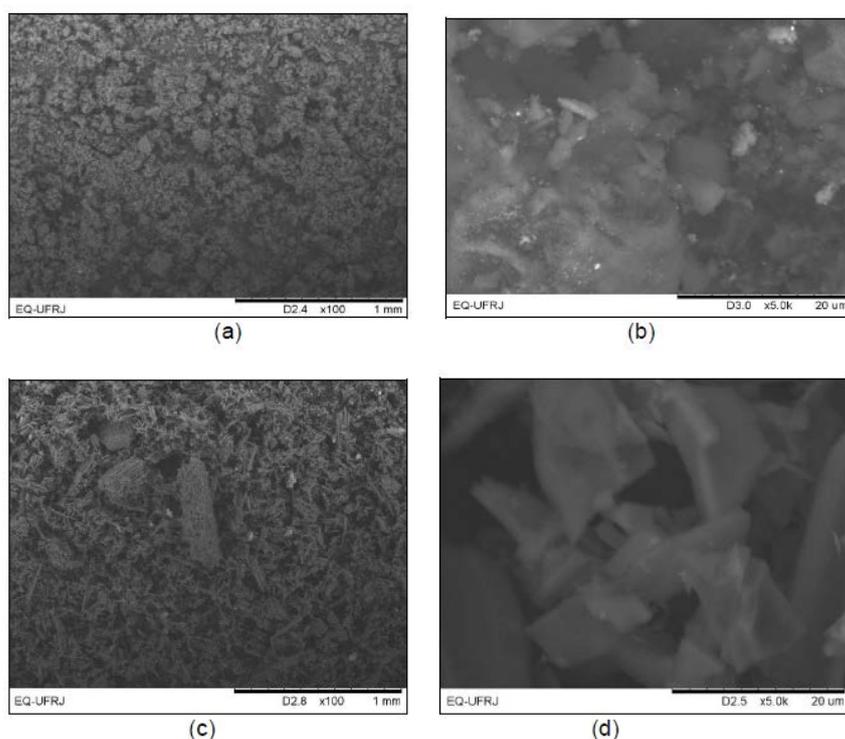


Figura 2. Micrografias das partículas de Carvão Norit (a) aumento de 100 vezes; (b) aumento de 5000 vezes. Carvão Carbomafra (c) aumento de 100 vezes; (d) aumento de 5000 vezes.

Tempo de Equilíbrio

O ensaio cinético baseou-se na avaliação do tempo de equilíbrio de adsorção entre a substância CBZ em contato com os carvões ativados em pó. Foi utilizada a concentração de 2 mg/L de CBZ e 30 mg/L de CAP. A Figura 3 ilustra os resultados obtidos nos ensaios realizados com os dois carvões e o poluente CBZ. O equilíbrio é atingido quando a taxa de adsorção das moléculas na superfície é igual à taxa de dessorção das moléculas a partir da superfície (METCALF e EDDY, 1991).

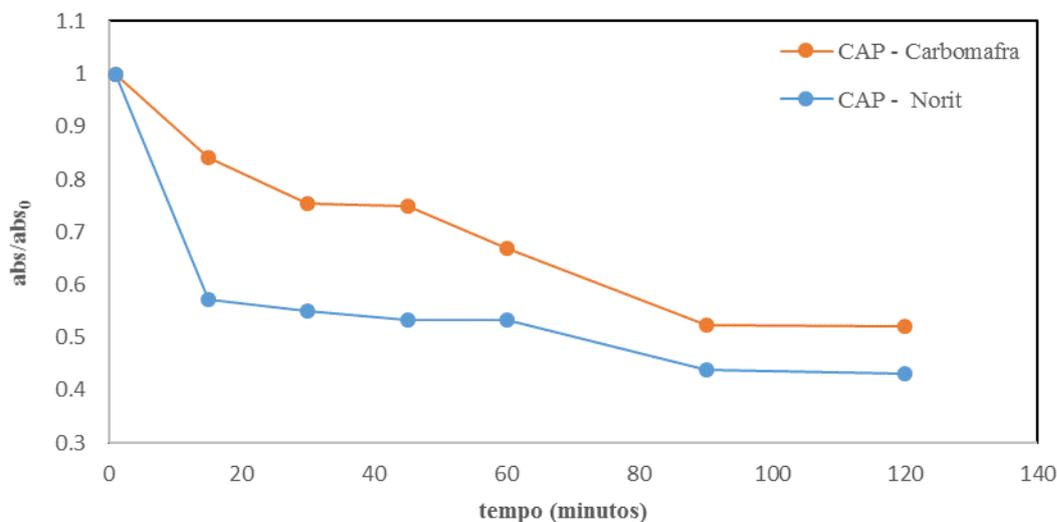


Figura 3. Resultados da cinética de adsorção do poluente CBZ em diferentes tempos com CAP Norit e CAP Carbomafra (concentração de CBZ = 2 mg/L e 30 mg/L de CAP Norit e Carbomafra).

Os resultados mostraram que o tempo de equilíbrio obtido para adsorção de CBZ foi em torno de 120 minutos para os dois carvões ativados em pó, alcançando eficiência de remoção de 58% de CBZ para o CAP Norit e 45% para o CAP Carbomafra. Os resultados para o CAP Norit apresentaram maiores remoções, esta eficiência pode ser evidenciada pelos resultados da caracterização dos CAP, o qual possui maior área superficial disponível para adsorção comparada ao CAP Carbomafra. Mailler (2016) utilizou quatro tipos de CAP de matrizes diferentes para remoção de micropoluentes, o qual um deles foi a carbamazepina. Com uma concentração de 267 ng/L de CBZ e 10 mg/L de CAP Norit -35W[®] de origem vegetal, em um tempo de 45 minutos, foi alcançado uma remoção de 48 %.

Corroborando com os resultados obtidos no ensaio de adsorção, outros trabalhos também utilizaram os mesmos CAP (Carbomafra e Norit). Como por exemplo, Couto (2014) que realizou tratamento de efluente de refinaria de petróleo biotratado, utilizando o CAP Carbomafra e Norit. O carvão Norit com concentração de 150 mg/L apresentou maior eficiência de remoção dos poluentes, alcançando valores de 70% de remoção de DQO (demanda química de oxigênio). O carvão Carbomafra, mesmo em concentração de 300 mg/L não atingiu as mesmas remoções, ficando aquém do desempenho do carvão Norit. Maia (2012) avaliou a introdução de carvão ativado em pó no processo de lodos ativados no tratamento de lixiviados de aterros sanitários do RJ, e utilizou os CAP Norit e Carbomafra. Os resultados demonstraram também uma maior eficiência para o carvão Norit, obtendo 65% de DQO. Sendo assim, maiores remoções foram apresentadas para o CAP Norit, para diferentes tipos de efluentes.

Como explicitados na metodologia, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram utilizados para descrever o comportamento da adsorção. A Tabela 2 resume os parâmetros cinéticos de cada modelo para os dois CAP utilizados. A análise dos coeficientes de correlação R² (CAP Carbomafra 0,9978 e CAP Norit 0,9998) demonstraram que a adsorção de CBZ pelos dois adsorventes é melhor descrita pelo modelo pseudo-segunda ordem. Apesar dos valores de R² serem maiores de 0,9 para os dois carvões no modelo de pseudo-primeira ordem, os valores de q_e experimental dos mesmos se aproximaram aos valores de q_e previsto para o modelo de pseudo-segunda ordem. Consequentemente, os resultados sugerem que a quimissorção pode ser o passo limitante da cinética de adsorção. A sorção química com forças de valência, troca de elétrons entre adsorvente e adsorvente como forças covalentes e troca iônica podem ser os fatores

limitantes da adsorção de pseudo-segunda ordem (Ho, 2006; Ho e McKay, 1999). Os gráficos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem são ilustrados na Figura 4.

Tabela 2. Parâmetros dos modelos cinéticos para os CAP em contato com o poluente CBZ.

CBZ Parâmetros	Modelo Primeira Ordem		Pseudo-segunda ordem	
	NORIT	CARBOMAFRA	NORIT	CARBOMAFRA
Q_e ajustado ($\mu\text{g/g}$)	2,02E+04	3,13E+04	5,00E+04	5,00E+04
Q_e exp.	5,41E+04	5,12E+04	5,41E+04	5,12E+04
K (h^{-1})	6,54E-02	5,96E-02	8,00E+07	2,00E+07
R^2	0,901	0,9749	0,9978	0,9998

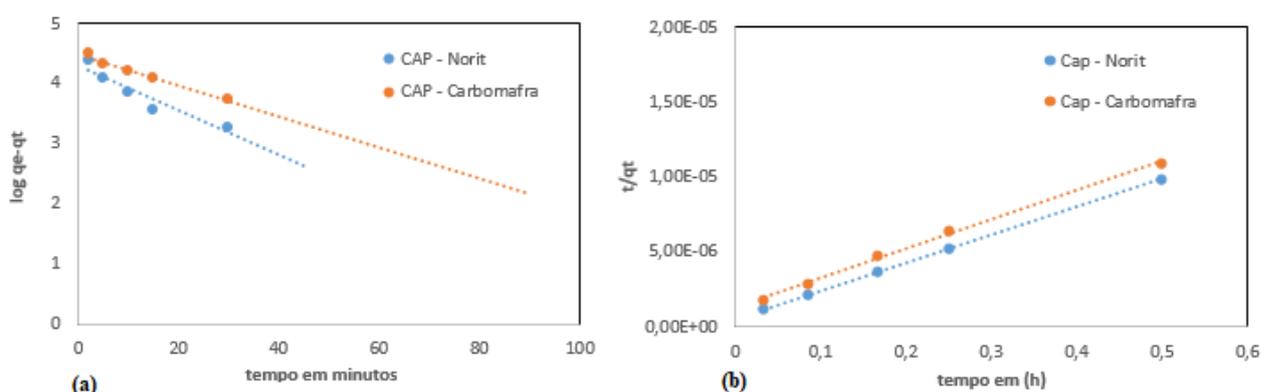


Figura 4. (a) Modelo de pseudo-primeira ordem; (b) modelo de pseudo-segunda ordem.

To et al (2017) estudaram a adsorção de carvão ativado de origem vegetal com três compostos farmacêuticos, atenolol, carbamazepina e acebutolol. Para os ensaios de adsorção foram utilizados um volume 200 mL de solução de CBZ nas concentrações de 0,4; 0,6; 0,8 e 1,1 mmol/L e foi adicionado 0,2 g de carvão com agitação em 250 rpm. O resultado cinético de CBZ se adaptou ao modelo de Ritchie-segunda ordem com R^2 maior que 0,999 em todas as concentrações. Os autores também realizaram ensaios pela técnica de difusão intrapartícula por quimissorção, para confirmar o mecanismo de adsorção quimicamente predominante, o mesmo mecanismo encontrado neste estudo.

Para os ensaios de isotermas, foram realizados somente com o carvão Norit. Esta escolha foi baseada nos resultados de caracterização dos CAP e no ensaio cinético, onde o CAP Norit apresentou resultados mais eficientes de adsorção com a carbamazepina. A Tabela 3 apresenta os parâmetros das isotermas de adsorção nos modelos de Langmuir e Freundlich.

Tabela 3. Resultados dos parâmetros obtidos nos modelos de isoterma

CAP	q_m (exp) $\mu\text{g/mg}$	Langmuir			Freundlich		
		q_{max}	b	R^2	K_f	$1/n$	R^2
Norit	44,5	46,7	0,0434	0,9930	6,2	0,466	0,9969

Unidades: K_f ($\mu\text{g/mg}/(\mu\text{g/L})^n$; $Q_{\text{máx}}$, ($\mu\text{g/g}$)

O modelo de Langmuir considerou que a adsorção ocorreria em superfície homogênea, onde a energia envolvida durante a acumulação em cada sítio seria igual (LANGMUIR,1918). Este modelo proposto não consegue representar o comportamento real do fenômeno de adsorção/dessorção que ocorreu nestes experimentos, pois o modelo tem como princípio que a superfície do adsorvente seja homogênea, e, no

entanto, o CAP Norit possui superfície heterogênea (SNOEYINK, 1990). Entretanto, o modelo de isoterma de Freundlich descreve o fenômeno de adsorção envolvendo aplicações de efluentes industriais devido à maior possibilidade de ajuste ao modelo, sendo assim apresenta bons resultados para adsorventes de superfícies heterogêneas (ECKENFELDER, 1999). O parâmetro K_f indica a capacidade adsortiva para o carvão ativado e o valor de $1/n$ indica a força da ligação, valores de $n < 1$ ou $1/n > 1$ indicam que a adsorção é menos eficiente para a carbamazepina e o CAP Norit (MASSCHELEIN, 1992). Os resultados experimentais de adsorção de CBZ, se ajustaram ao modelo de isoterma proposto por Freundlich. Os valores de remoção de CBZ, variou entre 90% para concentração mínima de 20 mg/L de CAP Norit e 97 % de remoção de CBZ para a concentração máxima de 60 mg/L. A Figura 5 mostra a curva da isoterma ajustada e os valores experimentais.

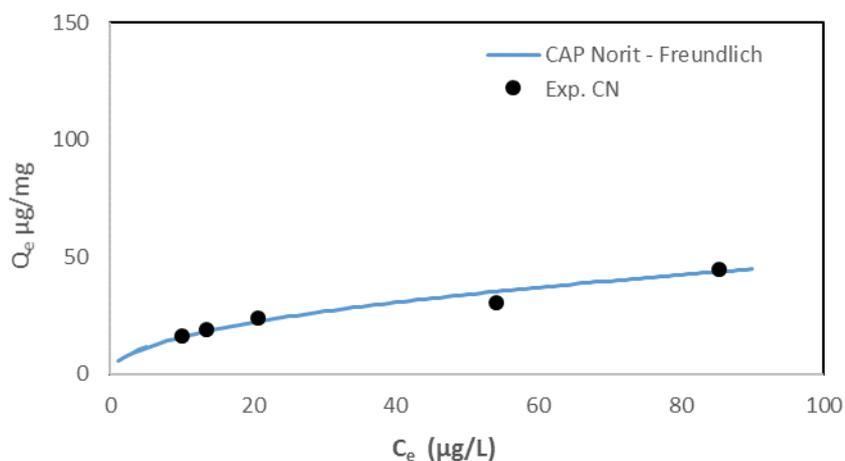


Figura 5. Modelo de isoterma de Freundlich para o CAP Norit e os resultados experimentais de CBZ.

Sekulic et al (2019) investigaram o mecanismo de adsorção utilizando carvão de origem vegetal que foi ativado por ácido fosfórico e seis poluentes emergentes, sulfametoxazol, carbamazepina, cetoprofeno, naproxeno, diclofenaco e ibuprofeno. Todos os poluentes se ajustaram ao modelo de Freundlich, com R^2 maior que 0,99. Os autores encontraram valores de K_f (mg/g)/(mg/L)ⁿ de 5,263; 5,577; 6,676; 6,261; 7,340 e 8,133 respectivamente para cada poluente do estudo. O estudo realizado por Machado (2016) verificou o mecanismo de adsorção entre o poluente bisfenol A (BPA) e carvão ativado granular de origem betuminosa. Os resultados apresentados pelo autor, demonstraram que os valores de BPA se ajustaram também ao modelo de Freundlich, com valor de K_f (mg/g)/(mg/L)ⁿ igual a 19,36 e $1/n$ de 0,26. Contudo, como mencionado anteriormente, o modelo de Freundlich geralmente é o mais adequado para ajustes de resultados de adsorção para efluentes industriais.

Ecotoxicidade

Os ensaios de toxicidade aguda realizados com a bactéria *Aliivibrio fischeri* para a concentração de 2 mg/L de CBZ, não apresentaram efeito tóxico. Porém, os ensaios de toxicidade crônica com o crustáceo *Ceriodaphnia dubia* apresentaram efeito tóxico em concentrações na faixa de varredura de 100 – 3,12 µg/L. A Figura 6 apresenta os resultados de toxicidade crônica para o poluente CBZ.

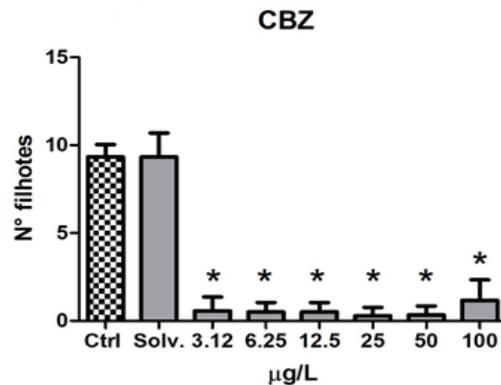


Figura 5. Resultados de toxicidade crônica com o crustáceo *Ceriodaphnia dubia* nas diferentes concentrações (100 – 3,12 µg/L) para o poluente CBZ.

Neste ensaio de toxicidade crônica, todas as concentrações testadas apresentaram efeito tóxico. Sendo assim, não foi possível obter o parâmetro CENO (maior concentração nominal da amostra no início do ensaio que não causa efeito diferente do controle). Apesar que, Martins (2009) realizou teste de toxicidade aguda com os organismos *Ceriodaphnia dubia* e *Aliivibrio fischeri* para carbamazepina na concentração de 10 mg/L e em ambos os ensaios não apresentaram efeito tóxico. Demonstrando que nem sempre quando o ensaio de toxicidade aguda não apresentar efeito tóxico, não quer dizer que a substância não seja tóxica. Como pode-se observar neste estudo, a CBZ apresentou efeito tóxico crônico em baixas concentrações.

CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que o poluente CBZ apresenta toxicidade crônica mesmo em baixas concentrações. Tais concentrações são encontradas no meio ambiente, sendo assim, há a necessidade de remover essa substância das águas residuárias, antes das mesmas serem descartadas nos corpos hídricos. Os resultados da caracterização dos carvões ativados utilizados neste estudo, demonstraram que o carvão Norit de origem betuminosa apresenta maior área superficial e suas partículas são mais aglomeradas e apresenta maior uniformidade em sua morfologia, comparada ao CAP Carbomafra. Sendo assim, o CAP Norit apresenta maior eficiência para a adsorção da carbamazepina. A cinética de adsorção entre a CBZ e os CAP deste estudo, demonstrou que o tempo de equilíbrio de adsorção é alcançado em 120 minutos. Os resultados de adsorção, apresentaram modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os dois CAP e a CBZ e os resultados de isoterma com o CAP Norit, se ajustaram ao modelo de Freundlich. O estudo alcançou com eficiência a remoção de CBZ das soluções aquosas pela técnica de adsorção por carvão ativado em pó e, sendo assim, a remoção da toxicidade crônica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Ministério da Saúde. Brasil. <https://consultas.anvisa.gov.br/#/medicamentos/253510218710045/?substancia=1666>. Visualizada em 01/10/2018.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT 15411-3 – Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de *Aliivibrio fischeri*: Método com utilização de bactérias liofilizadas. 2012.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT - NBR BRASILEIRA ICS ISBN 978-85-07- Número de 13373. 2017. Quinta edição, 20 páginas.
4. ASTM 3860. Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. Designation: D 3860 – 98 (Reapproved 2003).
5. BAGHDADI, M., Ghaffari, E., Aminzadeh, B. Removal of carbamazepine from municipal wastewater effluent using optimally synthesized magnetic activated carbon: Adsorption and sedimentation kinetic studies. Iran, 2016.
6. BAHLMANN, A., Brack, W., Rudolf J. Schneider, R.J, Krauss, M. Carbamazepine and its metabolites in wastewater: Analytical pitfalls and occurrence in Germany and Portugal. Alemanha, 2014.

7. BRAILE, P.M. e CAVALCANTE, J.E.W.A., Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais, CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, 1979.
8. Couto, J. M. S. Estudos de Tratabilidade do Efluente da Indústria Petroquímica com Vistas ao Reúso. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
9. ECKENFELDER, W. W. J. Industrial Water Pollution Control, Third Edition, The McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, 2000.
10. GEBHARDT W., SCHRÖDER H.Fr. Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. J. Chromatogr. n., 1160, p.34-43, 2007.
11. HO, Y.S., MCKAY, G., 1998. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70 (2), 115 - 124.
12. ISO Water Quality – Determination of chronic toxicity of Ceriodaphnia dubia. ISO 20665.2008. Ecotoxicologia aquática — Toxicidade crônica — Método de ensaio com Ceriodaphnia spp (Crustacea, Cladocera).
13. FREUNDLICH, H., 1906. Über die Adsorption in Lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie 57U (1), 385 - 470.
14. KALAVATHY, M. H., KARTHIKEYAN, T., RAJGOPAL, S., MIRANDA, L. R. Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄ – activated rubber wood sawdust. J. Colloid Interface Sci., 292 - 354. 2005.
15. LANGMUIR, J. The adsorption of gases on planes of glass mica and platinum. J. Amer. Chem., v.40, p.136. 1918.
16. MACHADO, C. R. A. Estudo dos Mecanismos Atuantes nos Sistemas de Lodos Ativado Combinados com Carvão Ativado. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
17. MAIA, L. S. Uso de Carvão Ativado em Pó no Tratamento Biológico de Lixiviados de Aterro de Resíduos. 2012. 177 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
18. MAILLER, R., GASPERI, J., COQUET, Y., DEROME, C., BULETÉ, A., VULLIET, E., BRESSY, A., VARRAULT, G., CHEBBO, G., ROCHER, V. Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. França, 2016.
19. MARTINS, A. C. O. Processo Oxidativo Avançado UV/ H₂O₂ na Oxidação da Carbamazepina: Avaliação por Ensaio Respirométricos e Ecotoxicológicos. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Campinas, SP, 2009.
20. MASSCHELEIN, W.J. "Adsorption." In: Unit Processes in Drinking Water Treatment. Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA. 321-363, 1992.
21. METCALF & EDDY, Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse. 3rd edition, McGraw-Hill, USA, 1991.
22. RADHIKA, M.; PALANIVELU, K. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent - Kinetics and isotherm analysis. Journal of Hazardous Materials, B138, 116. 2006.
23. SEKULICA, M. T., BOSKOVICA, B., SLAVKOVICA, A., GARUNOVICA, J., KOLAKOVICA, S., PAPA, S. Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms. Process Safety and Environmental Protection. 125 (2019) 50 – 63.
24. SNOEYINK, V. Adsorption of organic compounds. In: Water Quality and Treatment: A handbook of community Water Supplies. Mc Graw Hill, Nova York, EUA, 781-867. 1990.
25. TO, MING-HO, PEJMAN HADI, CHI-WAI HUI, CAROL SZE KI LIN, GORDON MCKAY. Mechanistic study of atenolol, acebutolol and carbamazepine adsorption on waste biomass derived activated carbon. 2017. Journal of Molecular Liquids. 241 (2017) 386–398.
26. TRIEBSKOR, R., CASPER H., SCHEIL V., SCHWAIGER J. Anal Bioanal Chem. Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibrac acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*). 2007.
27. WANG, S., WANG, J. Carbamazepine degradation by gamma irradiation coupled to biological treatment. China, 2016.