

## **XV SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO NORDESTE**

### **AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR PARACETAMOL, ATRAVÉS DE ENSAIOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM SOLO**

*Ebenézer de França Santos<sup>1</sup>; Manuella Virgínia Salgueiro Gondim<sup>2</sup>; Antônio Celso Dantas Antonino<sup>3</sup>; Valmir Felix de Lima<sup>4</sup>*

#### **RESUMO**

O paracetamol é um contaminante emergente largamente utilizado como analgésico e antipirético, não-esteróide, encontrado em afluentes de estações de tratamento de esgoto e em águas superficiais de diversos países. A cinética de adsorção e as isotermas foram determinadas em solo coletado no Agreste de Pernambuco/Brasil, onde efluentes de estação de tratamento de esgoto são utilizados para fertirrigação. Os ensaios foram realizados em laboratório e a concentração de paracetamol determinada por cromatografia líquida de alta eficiência. A reatividade com o solo foi avaliada através de experimentos de sorção em Batch e modelagem. Os ensaios de cinética de sorção mostraram que o equilíbrio de sorção foi alcançado em 60 h, não sendo considerado, portanto, instantâneo. O paracetamol foi pouco retido no solo, com isoterma de adsorção mais bem representada pelo modelo cinético de segunda ordem, pelos modelos de Freundlich e de Langmuir, que anunciam biodisponibilidade e mobilidade significativas, evidenciando o risco potencial de contaminação de águas subterrâneas.

#### **ABSTRACT**

Paracetamol is an emerging contaminant widely used as an analgesic and antipyretic, non-steroid, found in effluents of sewage treatment plants and in surface waters of several countries. The adsorption kinetics and isotherms were determined in soil collected in the Agreste of Pernambuco / Brazil, where sewage treatment plant effluents are used for fertigation. The tests were performed in the laboratory and the concentration of paracetamol determined by high performance liquid chromatography. The reactivity with the soil was evaluated through Batch sorption experiments and modeling. The sorption kinetics tests showed that the sorption balance was reached in 60 h, and therefore, it was not considered instantaneous. Paracetamol was little retained in the soil, with adsorption isotherm better represented by the second order kinetic model, by the Freundlich and Langmuir models, which announce significant bioavailability and mobility, showing the potential risk of groundwater contamination.

**Palavras-chave:** Contaminantes emergentes, cinética de adsorção, isotermas de adsorção.

1) UFPE. Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Cidade Universitária, Recife/PE. Fone: (81) 98554.2159. E-mail: ebenzerfsantos@gmail.com  
2) UFPE. Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Cidade Universitária, Recife/PE. Fone: (81) 2126.8252. E-mail: manuellavirginia@yahoo.com.br  
3) UFPE. Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Cidade Universitária, Recife/PE. Fone: (81) 2126.8252. E-mail: acdantonino@gmail.com  
4) UFPE. Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Cidade Universitária, Recife/PE. Fone: (81) 2126.8252. E-mail: atrazina@gmail.com

## 1 - INTRODUÇÃO

Dentre os compostos classificados como contaminantes emergentes estão os fármacos de diferentes classes como analgésicos, anti-inflamatórios, drogas psiquiátricas, anti-lipêmicos, antibióticos de uso humano e veterinário e contrastes de raio x, que depois de administrados são transformados em um ou mais metabólitos e excretados através da urina e fezes em uma mistura contendo o fármaco que não foi metabolizado pelo organismo e seus metabólitos.

Muitos produtos farmacêuticos têm sido encontrados em diversos compartimentos ambientais com o auxílio de técnicas analíticas mais sensíveis, capazes de determinar concentrações de até  $\text{ng.L}^{-1}$ . Atualmente, muitos grupos de pesquisas e órgãos ambientais vêm estudando não apenas os níveis de concentração desses compostos no meio, mas a sua origem, destino e seus efeitos adversos, principalmente à biota (RAIMUNDO, 2007).

As formas farmacêuticas para veicular paracetamol atendem pacientes adultos e, especialmente, crianças. Os comprimidos são apresentados nas quantidades de 125, 235, 250, 325, 500 e 750 mg. As soluções ou suspensões orais estão disponíveis nas concentrações de 100, 120 e 200  $\text{mg.mL}^{-1}$ . Por ser largamente utilizado, o paracetamol tem sido encontrado em afluentes de estações de tratamento de esgoto e em menor concentração em águas superficiais de diversos países (KALANT, 1991; KATZUNG, 2003; CRAIG e STITZEL, 2005).

## 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

O soluto estudado foi o paracetamol (com pureza de 99,26%), denominação dada a molécula N-(4-hidroxifenil) etanamida, é um analgésico e antipirético, não-esteróide, cuja molécula, ilustrada na Figura 1, é complexa, contendo vários grupos funcionais: grupo carbonila (C=O) e hidroxila (O-H), uma estrutura aromática (anel benzeno) e uma nitrila (-CN). O grupo Hidroxila (OH) é característico de alcoóis, e a Carbonila (C=O) juntamente com a presença do Nitrogênio (N) classificam o composto como uma Amida, daí a nomenclatura N-(4-hidroxifenil) etanamida.

O paracetamol tem peso molecular de  $151,15 \text{ g.mol}^{-1}$ , coeficiente de partição octanol-água ( $\log K_{ow}$ ) de 0,5 (RAIMUNDO, 2007), e por possuir  $\log K_{ow}$  menor do que 2,5, possui baixo potencial de sorção ao lodo (ROGERS, 1996). É um ácido fraco que possui apenas um grupo ionizável em sua molécula e possui constante de ionização ( $\text{pK}_a$ ) igual a 10,0 (PRADO, 2006).

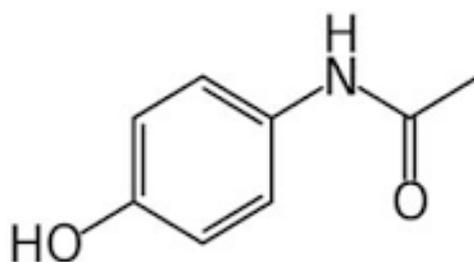


Figura 1 – Estrutura química da molécula N-(4-hidroxifenil) etanamida  
Fonte: Ellis (2002) apud Cruz (2015)

As amostras de solo, classificado como Regossolo (EMBRAPA, 2001), foram extraídas na Fazenda São Francisco, localizada à Rodovia PE 200 (8°17'02.71" S e 36°34'42,00" W), no distrito de Mutuca, Zona Rural do Município de Pesqueira, Agreste de Pernambuco, onde o esgoto doméstico é reutilizado na fértil-irrigação para fins produtivos, coletadas na camada superficial (0,0 a 0,20 m) e na camada de 0,20 a 0,40 m. As amostras indeformadas para determinação da umidade mássica foram extraídas com uso de Coletor de Uhland.

Após a coleta, as amostras foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas em peneira de 2,0 mm, a fim de se separar e descartar eventuais plantas, raízes e pequenas pedras. Em seguida o solo foi homogeneizado e cuidadosamente armazenado à temperatura ambiente.

A massa específica foi determinada pelo método do anel volumétrico, enquanto a análise granulométrica foi realizada através do método do densímetro (EMBRAPA, 2011).

A superfície específica das frações argila foi determinada por meio de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> no solo, para construção de isotermas.

O paracetamol foi quantificado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em um Cromatógrafo Dynamax, modelo SD-200 e um detector UV modelo UV-1 Rainin.

As amostras foram centrifugadas a 7.000 rpm por 10 min. Em seguida foram realizadas as análises quantitativas do sobrenadante, com as seguintes condições cromatográficas: coluna Fenomenex GEMINI C18, com 150 mm de comprimento, 2 mm de diâmetro e 5 µm de espessura do filme de fase estacionária.

A fase móvel foi composta de 10% de água e 89,9% de metanol e 0,1% ácido fórmico. As detecções foram por absorção ultravioleta, com comprimento de onda de 254 nm, numa taxa de fluxo de 1,0 mLmin<sup>-1</sup>. O volume de injeção foi de 20 µL e cada amostra foi analisada em triplicata.

## 2.1 Cinética de Sorção

A cinética de sorção foi realizada a 24 °C, seguindo o protocolo experimental adotado por Gondim (2014), à concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup>. A relação solo:solução foi de 1:10 (5 g de solo para 50 mL de solução de paracetamol).

Os recipientes foram colocados em mesa agitadora a 200 rpm e nos intervalos de tempo de 0 h, 0,17 h, 0,33 h, 0,50 h, 0,67 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 8 h, 10 h, 12 h, 24 h, 36 h, 48 h, 60 h foram coletadas alíquotas de 1,0 ml, que foram centrifugadas a 7000 rpm por 10 minutos. Após a centrifugação, as concentrações de paracetamol foram determinadas por CLAE, nas condições descritas acima.

## 2.2 Isotermas de Sorção

As isotermas de adsorção foram determinadas de acordo com o procedimento experimental descrito por Gondim (2014). Foram misturados 5 g de solo seco com 50 mL de solução de paracetamol (razão solo/solução de 10) em diferentes concentrações. As amostras foram preparadas em triplicatas a concentrações iniciais (C<sub>0</sub>) de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 mg.L<sup>-1</sup>. As amostras foram agitadas a 200 rpm em mesa agitadora, por 60 h e centrifugadas a 7000 rpm por 10 min; o sobrenadante foi filtrado através de um filtro PVDF de 0,45 µm e depois analisado por CLAE, utilizando as mesmas condições da cinética de sorção. Assim, obtiveram-se as concentrações de paracetamol sorvidas ao solo (S), utilizando-se a Equação (1):

$$S = (C_0 - C_e)FD \quad (1)$$

Em que S é a quantidade de paracetamol sorvida pelo solo (mg.kg<sup>-1</sup>); C<sub>0</sub> é a concentração de paracetamol da solução colocada em contato com o solo (mg.L<sup>-1</sup>); C<sub>e</sub> é a concentração de paracetamol na solução após o equilíbrio (mg.L<sup>-1</sup>) e FD é o fator de diluição, considerando-se a relação solução:solo, neste caso, FD = 50:5 = 10.

## 2.3 Modelagem da sorção

A relação entre a concentração de soluto na fase líquida e a fase sólida é denominada isoterma de sorção e pode ser descrita pela Equação 2 em que  $K_D$  é o coeficiente de solução de solo de divisão e  $\eta$  e  $\beta$  são coeficientes empíricos que determinam três diferentes tipos de isoterma de sorção: a isoterma de Freundlich ( $\eta = 0$ ), a isoterma de sorção de Langmuir ( $\beta' = 1$ ) e a isoterma de sorção linear ( $\eta = 0$  e  $\beta = 1$ ).

$$S = \frac{K_D \cdot C_e^{\beta'}}{1 + \eta C_e^{\beta'}} \quad (2)$$

Em que  $S$  é a concentração do soluto adsorvida ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de paracetamol na solução após o equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $K_D$  é o coeficiente de partição solo-solução, igual a 10, neste caso.  $S$  também pode ser determinado usando a Equação 3 (MARTINS, MERMOUD, 1999):

$$S = (C_0 - C_e)FD \quad (3)$$

Em que  $C_0$  a concentração inicial de paracetamol na solução após o equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

O processo de cinética de sorção pode ser representado matematicamente usando o modelo de primeira ordem apresentado na Equação 4 (YANEVA E KOUMANOVA, 2006):

$$\frac{dS_t}{dt} = k_1(S_{e1} - S_t) \quad (4)$$

Em que,  $S_{e1}$  e  $S_t$  são a capacidade de sorção ( $\text{M.M}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente, e  $k_1$  é a constante de taxa de sorção de primeira ordem ( $\text{T}^{-1}$ ). Após a integração e aplicação das condições de contorno  $t = 0$  a  $t = t$  e  $S_t = 0$  a  $S_t = S_t$ , a Equação 4 pode ser escrita como:

$$\ln(S_{e1} - S_t) = \ln S_{e1} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (5)$$

Para obter as constantes de taxa de sorção,  $\ln(S_{e1} - S_t)$  foi elaborado o gráfico da sorção de paracetamol pelo  $t$ , sendo  $k_1$  a inclinação da curva linear obtida. Se a taxa de sorção segue um

mecanismo de segunda ordem, a cinética de sorção é expressa como (YANEVA E KOUMANOVA, 2006):

$$\frac{dS_t}{dt} = k_s(S_{e2} - S_t)^2 \quad (6)$$

Em que,  $S_{e2}$  e  $S_t$  são a capacidade de sorção ( $M.M^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente, e  $k_2$  é a constante de taxa de sorção de segunda ordem ( $M.M^{-1}.T^{-1}$ ). Após a integração e aplicação das condições de contorno  $t = 0$  a  $t = t$  e  $S_t = 0$  a  $S_t = S_t$ , Equação (6) é escrita na forma da Equação 7:

$$\frac{1}{S_{e2}-S_t} = \frac{1}{S_{e2}} + k_2 t \quad (7)$$

Podendo ser reescrita de forma linear, através da Equação 8:

$$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{k_s} + \frac{1}{S_{e2}} t, \text{ com } k_s = k_2 S_{e2}^2 \quad (8)$$

Em que,  $k_s$  pode ser considerado como a taxa de sorção inicial  $t \rightarrow 0$  (YANEVA E KOUMANOVA, 2006).

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da análise granulométrica do solo, de acordo com a classificação utilizada pelo *United States Department of Agriculture* (USDA), adotada pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS).

Tabela 1 – Caracterização granulométrica do solo estudado

Camadas (m)	Argila (%)	Silte (%)	Areia Fina (%)	Areia Média (%)	Areia Grossa (%)	Classificação
0,00 – 0,20	10,4	11,2	12,3	13,7	52,4	Franco Arenoso
0,20 – 0,40	12,5	13,8	14,7	15,2	43,8	Franco Arenoso

Na Tabela 2 são apresentados os resultados da caracterização química do solo, em que foram quantificados os valores do potencial hidrogeniônico (pH), do carbono oxidável e da matéria

orgânica das duas camadas do solo, observando-se pela diferença entre o pH em KCl e em água, que a carga líquida nas duas camadas foi negativa. Isto é condizente com os resultados granulométricos do solo Franco Arenoso, apresentados na Tabela 1.

Tabela 2 – Caracterização química do solo estudado

Camadas (m)	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (KCl)	CO (g kg <sup>-1</sup> )	MO (g kg <sup>-1</sup> )	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
0,00 – 0,20	7,24	6,75	10,19	17,57	4,33
0,20 – 0,40	8,01	7,28	8,59	14,81	4,49

### 3.3 Adsorção do paracetamol

As cinéticas de adsorção do paracetamol (Figura 2) se apresentaram idênticas nas duas camadas do solo, sugerindo o envolvimento de mecanismos de adsorção semelhantes. Os resultados mostraram que, no equilíbrio, a camada 0,00 – 0,20 m sorve um pouco mais de paracetamol ( $S_{e2}$  igual a 69,93 mgkg<sup>-1</sup>) em relação a camada 0,20 – 0,40 m ( $S_{e2}$  igual a 55,25 mg kg<sup>-1</sup>), constatando-se que o equilíbrio de adsorção do paracetamol foi alcançado em 60 h, não sendo considerado, portanto, instantâneo.

Os parâmetros correspondentes são apresentados na Tabela 3. Os dados se ajustaram melhor ao modelo de segunda ordem, apresentando maiores valores de R<sup>2</sup>, quando comparado ao modelo de primeira ordem.

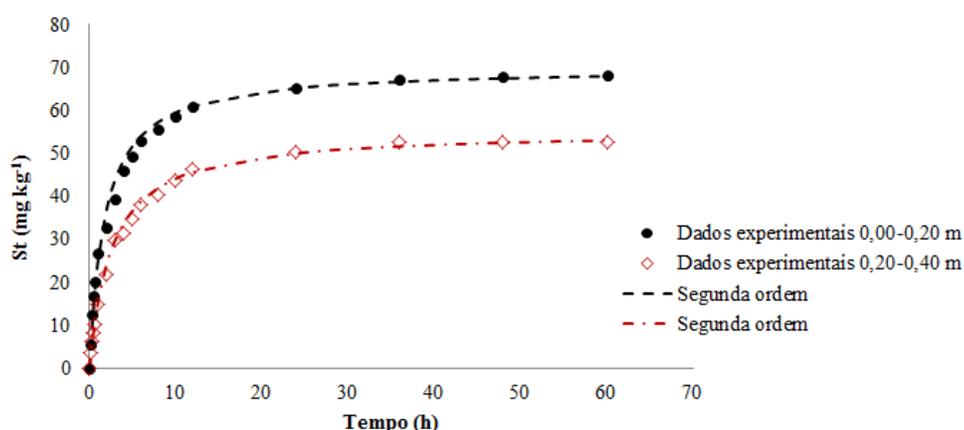


Figura 2 - Cinética de sorção do Paracetamol nas camadas 0-20 cm e 20-40 cm

Observando-se os dados da Tabela 3, constata-se que resultados satisfatórios foram obtidos com a aplicação dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem, em que os coeficientes de determinação foram maiores no modelo de segunda ordem.

Tabela 3 – Valores das capacidades de sorção do PCM em equilíbrio,  $S_{e1}$  e  $S_{e2}$ ; das taxas constantes de sorção,  $k_1$  e  $k_2$ ; e dos coeficientes de determinação,  $R^2$ , para os dois modelos e ambas camadas.

Camadas	Capacidade de sorção	Taxa de sorção	Coefficiente de determinação
<b>Cinética de primeira ordem: <math>\frac{dS_t}{dt} = k_1(S_{e1} - S_t)</math></b>			
	$S_{e1}$ ( $\text{mgkg}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$R^2$
0,00-0,20 m	45,03	0,13	0,961
0,20-0,40 m	45,96	0,17	0,933
<b>Cinética de segunda ordem: <math>k_s = k_2 S_{e2}^2</math></b>			
	$S_{e2}$ ( $\text{mgkg}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{kg mg}^{-1}\text{h}^{-1}$ )	$R^2$
0,00-0,20 m	69,93	0,008	0,999
0,20-0,40 m	55,25	0,007	0,998

As isotermas de adsorção do paracetamol segundo o modelo linear para as duas camadas podem ser observadas na Figura 3, enquanto as isotermas segundo os modelos de Freundlich e Langmuir podem ser observadas nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

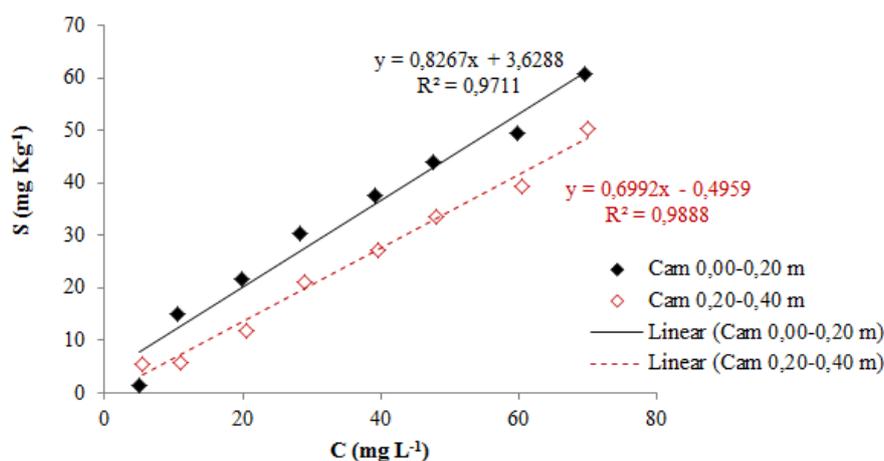


Figura 3 – Isotermas de adsorção do paracetamol segundo modelo linear

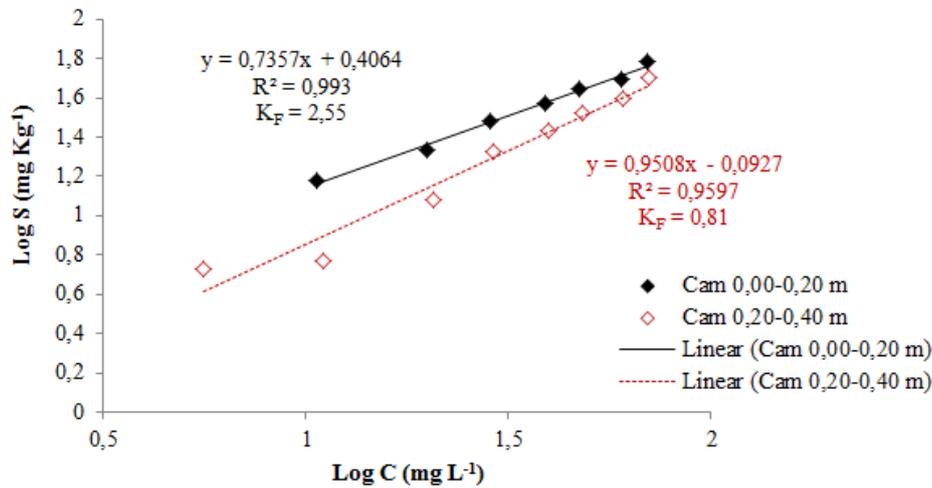


Figura 4 – Isotermas de adsorção do paracetamol segundo modelo Freundlich

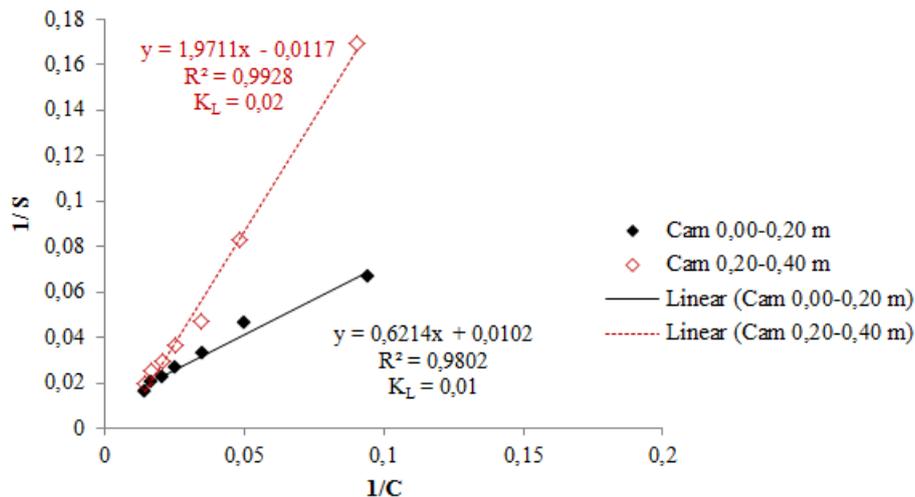


Figura 5 – Isotermas de adsorção do paracetamol segundo modelo Langmuir

O modelo de Freundlich apresentou o maior coeficiente de determinação para a camada 0,00-0,20 m, com valor de  $K_F$  de 3,04, enquanto para camada 0,20-0,40 m o modelo de Langmuir apresentou o maior coeficiente de determinação, através do qual se constatou o  $K_L$  de 0,01, demonstrando desta forma baixa capacidade de adsorção pelo solo.

#### 4 - CONCLUSÃO

Os ensaios de cinética de adsorção mostraram que o equilíbrio de adsorção do paracetamol foi alcançado em 60 horas, não sendo considerados, portanto, instantâneo. O paracetamol foi pouco retido no solo, com isotermas de adsorção não instantâneas, melhor representadas pelo modelo

cinético de segunda ordem, bem representadas pelos modelos de Freundlich e de Langmuir, que anunciam biodisponibilidade significativa e mobilidade deste fármaco, evidenciando o risco potencial de contaminação da água subterrânea e dos organismos presentes nesta matriz ambiental.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CRAIG, Charles R; STITZEL, Robert E (Ed.). Farmacologia moderna. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2005.

CRUZ, P.C.F. Aplicação de um novo reator de fluxo oscilatório no controle da qualidade e tamanho dos cristais de Paracetamol. Tese de Mestrado. Universidade do Porto, 2015.

EMBRAPA. *Manual de métodos de análise de solo*. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2. ed. Rio de Janeiro, 2011.

EMBRAPA. Mapa Exploratório – Reconhecimento de solos do município de Pesqueira, PE. Embrapa Solos, UEP. Recife, 2001.

GONDIM, M.V.S. Estudo das transferências e transformações do antibiótico sulfametoxazol em solos no context tropical e temperado. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2014.

KALANT, Harold; ROSCHLAU, Walter H. E. Princípios de farmacologia médica. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991.

KATZUNG, Bertram G. Farmacologia básica & clínica. 8. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2003.

MARTINS, J. M. F.; MERMOUD, A.; Sorption and degradation of four nitroaromatic herbicides in mono and multi-solute saturated/unsaturated soil batch systems, *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 33, p. 187-210, 1999.

PRADO, M.A.F. Verificação da influência do pH e do pK<sub>a</sub> na ionização de fármacos. Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

RAIMUNDO, C.C.M. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais na bacia do rio Atibaia. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2007.

ROGERS, H.R. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Science of the Total Environment*, (1996) v. 185, n. 1-3, p. 3-26.

YANEVA, Z., AND B. KOUMANOVA. Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 293:303–311, 2006.