



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Estudo do processo de adsorção de amoxicilina utilizando carvão ativado como sólido sorvente

*Autor: Eveline Padilha Thurow*

*Orientador: Liliana Amaral Féris*

*Coorientador: Nathalia K. Haro*

Porto Alegre, dezembro de 2015

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Fármacos	2
2.2 Legislação	2
2.3 Fármacos no meio ambiente	3
2.4 Antibióticos	4
2.5 Técnicas de remoção de amoxicilina dos efluentes	6
2.6 Sorção	7
2.7 Materiais sorventes	8
2.7.1 Carvão ativado	9
2.8 Isotermas de sorção	9
2.8.1 Isoterma de Langmuir	10
2.8.2 Isoterma de Freundlich	10
3 Materiais e Métodos	12
3.1 Especificações dos reagentes e dos sorventes	12
3.2 Especificações dos equipamentos	12
3.3 Solução sintética de amoxicilina	12
3.4 Ensaio de sorção	12
3.4.1 Isotermas de sorção	13
3.4.2 Determinação da concentração de amoxicilina	14
4 Resultados e Discussão	15
4.1 Determinação do pH	15
4.2 Estudo do tempo de residência	16
4.3 Estudo da variação da concentração de sólido adsorvente	16
4.4 Isotermas de adsorção	17
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	20
6 Referências	21

## **Agradecimentos**

Desejo expressar o meu agradecimento a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço aos meus pais, que lutaram bravamente para este sonho se tornar realidade, por todo o amor e carinho, mas principalmente pela força e pelos conselhos sábios que permitiram ultrapassar os momentos mais difíceis.

Ao meu irmão pelas conversas incansáveis da madrugada e por ser o meu despertador mais seguro.

Ao Mauro, meu marido, que sempre esteve presente nos momentos bons e difíceis prestando apoio incondicional para realização dos meus sonhos.

À professora Liliana Amaral Féris gostaria de expressar toda a minha gratidão pela orientação neste trabalho, pelo incentivo constante e principalmente pela amizade e carinho não apenas neste trabalho, como por todo o período da graduação.

À minha co-orientadora Nathalia K. Haro por toda paciência e apoio incondicional em todos os momentos.

Aos colegas do LASOP pelas contribuições técnicas, companheirismo e ambiente de trabalho.

Às minhas amigas Ana Emília Poersch, Dafne Barbosa e Bruna de por tornarem meus dias mais fáceis.

A todos que de algum modo me ajudaram na concretização deste trabalho, deixo o meu carinho e agradecimento.

## Resumo

A presença de produtos farmacêuticos no meio ambiente é preocupante, tanto do ponto de vista ambiental quanto da saúde pública, pois estes compostos apresentam persistência química e podem aumentar a resistência microbiana. Dentre os fármacos, a amoxicilina recebe grande destaque, pois, além de amplamente consumida, sua presença nos corpos hídricos pode promover o desenvolvimento de bactérias patogênicas resistentes, alterando a estrutura da comunidade microbiana na natureza. A remoção ou minimização de poluentes orgânicos e inorgânicos, através de adsorção com carvão ativado, vem sendo estudada e tem se mostrado uma boa alternativa de tratamento, apresentando elevadas eficiências de remoção. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de amoxicilina de soluções aquosas através do processo de adsorção utilizando como sólido sorvente o carvão ativado comercial granular. Foram realizados experimentos de adsorção em batelada com o objetivo de encontrar as condições mais adequadas de operação, considerando os parâmetros de pH, tempo de residência e concentração do sólido sorvente. Ainda, isotermas de equilíbrio para este sistema foram construídas. Neste estudo foram avaliados os modelos matemáticos das isotermas de equilíbrio de Langmuir e Freundlich. Os melhores resultados encontrados nos ensaios de sorção foram pH 6, tempo de residência de 90 minutos e concentração de sólido adsorvente de  $10 \text{ g.L}^{-1}$  onde foi possível atingir uma remoção de 89,0%. O modelo de isoterma de sorção que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir onde os valores obtidos para as variáveis  $q_{m\acute{a}x}$ ,  $K_L$  e  $R^2$  foram  $11,57 \text{ mg.g}^{-1}$ ,  $0,054 \text{ L.mg}^{-1}$  e 0,97, respectivamente. Os resultados obtidos indicam que o processo proposto apresenta grande potencial para remoção deste importante contaminante.

## Lista de Figuras

<b>FIGURA 2.1.</b> ROTA DE ENTRADA DOS ANTIBIÓTICOS NO AMBIENTE. FONTE: (SILVA, 2009) .....	5
<b>FIGURA 3.1.</b> ETAPAS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	13
<b>FIGURA 4.1.</b> EFEITO DA VARIAÇÃO DO PH DA SOLUÇÃO PARA REMOÇÃO DE AMOXICILINA POR SORÇÃO UTILIZANDO 1,0 G DE CARVÃO ATIVADO. ....	15
<b>FIGURA 4.2.</b> EFEITO DA VARIAÇÃO DO TEMPO DE AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA REMOÇÃO DE AMOXICILINA POR SORÇÃO UTILIZANDO 1,0 G DE CARVÃO ATIVADO.....	16
<b>FIGURA 4.3.</b> EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDO SORVENTE NA REMOÇÃO DA AMOXICILINA. ....	17
<b>FIGURA 4.4.</b> COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES PREDITOS PELOS MODELOS MATEMÁTICOS E OS DADOS EXPERIMENTAIS. ....	18

## Lista de Tabelas

<b>TABELA 2.1.</b> PROPRIEDADES DA AMOXICILINA. FONTE: (PUBCHEM, 2010) .....	5
<b>TABELA 3.1.</b> PARÂMETROS UTILIZADOS NOS ENSAIOS DE SORÇÃO PARA CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS .....	13
<b>TABELA 4.1.</b> PARÂMETROS DAS ISOTERMAS OBTIDOS COM OS DADOS EXPERIMENTAIS, 25 °C.....	18

## Lista de Símbolos

$q_e$  - Quantidade sorvida no equilíbrio

$q_{máx}$  - Constante de capacidade máxima de sorção

$K_L$  - Constante de energia de sorção

$C_e$  - Concentração do íon em equilíbrio

$K_F$  - Capacidade de sorção

$n$  - Parâmetro empírico de Freundlich

$C_i$  - Concentração inicial de sorvato

$V$  - Volume da solução

$M_s$  - Massa de sorvente

$q_{e,exp}$  - Quantidade sorvida no equilíbrio obtida com dados experimentais

$q_{e,cal}$  - Quantidade sorvida no equilíbrio obtida com o modelo matemático

$\overline{q_{e,exp}}$  - Quantidade média sorvida no equilíbrio obtida com dados experimentais

$A$  - Absorbância

$C$  - Concentração de amoxicilina em solução

$R^2$  - Coeficiente de determinação

$S$  - Desvio padrão

$N$  - Número de pontos experimentais

### **Lista de Abreviaturas e Siglas**

UV – Ultravioleta

ETE – Estação de tratamento de efluentes

ETA – Estação de tratamento de águas

ETAR – Estação de tratamento de águas residuais

## 1 Introdução

Desde a década de 50 existem relatos da presença de fármacos no meio ambiente. Com a evolução tecnológica a partir dos anos 90 o número de estudos e publicações sobre o assunto apresentou um aumento significativo (SILVA J. , 2009). O aumento da utilização de produtos farmacêuticos e a sua liberação contínua no meio ambiente, associados à falta de tecnologias eficientes de tratamento de esgoto, é um grande desafio para os pesquisadores.

A presença dos produtos farmacêuticos é preocupante, tanto do ponto de vista ambiental quanto de saúde pública, pois estes compostos apresentam persistência química, aumentam a resistência microbiana, e efeitos sinérgicos, que levam às implicações toxicológicas. O lançamento constante desses produtos nos efluentes, mesmo que em baixas concentrações, pode causar efeitos nocivos à vida aquática, afetando diretamente na saúde humana e animal (ONESIOS *et al.*, 2009). Ainda, pode colocar em perigo a reutilização de águas residuais tratadas, uma opção potencial para alcançar uma gestão sustentável da água (BEHERA *et al.*, 2011). Dentre os fármacos mais utilizados estão os antibióticos. A presença destes antibióticos nos efluentes pode promover o desenvolvimento de bactérias patogênicas resistentes, alterando a estrutura da comunidade microbiana na natureza, e afetando as bactérias suscetíveis. Assim a ingestão de fármacos, através de alimentos ou águas contaminadas pode levar a bioacumulação e a biomagnificação, especialmente em direção às espécies no topo da cadeia alimentar.

Atualmente são utilizadas várias técnicas para o tratamento de águas contaminadas com produtos farmacêuticos, por exemplo, a ozonização, irradiação ultravioleta (UV), cloração, nanofiltração e osmose reversa, porém estes processos apresentam alto custo e as técnicas oxidativas avançadas podem formar outros compostos tão tóxicos quanto os compostos originais (DING *et al.*, 2012) .

Devido às desvantagens das técnicas citadas anteriormente a remoção ou minimização de poluentes orgânicos e inorgânicos, através do processo de adsorção com carvão ativado vem sendo estudada com ênfase. A adsorção pode ser utilizada tanto para processos em batelada como contínuos na remoção de compostos químicos persistentes, pode ser aplicada em concentrações mais baixas, é de fácil operação e o material adsorvente pode ser regenerado tornando menor o investimento quando comparada as outras técnicas utilizadas (SILVA, 2015).

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de amoxicilina de soluções aquosas através de experimentos de adsorção em escala laboratorial utilizando carvão ativado comercial como sólido sorvente. Nos ensaios serão avaliados os efeitos da variação do pH da solução, o tempo de contato e a variação da concentração de sólido adsorvente na remoção do fármaco utilizado. Ainda, busca-se avaliar o modelo de isoterma que melhor se ajusta aos dados experimentais.

## 2 Revisão Bibliográfica

Os fármacos são essenciais para a saúde humana e animal, assim como para prevenção de doenças e manutenção da produtividade dos recursos humanos e animais. Entretanto, seu alto consumo associado ao descarte incorreto e aos tratamentos de águas e efluentes ineficientes podem trazer grandes prejuízos ao meio ambiente. Neste capítulo serão abordadas as problemáticas dos fármacos no meio ambiente e algumas técnicas utilizadas para remoção dos mesmos.

### 2.1 Fármacos

Fármacos são substâncias biologicamente ativas, desenvolvidas para prevenção, diagnóstico e tratamento da saúde humana e animal. Esses compostos apresentam alto potencial de acumulação no meio ambiente devido a sua baixa taxa de degradação, podendo causar danos ao meio ambiente (BRASCHIA, 2010).

Devido ao aumento da expectativa de vida, e ao desenvolvimento tecnológico de produção de medicamentos, o uso de produtos farmacêuticos aumentou a partir do século XX, e continua crescendo. Segundo KÜMMERER (2008), o consumo anual per capita estimado foi de 15 gramas podendo chegar a 150 gramas por pessoa em países industrializados. O Brasil ocupa a 4ª posição no mercado mundial de consumo de medicamentos superado apenas pelos Estados Unidos, China e Japão (DIAS *et al.*, 2006).

O crescimento médio do setor farmacêutico mundial, até 2016, deverá apresentar um crescimento de 4% ao ano e no Brasil, este aumento deverá ser de 10% ao ano. Neste mesmo período na Europa estima-se que os gastos com medicamentos aumentem cerca de 1-2% ao ano (IMSHEALTH, 2012). Segundo o IBOPE (2013) no ano de 2013 o mercado farmacêutico nacional foi estimado em 35 bilhões de dólares e o mercado mundial em 1 trilhão de dólares.

### 2.2 Legislação

Os fármacos fazem parte de um grupo de poluentes chamados emergentes. Esses contaminantes são um conjunto de produtos químicos, sem regulamentação, que continuamente são lançados no meio ambiente através de atividades antropogênicas. Seus efeitos sobre o meio ambiente e a saúde não são totalmente conhecidos (TERNES *et al.*, 2003; REEMTSMA *et al.*, 2008). A grande preocupação é de que sua liberação descontrolada possa causar o surgimento de bactérias resistentes (ANDERSSON; HUGHES, 2012) além de bioacumulação na cadeia alimentar (SECONDES *et al.*, 2014).

A Agência de Regulamentação de Drogas e Alimentos do EUA (FDA - U. S. Food and Drug Administration) exige ensaios ecológicos e avaliação de fármacos quando a concentração ambiental for superior a  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (BOLONG *et al.*, 2009). Já na Europa, a Agência Europeia de Medicamentos (EMA) exige a realização do teste padrão de toxicidade aguda apenas quando o valor limite de segurança de 10 ng/L for excedido (GINEBREDA *et al.*, 2009).

No Brasil ainda não existe regulamentação para limites máximos de disposição para produtos farmacêuticos presentes em águas para consumo e em efluentes tanto industriais como domésticos (SILVA, 2015). Porém existem resoluções de órgãos como o CONAMA e a ANVISA que auxiliam o descarte correto desses contaminantes. A Resolução

CONAMA 357, de 17 de março de 2005, modificada pela Resolução 430 de 13 de maio de 2011 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, além de estabelecer as condições e padrões de lançamento dos efluentes. Já Resolução CONAMA nº. 358, de 29 de abril de 2005, dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e suas providências.

As instituições prestadoras de serviços de saúde são obrigadas a elaborar documentos de acordo com a RDC nº 306/2004 e a Resolução CONAMA nº 358/2005. Estes documentos devem abordar os procedimentos de gerenciamento, planejados e implementados a partir de bases científicas e técnicas, normativas e legais. O objetivo desse documento é minimizar a produção de resíduos e proporcionar, aos resíduos gerados, um encaminhamento seguro, de forma eficiente, visando a proteção dos trabalhadores e a preservação da saúde pública, dos recursos naturais e do meio ambiente (RDC ANVISA nº 306, 2004).

Existem também algumas leis que indiretamente auxiliam no controle dos efluentes e deposição de rejeitos sólidos, são elas: Lei nº. 11.445, de 05 de janeiro de 2007, que estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico e a Lei nº. 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a política nacional de resíduos sólidos. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária, no intuito de evitar o uso indiscriminado de antibióticos, elaborou a resolução RDC 44 de 26/10/2010, na qual restringe a venda de antibióticos sem receita médica, segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) mais de 50% das prescrições de antibióticos no mundo são inadequadas.

### **2.3 Fármacos no meio ambiente**

O grande problema com os efluentes contendo produtos farmacêuticos é o fato de que suas características e volumes são variáveis. Seus compostos apresentam baixa biodegradabilidade, podem inibir a atividade de sistemas com lodos ativados devido à presença de compostos biologicamente ativos e tóxicos, são persistentes e bioacumuláveis podendo causar grandes danos ao meio ambiente uma vez que podem levar ao aumento da resistência microbiana de patógenos (VASCONCELOS, 2011).

A entrada de fármacos na rede de esgoto é contínua, pois além do uso em tratamentos de doenças e profilaxia, tanto em medicina humana quanto em veterinária, os antibióticos também são utilizados como promotores de crescimento nas atividades agropecuárias (SITU, ELLIOTT, 2005; KÜMMERER, 2009). Um exemplo é a utilização de antibióticos como promotores de crescimento na piscicultura que podem causar contaminação direta ao meio ambiente (HALLING-SORENSEN *et al.*, 1998).

Os fármacos administrados aos humanos são introduzidos no meio ambiente através da excreção de produtos não metabolizados em conjunto com metabólitos ativos por meio das fezes e da urina. Quando dispersos nos solos, estes compostos podem sofrer lixiviação ou percolação, contaminando águas profundas e os solos (DÍAZ-CRUZ *et al.*, 2003; KEMPER, 2008; FARRÉ *et al.*, 2008). Nas atividades agropecuárias as excreções dos animais (estrupe) e as lamas formadas nas estações de tratamento de águas e efluentes podem ser utilizadas como fertilizantes para adubação do solo e, devido a isso, podem sofrer lixiviação causando a propagação da contaminação (DÍAZ-CRUZ *et al.*, 2003).

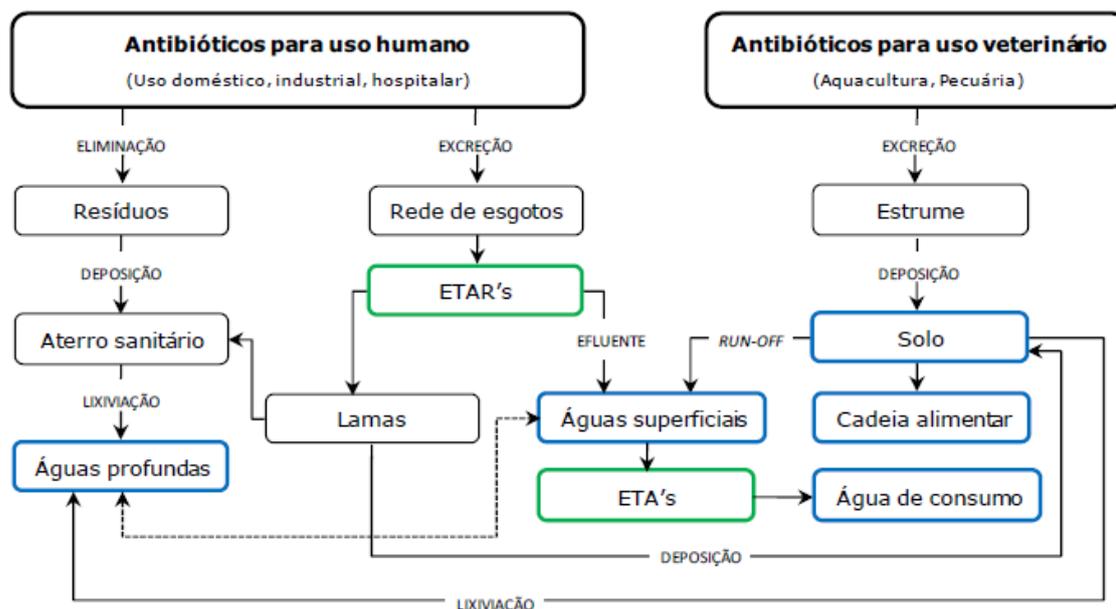
Os tratamentos de efluentes convencionais não são capazes de remover com eficiência as substâncias farmacológicas. De acordo com Xu *et al.* (2007) a maioria dessas estações de tratamento não foram projetadas para remover micropoluentes altamente polares como é o caso dos antibióticos sendo assim, esses contaminantes podem alcançar as águas superficiais e subterrâneas e até mesmo o solo. Segundo Stumpf *et al.* (1999) a presença de produtos farmacêuticos residuais em águas superficiais pode ser um indicativo de contaminação do esgoto das estações de tratamento de efluentes (ETEs), visto que, sua presença é frequente em análises de efluentes das ETEs e em águas naturais em concentrações na faixa de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e  $\text{ng.L}^{-1}$ . Mundialmente muitas drogas estão sendo investigadas devido a sua recorrência em esgotos domésticos, águas superficiais e solos, tais como os antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, hormônios, anestésicos, antilipêmicos, meios de contraste de raios-X, entre outros (LONGHIN, 2008).

## 2.4 Antibióticos

Os antibióticos são fármacos com atividade microbiana, que podem ser naturais, semi-sintéticos e sintéticos (GENNARO, 2000). Eles são utilizados com objetivo de promover a saúde humana e animal, assim como auxiliar o crescimento e a prevenção de doenças na criação de animais e plantas.

Os antibióticos têm sido detectados em águas superficiais, águas de consumo e lençóis freáticos. A presença de antibióticos no meio ambiente é proveniente da excreção metabólica após sua utilização na medicina humana e veterinária e da disposição incorreta de produtos e de efluentes industriais e hospitalares. HOMEM (2011) relata em seu estudo que os antibióticos normalmente são detectados em níveis mais elevados nos efluentes hospitalares, industriais e nos efluentes de estações de tratamento de águas (ETA's), devido ao fato de que a remoção destes compostos não é eficaz com a utilização dos tratamentos convencionais.

Na Figura 2.1 é possível verificar a rota de entrada destes compostos no meio ambiente. Na maioria das vezes, os antibióticos não são completamente metabolizados, sendo que em torno de 30 a 90% são excretados sem alteração metabólica (PUTRA *et al.*, 2009). Dentre os fármacos, os antibióticos são as substâncias mais consumidas (KÜMMERER, 2001). Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), 40% dos remédios consumidos atualmente no Brasil são antibióticos.



**Figura 2.1.** Rota de entrada dos antibióticos no ambiente. Fonte: (SILVA, 2009)

Antibióticos também foram detectados em sedimentos provenientes de rios afetados pelas práticas agrícolas em concentrações superiores a  $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Essa contaminação pode ter ocorrido, segundo KÜMMERER (2009), por escoamento (lixiviação) dos contaminantes através dos solos. Nos solos analisados, mesmo depois de meses da aplicação, no estrume e/ou lamas de estações de tratamento de águas residuais (ETAR), foram encontrados resíduos de antibióticos (JACOBSEN *et al.*, 2004).

A amoxicilina é um dos antibióticos mais utilizados na medicina humana e veterinária devido a sua alta eficiência associada ao baixo custo e aos baixos efeitos colaterais. É uma penicilina semi-sintética com a presença do anel  $\beta$ -lactâmico, que atua destruindo a parede celular bacteriana, inibindo assim sua ação. Possui a estrutura básica formada pelo anel  $\beta$ -lactâmico ligado ao anel tiazolidinico (VASCONCELOS, 2011), sua estrutura e suas propriedades são apresentadas na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1.** Propriedades da amoxicilina. Fonte: (PUBCHEM, 2010)

Fórmula Química	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$
Massa Molar	$365.40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Número da CAS	26787-78-0

Devido a sua grande disseminação em meios aquáticos, a amoxicilina foi o composto escolhido para ser estudado neste trabalho. Seu descarte indevido pode causar

resistência microbiana de organismos patógenos (tornando os medicamentos existentes ineficientes), apresentar toxicidade aos seres vivos (visto que técnicas usuais de tratamento de água e efluentes não são suficientes), além de causar impactos ambientais significativos, pois sua presença nos efluentes pode comprometer a gestão e a reutilização de águas tratadas.

## 2.5 Técnicas de remoção de amoxicilina dos efluentes

A grande dificuldade encontrada no tratamento de efluentes contendo fármacos, mais precisamente de antibióticos, é que eles possuem estruturas e propriedades variadas, assim como as matrizes aquáticas em que estão contidos o que dificulta a sua remoção (SILVA,2009).

Os processos convencionais de tratamento não são capazes de promover uma remoção eficiente da amoxicilina, visto que concentrações significativas desse fármaco são observadas na saída das ETE's. No entanto existem diversas metodologias físicas ou químicas que podem ser utilizadas para a remoção desses compostos orgânicos, como os métodos destrutivos de oxidação química e da biodegradação, e de processos não destrutivos como é o caso da adsorção (HOMEM *et al.*, 2011). Como as eficiências das técnicas convencionais são baixas, associada à desvantagem de produzirem lodos que podem ainda conter antibióticos ou os seus metabolitos de degradação, novas alternativas tiveram de ser estudadas.

A cloração devido ao baixo custo do cloro gasoso e do hipoclorito tem sido frequentemente utilizada nos processos de desinfecção das ETA's. Esta técnica foi testada como pré-tratamento de águas contaminadas com fármacos, com objetivo de oxidar os contaminantes a compostos mais biodegradáveis e menos tóxicos para que possam ser tratados posteriormente por processos biológicos (HOMEM, 2011). Navalon *et al.* (2008) estudaram a oxidação de três beta-lactamas (amoxicilina, cefadroxil e penicilina) com dióxido de cloro, obtendo a degradação total dos três antibióticos avaliados. Ainda que seja eficiente na degradação de antibióticos presentes em matrizes aquosas com baixas cargas de matéria orgânica, a cloração pode levar à formação de espécies halogenadas com toxicidade superior ao do contaminante original, sendo esta a grande desvantagem da utilização dessa técnica (HOMEM, 2011).

A oxidação com ozônio é uma técnica que pode ser aplicada no tratamento de efluentes com composições variáveis. Arslan-Alaton e Dogruel (2004) testaram a eficiência da aplicação desta técnica para degradação da amoxicilina de um efluente residual de uma empresa farmacêutica no qual obtiveram um a remoção de 49% DQO e uma mineralização de 52%. Andreozzi *et al.* (2005) também realizaram um estudo para avaliar a eficiência da aplicação da oxidação com ozônio para degradar amoxicilina e obtiveram uma remoção de DQO em torno de 90%, porém as taxas de mineralização foram de aproximadamente 20%. A oxidação com ozônio é um processo limitado por questões de transferência de massa, se comparado a outros métodos oxidativos. Essa técnica necessita, para a mesma quantidade de efluente, uma quantidade maior de oxidante. O custo com equipamentos e sua manutenção é elevado, assim como a demanda de energia para operação. Apesar de boas taxas de remoção, esta metodologia não se mostra promissora para o tratamento de águas contaminadas (HOMEM, 2011).

Klauson *et al.* (2010) avaliaram a aplicação de fotocatalise heterogênea na degradação de amoxicilina, obtendo uma taxa de remoção de 85%. Elmolla e Chaudhuri (2010 a,b) também utilizaram a técnica, chegando na degradação total de amoxicilina e na taxa de mineralização de 40%. As desvantagens que essa técnica apresenta são devido à dificuldade de penetração da radiação em soluções aquosas que contenham em suspensão partículas finas opacas e a dificuldade de remover o catalisador no final do processo (BRITTO, 2008).

Vários estudos comparando a degradação de amoxicilina por reagente de Fenton e Foto-Fenton têm sido realizados. De uma forma geral Arslan-Alaton e Gurse (2004), Trovó *et al.* (2008), Elmolla e Chaudhuri (2009a,b,c) e Ay e Kargi (2010) verificaram que a oxidação com Foto-Fenton quando aplicado nas mesmas condições para Fenton, apresentam taxas de degradação mais elevadas, associadas a um aumento na biodegradabilidade e nos níveis de mineralização. Uma desvantagem destes métodos é que alguns compostos orgânicos não são totalmente oxidados podendo haver a formação de outros compostos que serão igualmente tóxicos o que compromete a aplicabilidade do tratamento. Outro problema apresentado por esse método é que as lamas formadas requerem um tratamento apropriado devido à adição de um alto teor de ferro na solução durante o processo.

As técnicas de sorção são versáteis, de fácil operação e eficientes na remoção de poluentes orgânicos. Putra *et al.* (2009), utilizando efluente real de uma empresa farmacêutica, compararam a capacidade de sorção do carvão ativado e da bentonite (argila) na remoção da amoxicilina. Neste estudo, foi possível obter altas taxas de remoção tanto com carvão ativado como para bentonita (95% e 88%, respectivamente). Borges (2010) avaliou a remoção de diclofenaco de sódio, ibuprofeno, naproxeno e amoxicilina utilizando como sólido sorvente filtros de carvão granular biologicamente ativado e para todos os fármacos a remoção foi superior a 80%.

## 2.6 Sorção

Sorção é o termo genérico que abrange os processos de absorção e de adsorção. No primeiro caso, o soluto é transferido para a fase sólida interpenetrando no sólido, enquanto que na adsorção ocorre a concentração do soluto (adsorvato) na superfície de um sólido (sorvente) (SAWYER *et al.*, 2002).

A técnica de adsorção é uma aliada a preservação dos recursos hídricos, visto que permite a remoção efetiva de poluentes orgânicos e inorgânicos de correntes gasosas e líquidas em ampla gama de concentrações com alto grau de purificação (BUDYANTO *et al.*, 2008). Por esse motivo é muito utilizada no final da sequencia de processos de tratamento de águas e efluentes que tem como objetivo o descarte ou reuso da água tratada (HARO, 2013). Diversos estudos já comprovaram sua capacidade de remover ou minimizar diferentes tipos de poluentes orgânicos e inorgânicos, entre eles metais pesados (BABEL; KURNIAWAN, 2003), corantes (CRINI, 2006) e compostos fenólicos (AHMARUZZAMAN, 2008).

A adsorção é o processo no qual ocorre a concentração de um soluto, em fase líquida, na superfície de uma fase sólida, o sorvente. As moléculas do soluto são atraídas para os sítios ativos na superfície de um sólido sorvente por forças físicas (adsorção física) ou químicas (adsorção química) (LÉON, 2002). O sorvato é a espécie química no estado sorvido, enquanto que a espécie química a ser sorvida é chamada de soluto. O material sobre o qual a sorção ocorre é chamado de sorvente (ZANELLA, 2012).

Os fatores que influenciam o processo de adsorção de poluentes (orgânicos e inorgânicos) são: características do sólido sorvente, características do sorvato e características químicas da solução. Estes fatores estão diretamente relacionados com a eficiência do processo.

Sólidos de área superficial elevada apresentam maiores índices de sorção, pois a área disponível para que ocorram as reações entre os sítios superficiais e os poluentes presentes em solução é maior. Já partículas maiores apresentam elevada resistência de difusão no interior dos poros, tornando grande parte da superfície interna indisponível para sorção. De forma semelhante, outro fator importante é a estrutura dos poros, os que possuem diâmetros superiores às moléculas de sorvato têm o seu acesso facilitado para os sítios ativos, aumentando assim os níveis de sorção. É fundamental que a análise granulométrica dos sorventes utilizados também seja avaliada, bem como a determinação da melhor faixa granulométrica a ser aplicada considerando fatores técnicos e econômicos (HARO, 2013).

As principais características do sorvato que influenciam na sorção são: massa molar e solubilidade. O tamanho da molécula a ser sorvida determina a capacidade de sorção, isso porque o acesso aos poros do carvão (microporos, mesoporos ou macroporos) atua como limitante no processo. A solubilidade do sorvato determina as interações hidrofóbicas e, portanto, tem caráter fundamental no processo (ZANELLA, 2012).

As características químicas da solução influenciam a sorção pela carga do sorvente e pelo grau de ionização do soluto, que, por sua vez, são influenciados pelo pH da solução. O pH da solução determina a carga superficial do carvão e a dissociação ou protonação do soluto, controlando assim, as interações eletrostáticas entre sorvente-sorvato e soluto-soluto (HARO, 2013).

A temperatura da solução é um fator relevante para o processo de adsorção, pois sua variação pode afetar a velocidade de muitos processos. Um aumento de temperatura pode acarretar em maior energia cinética e conseqüentemente maior mobilidade das moléculas do soluto e ainda aumentar a taxa de difusão intrapartícula do sorvato (ROBINSON *et al.* 2002).

## 2.7 Materiais sorventes

Os materiais sorventes são partículas porosas utilizadas no processo de sorção, podendo ser de origem natural ou sintética. A escolha do sorvente é um fator importante no estudo dos processos de sorção, pois os sorventes apresentam diferenças na sua capacidade de sorção que por sua vez é proporcional à área interfacial sólido-líquido e à afinidade do sorvente pelo sorvato. Os sorventes mais utilizados são aqueles que possuem grande área superficial por unidade de massa, para os materiais esse valor se verifica na faixa de 300 a 1200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (ZANELLA, 2012).

Os sorventes devem apresentar elevada área superficial (alta porosidade), elevada seletividade, estabilidade térmica, resistência mecânica, insolubilidade, boa capacidade de regeneração além de baixo custo (LÉON, 2002). Podem ser utilizados apenas uma vez e descartados ou regenerados, em vários ciclos, diminuindo assim os custos e tornando a técnica mais atraente (FÉRIS, 2001).

Existem muitos materiais adsorventes que apresentam potencial na remoção dos compostos farmacológicos, tais como, argilas, sílicas gel organomodificadas, polímeros como poli(tereftalato de etileno) e resíduos de produção agroindustrial, como por exemplo o bagaço da cana-de-açúcar (MESTRE *et al.*, 2009). Entretanto, o carvão ativado é um dos sólidos adsorventes mais conhecidos e mais amplamente utilizados no tratamento de águas residuárias e de abastecimento público.

### 2.7.1 Carvão ativado

O carvão ativado é uma forma amorfa de carbono, tratado para aumentar sua porosidade interna e assim suas propriedades de adsorção. Pode ser fabricado a partir de diversos materiais orgânicos, ou seja, com alto teor de carbono, tais como madeiras, cascas de coco, carvão mineral, caroços de frutas, resíduos de petróleo, ossos, entre outros (SERPA, 2000).

A fabricação do carvão ativado envolve dois processos principais: a carbonização da matéria-prima, onde o material é tratado termicamente em atmosfera inerte em elevadas temperaturas e a ativação do material em atmosfera redutora criando internamente uma malha interligada por poros de vários tamanhos (SWIATKOWSKI, 1998).

O carvão ativado pode apresentar duas formas físicas, granular se o diâmetro for maior do de 0,1 mm e em pó se o diâmetro for menor do que 0,074 mm. Seu uso como adsorvente de poluentes líquidos e gasosos é decorrente de suas propriedades texturais e da natureza química de sua superfície, que conferem grande capacidade de adsorção, facilidade e flexibilidade de manuseio além de apresentar baixo custo (ANGIN *et al.*, 2013). Segundo Zanella (2012), dentre os sólidos sorventes, o carvão ativado é o mais amplamente utilizado, apresentando-se como uma boa alternativa técnica e econômica em processos de sorção.

A remoção de poluentes utilizando carvão ativado é efetiva e confere um alto grau de purificação tanto de correntes líquidas como gasosas. No tratamento de efluentes industriais é empregado principalmente para remoção de cor, odor, sabor, poluentes orgânicos e inorgânicos. Além de ser eficaz para remoção da poluição seu custo operacional é inferior quando comparado às outras técnicas e apresenta a possibilidade de regeneração do sólido utilizado, mostrando-se uma técnica muito atrativa (BASAR, 2006).

## 2.8 Isotermas de sorção

Quando se trata de adsorção, uma das características mais importantes do material adsorvente é a quantidade de substância que ele pode acumular em sua superfície. A isoterma de adsorção expressa essa quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente ( $q_e$ ) em função da concentração de adsorvato ( $C_e$ ) em solução a uma temperatura constante, ou seja, as isotermas representam a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas sorventes em uma dada temperatura (PERRY, 1998). Neste trabalho foram utilizados os modelos das isotermas de Langmuir e de Freundlich.

### 2.8.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir, representada na Equação 2.1, é um dos modelos teóricos mais simples, foi desenvolvido para representar a sorção química em diferentes sítios de adsorção (FERNANDES, 2007).

$$q_e = \left( \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \right) \quad (2.1)$$

Onde:  $q_e$  é quantidade sorvida no equilíbrio [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ],  $q_{m\acute{a}x}$  é a constante de capacidade máxima de sorção [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ],  $K_L$  é constante de energia de sorção [ $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ],  $C_e$  é concentração do íon em equilíbrio [ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ].

Langmuir considerou algumas condições para modelar o comportamento da sorção: a adsorção de moléculas ocorre apenas em monocamada considerando que o número de sítios por unidade de massa do adsorvente é fixo; todos os sítios ativos são equivalentes e não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas, sendo assim a capacidade de uma molécula adsorver em um dado local independe da ocupação dos sítios vizinhos o que equivale a considerar o mesmo calor de sorção para todos os centros ativos da superfície (HARO, 2013). A adsorção pode acontecer até que uma condição de equilíbrio seja estabelecida, isso ocorre quando todos os sítios são ocupados, o que corresponde à condição de formação completa de uma camada monomolecular de cobertura da superfície pelas espécies adsorvidas (OLIVEIRA, 2006).

A isoterma de Langmuir em muitos aspectos apresenta limitações, e isso se deve entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície do sorvente. No entanto, em muitos sistemas a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais (ZANELLA, 2012).

### 2.8.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich, apresentado na Equação 2.2, surgiu da necessidade de ajustar ao modelo os dados experimentais que não se enquadravam no modelo proposto por Langmuir. O modelo da isoterma de Freundlich é um modelo empírico que pode ser usado tanto em processos de adsorção em monocamada como em multicamada e adsorção em superfícies que não apresentam completa homogeneidade. Esse modelo é a primeira descrição conhecida da relação não ideal e da adsorção reversível e não se restringe à formação de monocamada. SUZUKI (1990) descreve que a equação de Freundlich, por se tratar de uma relação empírica, permite observar que não há limite para a capacidade de sorção, pois a quantidade sorvida tende ao infinito quando a concentração da solução aumenta.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.2)$$

Onde:  $q_e$  é a quantidade sorvida no equilíbrio [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ],  $K_f$  a capacidade de sorção [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} [\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}]^{1/n}$ ],  $C_e$  é a concentração do íon em equilíbrio [ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ],  $K_f$  e  $1/n$  são parâmetros empíricos de Freundlich, que dependem de diversos fatores experimentais e

se relacionam com a capacidade de sorção do sorvente e com a intensidade de sorção, respectivamente. O termo  $1/n$  fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de  $1/n$  no intervalo  $0,1 < 1/n < 1$  representam condições de sorção favorável, quanto mais próximo de um for este valor mais favorável é o processo de sorção (GILES *et al.*, 1960).

A equação de Freundlich considera que a energia de adsorção descrece a medida que a superfície vai ficando coberta pelo soluto, assumindo que há existência de múltiplas camadas. O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente ao se considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto é devido à heterogeneidade da superfície (HARO, 2013).

### **3 Materiais e Métodos**

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados e a metodologia empregada para realização deste trabalho, com detalhamento dos procedimentos experimentais do processo de sorção para remoção da amoxicilina.

#### **3.1 Especificações dos reagentes e dos sorventes**

O sólido sorvente utilizado nos experimentos foi carvão ativado comercial granular fornecido pela Dinâmica, o mesmo foi lavado com água (destilada) e peneirado com objetivo de obter a granulometria entre 1,68 e 2,19 mm. O sorvato utilizado nos ensaios do presente trabalho foi amoxicilina fornecida pela Sigma-Aldrich em grau analítico. Para ajuste do pH das soluções utilizou-se hidróxido de sódio (Vetec), e ácido clorídrico (Vetec). Para a filtração das amostras, após os ensaios de adsorção, foram utilizados filtros qualitativos com diâmetro de 12,5 cm da marca Quanty.

#### **3.2 Especificações dos equipamentos**

O equipamento utilizado para os experimentos de avaliação da influência do pH, concentração de sólido sorvente e tempo de residência foi o Agitador de Wagner, modelo MA160BP da marca Marconi. Já para a construção das isotermas de sorção foi utilizada uma Incubadora refrigerada *Shaker* de bancada, modelo CT-71RN da CIENTEC. Os seguintes equipamentos também foram utilizados durante os experimentos: Balança semi-analítica OHAUS, modelo Adventurer. Medidor de pH OHAUS, modelo 3100. Agitador mecânico da Fisaton. Para a análise de amoxicilina foi utilizado espectrofotômetro Thermo Scientific, modelo Genesis 10S UV-VS no comprimento de onda de 230 nm.

#### **3.3 Solução sintética de amoxicilina**

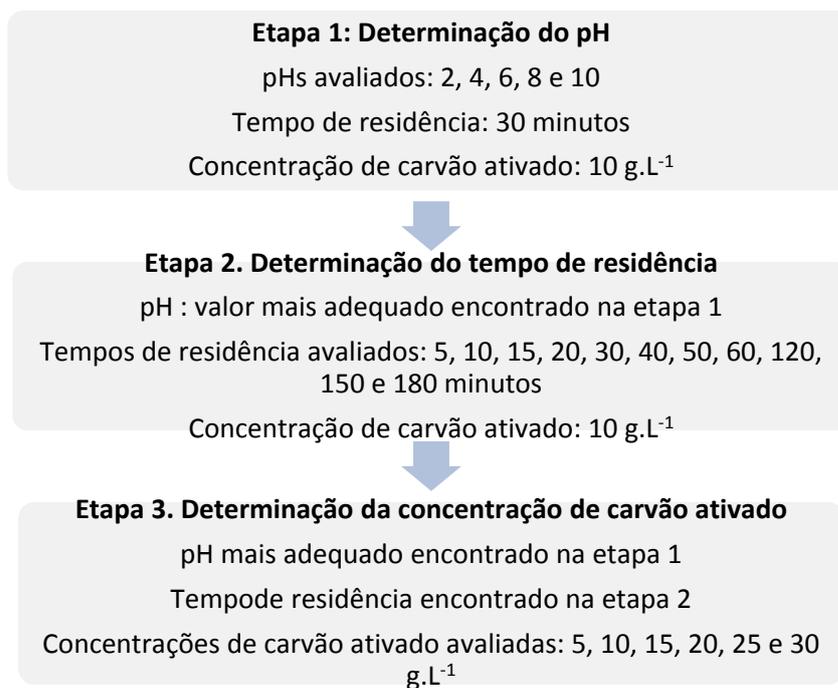
Para a realização dos ensaios de sorção foi preparada uma solução estoque com concentração de  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  de amoxicilina em água destilada. A partir desta, foram obtidas as soluções utilizadas para a realização dos ensaios, realizando as diluições necessárias.

#### **3.4 Ensaios de sorção**

Os ensaios de sorção foram realizados com o objetivo de avaliar a influência das variáveis pH, tempo de residência e concentração de sólido sorvente na remoção de amoxicilina utilizando carvão ativado granular como sólido sorvente.

Os ensaios foram realizados em frascos *Schott* de vidro de 250 mL com 100 mL de solução de amoxicilina na concentração  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ . Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

As etapas dos ensaios de sorção e os valores dos parâmetros utilizados encontram-se na Figura 3.1.



**Figura 3.1.** Etapas dos ensaios de adsorção

### 3.4.1 Isotermas de sorção

Para as melhores condições experimentais obtidas nos itens anteriores foram construídas as isotermas de sorção para remoção da amoxicilina realizando ensaios com soluções de diferentes concentrações. As amostras foram agitadas utilizando Incubadora refrigerada *Shaker* de bancada a temperatura constante de 25 °C. Os valores dos parâmetros utilizados no experimento encontram-se na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1.** Parâmetros utilizados nos ensaios de sorção para construção das isotermas

Parâmetros	
<b>Fixos</b>	
Volume de solução (mL)	100
Concentração sólido adsorvente (g.L <sup>-1</sup> )	10
pH	6
Agitação (rpm)	150
Tempo de residência (min)	150
Temperatura (°C)	25
<b>Variável</b>	
Concentração da solução (mg.L <sup>-1</sup> )	5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 300, 400

A Equação 3.1 mostra o balanço de massa do sorvato utilizada para determinar a concentração de soluto sorvido na fase sorvente.

$$q_e = \left( \frac{C_i - C_e}{M_s} \right) * V \quad (3.1)$$

Onde:  $q_e$  é a quantidade de soluto sorvido na fase sólida [ $\text{mg.g}^{-1}$ ],  $C_i$  a concentração e sorvato inicial [ $\text{mg.L}^{-1}$ ],  $C_e$  a concentração de equilíbrio ou final do sorvato [ $\text{mg.L}^{-1}$ ],  $V$  o volume da solução e  $Ms$  a massa de sorvente [g].

Para o ajuste do modelo aos dados experimentais da concentração da amoxicilina sorvida na fase sólida ( $q_e$ ) em função da concentração de equilíbrio na fase fluida  $C_e$  foram utilizadas as isotermas de Langmuir e Freundlich. O método utilizado para obtenção dos parâmetros e do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para as isotermas de sorção foi de mínimos quadrados para regressão linear, resolvido com o Solver da planilha Microsoft Office Excel 2010. Para o cálculo de  $R^2$  foi utilizada a Equação 3.2.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(q_{e,cal} - q_{e,exp})^2}{\sum(q_{e,exp} - \bar{q}_{e,exp})^2} \quad (3.2)$$

Onde:  $q_{e,cal}$  é a quantidade sorvida na equilíbrio obtido com o modelo matemático [ $\text{mg.g}^{-1}$ ],  $q_{e,exp}$  é a quantidade sorvida no equilíbrio obtida a partir dos dados experimentais [ $\text{mg.g}^{-1}$ ] e  $\bar{q}_{e,exp}$  é a quantidade média sorvida no equilíbrio obtida com os dados experimentais [ $\text{mg.g}^{-1}$ ].

Para estimar o desvio padrão foi utilizada a Equação 3.3.

$$S = \sqrt{\frac{\sum(q_{e,cal} - q_{e,exp})^2}{N}} \quad (3.3)$$

Onde:  $S$  é o desvio padrão,  $q_{e,cal}$  é a quantidade sorvida no equilíbrio obtida com o modelo matemático [ $\text{mg.g}^{-1}$ ],  $q_{e,exp}$  é a quantidade sorvida no equilíbrio obtida a partir dos dados experimentais [ $\text{mg.g}^{-1}$ ] e  $N$  é o número de pontos experimentais.

### 3.4.2 Determinação da concentração de amoxicilina

Para determinar a concentração da amoxicilina foi utilizado o método de espectrofotometria na região do ultravioleta. As leituras foram realizadas no comprimento de onda de 230 nm (ONESIUS, 2009). As Equações 3.4 e 3.5 foram utilizadas para determinação da concentração da amoxicilina em solução e o percentual removido (através da diferença entre a concentração inicial e a concentração final), respectivamente.

$$C = \frac{A}{a} \quad (3.4)$$

Onde:  $C$  é concentração amoxicilina ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) na amostra,  $A$  é absorvância em 230 nm e  $a$  coeficiente linear da curva padrão.

$$R = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \quad (3.5)$$

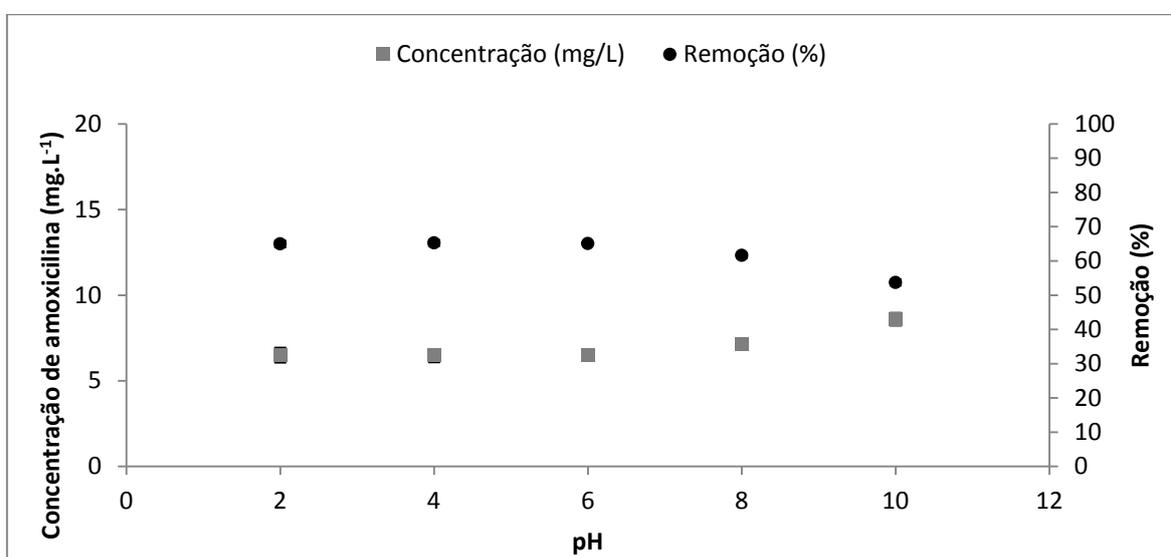
Onde:  $R$  é a porcentagem de remoção [%],  $C_i$  a concentração inicial de amoxicilina [ $\text{mg.L}^{-1}$ ] e  $C_f$  a concentração final de amoxicilina [ $\text{mg.L}^{-1}$ ].

## 4 Resultados e Discussão

No presente capítulo serão apresentados os resultados experimentais do trabalho. Primeiramente serão mostrados os resultados dos ensaios de sorção de amoxicilina utilizando como sólido adsorvente carvão ativado granular variando o pH, o tempo de agitação e a concentração de sólido sorvente. Posteriormente serão apresentadas as isotermas de sorção.

### 4.1 Determinação do pH

A primeira variável a ser avaliada para a adsorção de amoxicilina por carvão ativado foi o pH. Foram realizados ensaios de sorção utilizando  $10 \text{ g.L}^{-1}$  de carvão ativado em 100 mL de solução de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de amoxicilina em diferentes faixas de pH (2, 4, 6, 8 e 10) e com tempo de residência de 30 minutos. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Efeito da variação do pH da solução para remoção de amoxicilina por sorção utilizando 1,0 g de carvão ativado.

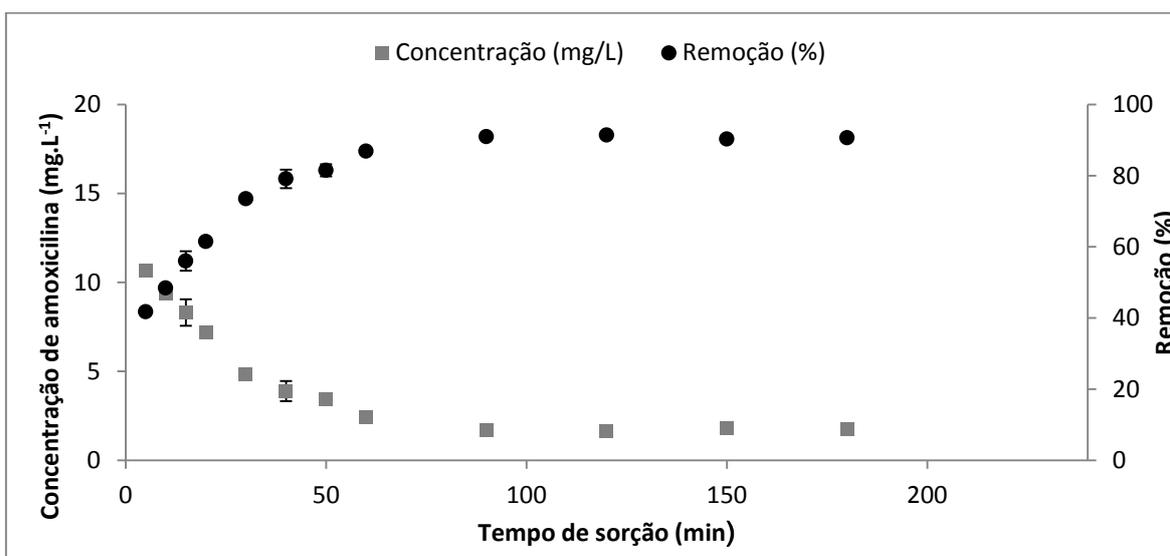
De acordo com a Figura 4.1 pode-se observar que a eficiência de remoção de amoxicilina não apresentou variações consideráveis entre os pHs 2 e 6. Nessa faixa a remoção ficou em torno de 65%. É possível verificar também na Figura 4.1 que a remoção diminui em pH superiores a 8. Em pH 10 a remoção não passou de 54%. Assim, considerando a facilidade operacional o pH escolhido como o ponto mais adequado de operação foi 6, por ser mais próximo ao pH neutro e também por ser aproximadamente o pH da solução inicial tornando desnecessário o uso de reagentes químicos para ajuste do mesmo. A remoção em pH=6 foi de 65,07% e a concentração residual do fármaco foi de  $6,5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Putra *et al.* (2009) estudaram a influência do pH na adsorção da amoxicilina em bentonita e em carvão ativado de amostras de efluentes reias da indústria farmacêutica. Os ensaios foram realizados a pH ácido (pH 2 e 5) e neutro (pH 7) com concentração inicial de amoxicilina de  $317 \text{ mg.L}^{-1}$ . O tempo de residência para o ensaio utilizando a bentonita foi de 8 horas e para o ensaio utilizando carvão ativado foi de 35 minutos e a massa de adsorvente utilizada foi de 3,5 g. Os resultados mostraram que a remoção máxima para o carvão ativado ocorreu a pH 5 muito próximo ao pH encontrado nesse

estudo. A remoção encontrada por Putra *et al.* (2009) em pH 5 foi superior a encontrada nesse estudo (94% e 65%, respectivamente). Porém, vale ressaltar que a massa utilizada pelos autores (Putra *et al.*, 2009) foi maior que a usada nesse estudo o que justifica o processo ter sido mais eficiente.

#### 4.2 Estudo do tempo de residência

Neste estudo foi avaliado o tempo de contato do sólido sorvente com a solução de amoxicilina. Os ensaios de sorção foram realizados com 100 mL de amostra de uma solução de 20 mg.L<sup>-1</sup>, pH 6, e concentração de sólido adsorvente de 10 g.L<sup>-1</sup>. A Figura 4.2 apresenta o efeito do tempo de sorção na remoção de amoxicilina.

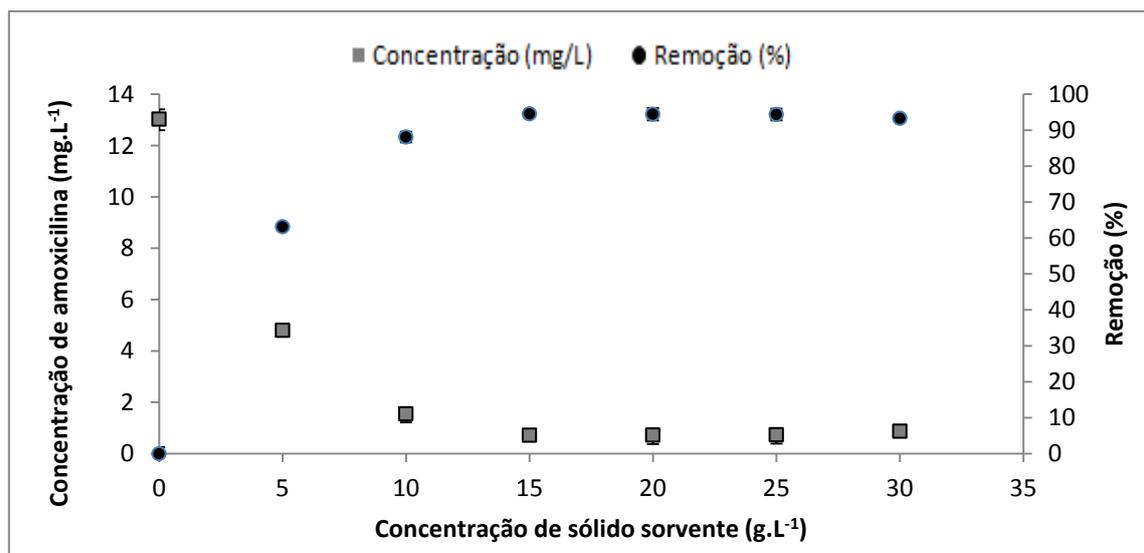


**Figura 4.2.** Efeito da variação do tempo de agitação da solução para remoção de amoxicilina por sorção utilizando 1,0 g de carvão ativado.

Pode-se observar na Figura 4.2 que a cinética de reação é mais rápida para tempos inferiores a 90 minutos, devido à existência de sítios ativos ainda não ocupados no material adsorvente. Após esse tempo a eficiência de remoção da amoxicilina não apresentou variação considerável indicando que o ponto de equilíbrio entre a adsorção e a dessorção da amoxicilina no adsorvente foi atingido. Nos tempos de 90 a 180 minutos a remoção foi de aproximadamente 90,5%. Como o tempo de residência influencia diretamente no tamanho de equipamentos e no gasto de energia, pois equipamentos maiores requerem maior área para a instalação de plantas industriais o tempo ótimo escolhido para a remoção de amoxicilina foi de 90 minutos, a concentração residual média dos ensaios neste tempo foi de aproximadamente 1,7 mg.L<sup>-1</sup>.

#### 4.3 Estudo da variação da concentração de sólido adsorvente

A influência da concentração de carvão ativado para remoção de amoxicilina foi avaliada em pH=6 e tempo de residência de 90 minutos. Os ensaios de sorção foram realizados, variando a concentração de carvão ativado, utilizando 100 mL de amostra da solução de 20 mg.L<sup>-1</sup>. Os resultados estão apresentados na Figura 4.3.



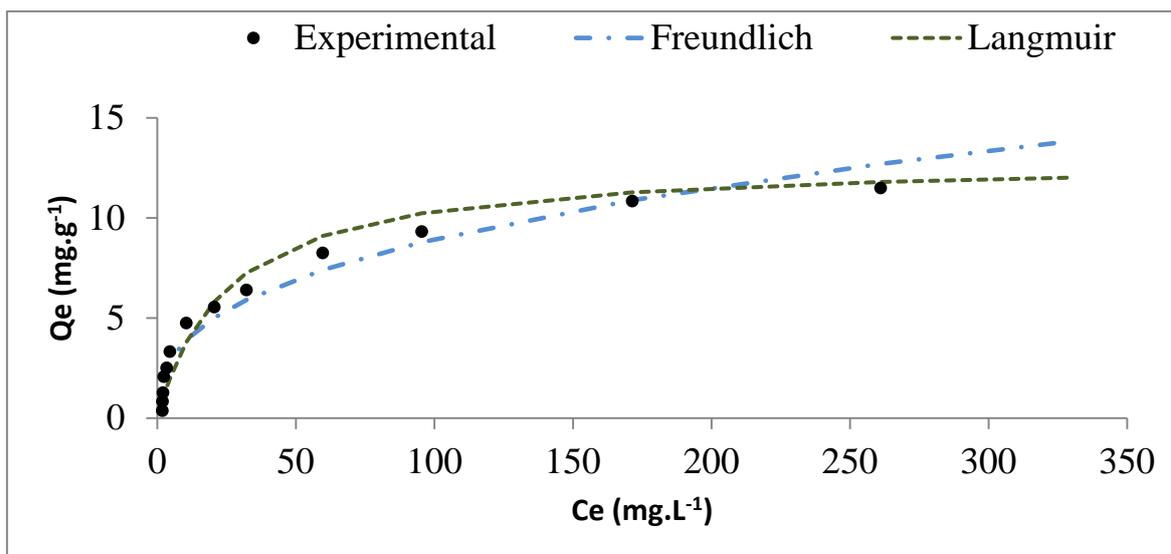
**Figura 4.3.** Efeito da variação da concentração de sólido sorvente na remoção da amoxicilina.

De acordo com a Figura 4.3 é possível observar que a eficiência de remoção da amoxicilina aumentou com o aumento da concentração de sorvente, até que ser atingida uma concentração ótima a partir da qual o percentual de remoção apresenta valores aproximadamente constantes. Esse comportamento pode ser explicado devido a presença de um grande número de sítios ativos no sorvente disponíveis para sorção. Quando o sistema entra em equilíbrio (concentrações de sólido acima de 15 g.L<sup>-1</sup>) mesmo continuando a aumentar a quantidade de adsorvente, este não exerce mais uma grande influência sobre a remoção uma vez que as interações entre soluto-soluto em baixas concentrações de soluto são mais fortes que as interações soluto-adsorvente. A remoção máxima de amoxicilina foi obtida com 15 g.L<sup>-1</sup> de sólido sorvente. Nessa concentração foi possível alcançar 94,50% de remoção que corresponde a uma concentração residual de 0,79 mg.L<sup>-1</sup> de amoxicilina. No entanto, do ponto de vista econômico do processo, com concentração de sólido sorvente próximo a 10 g.L<sup>-1</sup>, são alcançados 89,0% de remoção que esta próxima da máxima (94,5%). Assim, optou-se por trabalhar com a concentração de 10 g.L<sup>-1</sup> de sólido sorvente.

#### 4.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de sorção relacionam a relação de equilíbrio entre o soluto presente na solução e o sorvato retido no sorvente em uma determinada temperatura. Através dessas isotermas pode-se analisar qualitativamente se a interação dos íons em solução com o sorvente é forte ou fraca, analisando o formato da curva  $q_e \times C_e$ . Segundo Zanella (2012), para uma análise quantitativa é necessário ajustar a curva através de modelos matemáticos. Para este estudo os modelos utilizados foram as isotermas de Langmuir e de Freundlich.

A Figura 4.4 mostra a comparação entres valores preditos pelos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich e com os dados obtidos experimentalmente para a sorção da amoxicilina por carvão ativado. Para prever se a sorção de amoxicilina em solução aquosa foi favorável ou não, levou-se em consideração a forma da isoterma, os parâmetros estatísticos e os valores das constantes para cada modelo.



**Figura 4.4.** Comparação entre os valores preditos pelos modelos matemáticos e os dados experimentais.

Segundo McCabe *et al.* (2005), a sorção é favorável se a isoterma apresentar sua curvatura côncava em relação ao eixo da concentração de equilíbrio ( $C_e$ ). Com esta geometria a inclinação não aumenta com o aumento da concentração de soluto na solução, indicando alta afinidade do sorvente pelo soluto (GILES *et al.*, 1960). Neste caso, geralmente as moléculas são sorvidas na superfície e, às vezes apresentam atração intermolecular particularmente forte. Conforme pode ser observado na Figura 4.4, a curva obtida com os dados experimentais apresenta geometria côncava, sendo assim o processo de sorção de amoxicilina com carvão ativado granular é favorável.

É possível verificar também na Figura 4.4 que os dados experimentais tendem a estabilização. Esse mesmo comportamento é previsto pelo modelo de Langmuir. Assim, o modelo que melhor se ajustou graficamente aos dados experimentais foi o de Langmuir. Entretanto, para concluir qual dos modelos (Langmuir ou Freundlich) melhor se ajustou aos dados experimentais é necessário analisar também os parâmetros e os dados estatísticos obtidos para cada modelo.. Os valores estimados dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich e os valores da análise estatística para a adsorção de amoxicilina em solução aquosa são apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Parâmetros das isotermas a 25 °C obtidos com os dados experimentais.

Langmuir	Freundlich
$q_{máx} = 11,57$	$K_f = 1,68$
$K_L = 0,054$	$n = 2,76$
$R^2 = 0,97$	$R^2 = 0,95$
$S = 0,82$	$S = 1,07$
Erro = 0,08	Erro = 0,14

O modelo de Freundlich é baseado em equações empíricas, onde não há limites para a capacidade de sorção com o aumento da concentração de sorvato na solução, de modo que o equilíbrio nunca é atingido. De acordo com GILES *et al.* (1960), a análise do termo  $1/n$  da equação de Freundlich indica que: quando  $n > 1$ , a curva  $Q_e$  versus  $C_e$

apresentará forma côncava em relação ao eixo das abscissas, sendo assim, a isoterma é favorável à sorção; quando  $n = 1$ ,  $Q_e$  apresentará forma linear com a variação de  $C_e$  este caso não foi observado experimentalmente nas condições aplicadas neste estudo; quando  $n < 1$  a isoterma apresentará forma convexa em relação ao eixo das abscissas e é caracterizada como desfavorável. Portanto, o parâmetro  $n$  de Freundlich está relacionado com a intensidade da interação do sorvato com o sorvente. O valor de  $n$  obtido neste trabalho é 2,76 o que indica que o processo é favorável.

De acordo com a análise gráfica (vide Figura 4.4) e pela análise estatística (vide Tabela 4.1) pode-se concluir que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir. Para este modelo, os valores dos dados estatísticos obtidos foram de 0,97 para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), 0,82 para o desvio padrão (S) e 0,080 para o erro experimental absoluto. Tal resultado indica que a adsorção ocorreu em uma monocamada, o que caracteriza a quimissorção (adsorção química). Ou seja, a energia de adsorção para cada molécula é igual e independente da cobertura superficial, de modo que a adsorção ocorreu apenas em sítios localizados sem interação entre as moléculas adsorvidas.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho foi avaliada a eficiência de remoção de amoxicilina de soluções aquosas por sorção utilizando como sólido sorvente carvão ativado granular, a fim de avaliar a influência do pH das soluções, do tempo de residência e da concentração de carvão ativado.

De acordo com os resultados obtidos nos ensaios o melhor pH para a sorção de amoxicilina foi o pH 6. O tempo de residência mais adequado ao processo foi 90 minutos e a concentração de sólido sorvente em que se assumiu a melhor condição do processo de sorção foi de  $10 \text{ g.L}^{-1}$ . Nestas condições de operação foi possível obter uma remoção de amoxicilina de aproximadamente 89%.

O modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir indicando que a sorção ocorreu em monocamada. O valores obtidos para a constante máxima de adsorção ( $q_{\text{máx}}$ ) e para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foram respectivamente  $11,57 \text{ mg.g}^{-1}$  e 0,97.

A sorção com carvão ativado demonstrou ser um método eficiente para remoção de amoxicilina, sendo uma alternativa viável para tratamento de águas contaminadas com este fármaco.

Como sugestões para trabalhos futuros, observa-se a importância de realização de estudos complementares. Neste contexto, propõe-se:

- realizar estudos de sorção utilizando carvão ativado para remoção de amoxicilina de efluentes reais;
- estudar a regeneração do sólido sorvente utilizado na remoção de amoxicilina;
- estudar o processo de sorção de amoxicilina utilizando outros sólidos sorventes;
- estudar a remoção de amoxicilina em coluna de leito fixo.
- estudar o processo de sorção da amoxicilina em diferentes temperaturas.

## 6 Referências

ABELLÁN, M.N., BAYARRI, B., GIMÉNEZ, J., COSTA, J., 2007. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>. *Applied. Catalysis*, B 74, p. 233-241.

ADAMS, C., ASCE, M., WANG, Y., LOFTIN, K., MEYER, M., 2002. Removal of Antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal Environmental Engineering*, v.128, p. 253-260.

AHMARUZZAMAN, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 143, n. 1, p. 48–67, 2008.

ANDERSSON, D. I.; HUGHES, D. Evolution of antibiotic resistance at non-lethal drug concentrations. *Drug Resistance Updates*, Sweden, v. 15, n.3 p. 162– 172, 2012.

ANVISA RDC nº 44/2010:

<[http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2009/pdf/180809\\_rdc\\_44.pdf](http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2009/pdf/180809_rdc_44.pdf)> Acesso em: 13/11/2015.

\_ANVISA RDC nº 306/2004:

<[http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/ebe26a00474597429fb5df3fbc4c6735/RDC\\_306.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/ebe26a00474597429fb5df3fbc4c6735/RDC_306.pdf?MOD=AJPERES)> Acesso em: 13/11/2015.

ANDREOZZI, R., CANTERINO, M., MAROTTA, R., PAXEUS, N., 2005. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *Journal Hazardous Materials*, v. 122, p. 243-250.

ANGIN, D. ALTINTIG, E. KÖSE, T. E. Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. 2013. *Bioresourcer Technology*, p. 542-549.

ARIKAN, O.A., 2008. Degradation and metabolization of chlortetracycline during the anaerobic digestion of manure from medicated calves. *Journal Hazardous Materials*, v. 158, p. 485-490.

ARSLAN-ALATON, I., GURSES, F., 2004. Photo-Fenton-like and Fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. *Journal Photochemistry Photobiology A*, v. 165, p.165-175.

ATKINS, P.; PAULA, J. *Físico-Química*. 6a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, p.539, 2004.

AY, F.; KARGI, F.; Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p. 622–627, 2010.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materils*, v. 97, p. 219–243, 2003.

BARAN, W., SOCHACKA, J., WARDAS, W., 2006. Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions. *Chemosphere*, v. 65, p. 1295-1299.

BAŞAR, C. A. Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, n. 1-3, p. 232–241, 2006.

BEHERA, S. K.; KIM, H. W.; OH, J.; PARK, H. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 409, n. 20, p. 4351–4360, 2011.

BOLONG, N., ISMAILA, A. F.; SALIMB, M.R.; MATSUURA, T.; A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, v. 239, p. 229–246, 2009.

BORGES, R.V. *Avaliação da remoção de compostos farmacológicos em filtros de carvão granular biologicamente ativado em escala de laboratório*. 2010. Tese de mestrado em Engenharia Civil. Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. Ilha Solteira, 2010.

BRASCHIA, I. *et al.* Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into organophilic zeolite Y by its structural modifications. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 178, n. 1-3, p. 218–225, 2010.

BRITTO, J.M., RANGEL, M.C., 2008. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Quím. Nova* 31, 114-122.

BUDYANTO,S. SOEDJONO S., IRAWATY, W. INDRASWATI, N.. Studies of Adsorption Equilibria and Kinetics of Amoxicillin from Simulated Wastewater using Activated Carbon and Natural Bentonite. *Journal of Environmental Protection Science* (2008), v. 2, p. 72 – 80.

CALZA, P., MEDANA, C., PAZZI, M., BAIOCCHI, C., PELIZZETTI, E., 2004. Photocatalytic transformations of sulphonamides on titanium dioxide. *Applied. Catalysis.*, B 53, p. 63-69.

CONAMA 357: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>  
Acesso em: 13/11/2015.

CONAMA 358: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=462>>  
Acesso em: 13/11/2015.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.

DIAS, C. R. C.; ROMANO-LIEBER, N. S. 2006. Processo da implantacao da politica de medicamentos genericos no Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 22, n. 8, p.1661–1669.

DÍAZ-CRUZ, M.S., LÓPEZ DE ALDA, M.J., BARCELÓ, D.. Environmental behaviour and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* V.22, p. 340-351, 2003.

ELMOLLA, E., CHAUDHURI, M., 2009a. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *Journal Hazardous Materials*, v. 170, p. 666-672.

ELMOLLA, E., CHAUDHURI, M., 2009b. Improvement of biodegradability of synthetic amoxicillin wastewater by photo-Fenton process. *World Applied Sciences Journal*. V 5, p. 53-58.

ELMOLLA, E.S., CHAUDHURI, M., 2010C. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination* 256, 43–47

ELMOLLA, E., CHAUDHURI, M., 2009c. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Journal Hazardous Materials*, v. 172, p. 1476-1481.

FARRÉ, M., PÉREZ, S., KANTIANI, L., BARCELÓ, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v.27, p. 991-1007, 2008.

FÉRIS, L. A. *Aproveitamento de um subproduto do beneficiamento do carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD*. 2001. Tese de Doutorado em Engenharia. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – PPGEM-UFRGS. Porto Alegre, 2001.

FERNADES, G. *Extração e purificação da cafeína extraída da casca de café*, 2007. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2007.

GENNARO, A. R. *Remington: ciencia e pratica da farmacia*. 20. ed. Rio de Janeiro:Guanabara Koogan p. 1575-1600, 2000.

GILES, C.H; MACEWANS, T.H; NAKHWA, N; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids, *Journal of the Chemical Society*, p. 3973-3993, 1960.

GINEBREDA, A. et al., Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). 2009. *Environment International*, v. 36, p. 153-162.

GÖBEL, A., MCARDELL, C.S., JOSS, A., SIEGRIST, H., GIGER, W., 2007. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Journal Science of the Total Environment*, v.372, p. 361-371.

HALLING-SORENSEN, B., NIELSEN, S.N., LANZKY, P.F., INGERSLEV, F., LÜTZHOFT, H.C.H., JORGENSEN, S.E.. Occurrence, Fate and Effects of pharmaceutical Substances in the Environment – A Review. *Chemosphere* v. 36, p. 357-393, 1998.

HARO, N. K. *Remoção de bisfenol-A por adsorção*. 2013. Tese de mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

HIRSCH, R.; TERNES, T. A.; HABERER, K. ; KRATZ, K. L. Occurrence of antibiotics in

the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 225, n.1-2, p. 109–118, 1999.

HOMEM, V. *Tecnologias Alternativas de Remoção de Antibióticos de Águas Contaminadas*. 2011. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade do Porto. Porto, 2011.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices e A review. *Journal of Environmental Management*. V. 92, p. 2304-2347, 2011.

HU, L., FLANDERS, P.M., MILLER, P.L., STRATHMANN, T.J., 2007. Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Water Research*, v. 41, p.2612-2626.

IMS HEALTH INSTITUTE. The global use of medicines: outlook through 2016. Parsippany: IMS Institute for Healthcare Informatics, 2012. 36 p. Disponível em: <[http://www.imshealth.com/deployedfiles/ims/Global/Content/Insights/IMS%20Institute%20for%20Healthcare%20Informatics/Global%20Use%20of%20Meds%202011/Medicines\\_Outlook\\_Through\\_2016\\_Report.pdf](http://www.imshealth.com/deployedfiles/ims/Global/Content/Insights/IMS%20Institute%20for%20Healthcare%20Informatics/Global%20Use%20of%20Meds%202011/Medicines_Outlook_Through_2016_Report.pdf)>. Acessado em 08 de novembro de 2015.

IBOPE 2013: venda de medicamentos deve movimentar R\$ 70 bilhões no Brasil. Sao Paulo: 2013. Disponível em: < <http://www.ibope.com.br/pt-br/noticias/Paginas/Venda-de-medicamentos-deve-movimentar-70-bilhoes-no-Brasil.aspx> >. Acessado em: 08/11/2015.

JACOBSEN, A.M., HALLING-SORENSEN, B., INGERSLEV, F., HANSEN, S.H., 2004. Simultaneous extraction of tetracycline, macrolide and sulphonamide antibiotics from agricultural soils using pressurised liquid extraction, followed by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography*. v. 1038, p. 157-170.

KANIOU, S., PITARAKIS, K., BARLAGIANNI, I., POULIOS, I., 2005. Photocatalytic oxidation of sulfamethazine. *Chemosphere*, v. 60, p.372-380.

KEMPER, N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecol. Indic.* V.8, p.1-13, 2008.

KLAUSON, D., BABKINA, J., STEPANOVA, K., KRICHEVSKAYA, M., PREIS, S., 2010. Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin. *Catalysis Today*, v. 151, p. 39-45.

KUMAR, K., GUPTA, S.C., BAIDOO, S.K., CHANDER, Y., ROSEN, C.J., 2005. Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure. *Journal of Environmental Quality*, v. 34, p. 2082-2085.

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*, v.75, p. 417-434, 2009.

LÉON, T. D.; BIONEL, A. *Modificação estrutural de bentonitas nacionais: caracterização e estudos de adsorção*. 2002. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).Porto Alegre, 2002.

LONGHIM, S. P. Estudo da degradação dos antibióticos beta-lactâmicos amoxicilina e ampicilina e avaliação da toxicidade e biodegradabilidade de seus produtos. 2008 Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília, 2008.

McCABE, W. L., SMITH, J. C. E HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. S.1: Higher Education. Seventh Edition, 2005.

MESTRE, A. S. et al. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. *Bioresource Technology*, Amsterdam, v. 100, n. 5, p. 1720-1726, 2009.

NASUHOGLU, D.; RODAYAN, A.; BERK, D.; YARGEAU, V. Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 189-190, n. 1, p. 41–48, 2012.

NAVALON, S., ALVARO, M., GARCIA, H., 2008. Reaction of chlorine dioxide with emergent water pollutants: Products study of the reaction of three  $\beta$ -lactams antibiotics with ClO<sub>2</sub>. *Water Research*, v. 42, p. 1935-192.

OLIVEIRA, C. R. *Adsorção-remoção de íons sulfato e isopropilxantato em zeólita natural funcionalizada*. Tese de mestrado em Engenharia. Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, 2006.

ONESIOS, K. M., YU, J. T., BOUWER, E. J. Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review. *Biodegradation*, v. 20, p. 441-466, 2009.

PUBCHEM:< <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/33613#section=2D-Structure>>  
Acesso em: 14/11/2015.

PUTRA, E.K., PRANOWO, R., SUNARSO, J., INDRASWATI, N., ISMADJI, S., 2009. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanism, isotherms and kinetics. *Water Research*, v. 43, p. 2419-2430.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Effect of Pretreatments of Three Waste Residues, Wheat Straw, Corncobs and Barley Husks on dye Adsorption, *Bioresource Technology*, v. 85, p. 119-124, 2002.

SAWYER, C., MCCARTY, P., PARKIN, G., 2002. Chapter 3. Basic Concepts from Physical Chemistry. *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, McGraw-Hill Science, 5th edition, New York, 2002.

SERPA, A.L.W. *Adsorção de fenol e de azul de metileno em flocos de carvão ativado pulverizado*. Tese de Mestrado em Engenharia. Engenharia Metalúrgica e dos Materiais.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2000.

SILVA, J.A.A.A. *Remoção de amoxicilina de matrizes aquosas por adsorção em leito fixo com casca de amêndoa carbonizada*. Tese de mestrado em Engenharia Química. Universidade do Porto, 2009.

SILVA, N. C. Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais. Faculdade de engenharia . Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Ilha Solteira, 2015.

SITU, C., ELLIOTT, C.T. Simultaneous and rapid detection of five banned antibiotic growth promoters by immunoassay. *Analytica Chimica Acta* , V. 529, p. 89-96, 2005.

STACKELBERG, P.E., GIBS, J., FURLONG, E.T., MEYER, M.T., ZAUGG, S.D., LIPPINCOTT, R.L., 2007. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment*, v. 377, p. 255-272.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R-D.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 225, p. 135-141, 1999.

SUZUKI, M. *Adsorption and engineering. Chemical engineering monographs*, v.25. Japan: Kodansha, 1990.

SWIATKOWSKI, A. Industrial Carbon Adsorbentes (Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection). v.120, p.69-63, 1998.

TERNES, T.A., STÜBER, J., HERRMANN, N., MCDOWELL, D., RIED, A., KAMPMANN, M., TEISER, B., 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater. *Water Research* v.37, p.1976-1982.

TROVÓ, A.G., MELO, S.A.S., NOGUEIRA, R.F.P., 2008. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process – application to sewage treatment plant effluent. *Journal Photochemistry PhotobiologyA*, v. 198, p. 215-220.

VASCONCELOS, O. *Degradação do antibiótico amoxicilina em efluente de indústria farmacêutica*. Tese de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.

VIENO, N.M., HRKKI, H., TUHKANEN, T., KRONBERG, L., 2007. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Science of the Total Environment Technology*, v. 41, p. 5077- 5084.

WATKINSON, A. J. et al. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. *Science of the total environment*, Amsterdam, v. 407, n. 8, p. 2711 – 2723, 2009.

XU, W.-H., ZHANG, G., ZOU, S.-C., LI, X.-D., LIU, Y.-C. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid

chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Environmental Science*, V. 145, p. 672-679, 2007.

YANG, G.C.C.; LEE, H.L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways. *Water Research*, v. 39, p. 884–894, 2005.

---

ZANELLA, O. *Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl<sub>2</sub>: estudo de ciclos de sorção/regeneração*. 2012. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, 2012.