



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



# Remoção de Paracetamol por Adsorção em Carvão Ativado: Processo em Batelada e Coluna de Leito Fixo

*Autor: Martin Oscar Witzke Rheinheimer*

*Orientadora: Dr. Liliana Amaral Féris*

*Coorientadora: Marcela Andrea Espina de Franco, M Sc.*

Porto Alegre, Julho de 2016



## Sumário

Sumário	iii
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	viii
Lista de Símbolos	ix
Lista de Abreviaturas e Siglas	xi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Histórico	2
2.2 Disruptores Endócrinos, Fármacos e o Paracetamol	3
2.2.1 Disruptores Endócrinos	3
2.2.2 Fármacos	4
2.2.3 Paracetamol	7
2.3 Legislação sobre a presença de fármacos em água e efluentes	8
2.4 Tecnologias de tratamento de águas	9
2.4.1 Desinfecção	9
2.4.2 Separação por Membranas	10
2.4.3 Processos Oxidativos Avançados	10
2.5 Adsorção	11
2.5.1 Materiais Adsorventes	11
2.5.2 Mecanismos de Adsorção	12
2.5.3 Adsorção em Batelada	12
2.5.4 Adsorção em Coluna de Leito Fixo	15
3 Materiais e Métodos	18
3.1 Materiais	18
3.2 Metodologia Experimental	18
3.2.1 Sistema Descontínuo – Batelada	18
3.2.2 Sistema Contínuo – Coluna de Leito Fixo	20
3.2.3 Metodologia Analítica	20
4 Resultados e Discussão	21
4.1 Considerações Iniciais	21
4.1.1 Curva de Calibração	21
4.1.2 Definições de Quantidade Adsorvida e Remoção	19
4.2 Influência do pH	22
4.3 Efeito do tempo de contato e cinética de adsorção	23
4.3.1 Equilíbrio de Adsorção	23
4.3.2 Cinética de Adsorção	25
4.4 Efeito da concentração de adsorvente	27
4.5 Isotermas de Adsorção	29

4.6	Coluna de Leito Fixo	31
4.6.1	Efeito da Vazão	32
4.6.2	Efeito da Massa de Leito	33
4.6.3	Desempenho da coluna	34
5	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	35
6	Referências	36

## **Agradecimentos**

Aos meus pais, Lenir e Celso, que sempre me apoiaram em meus estudos e que me instigaram a buscar o conhecimento incansavelmente;

À minha noiva, Taís, pela compreensão e paciência durante este período de grande dedicação e também pela cumplicidade, apoio, amor e carinho essenciais na minha vida;

Ao meu irmão Cristian, meus sogros, minha família e amigos que contribuíram de alguma forma para que eu chegasse a esse momento;

À professora Liliana Amaral Féris, pela confiança depositada, pelo acolhimento em seu grupo de pesquisas e o carinho prestado durante a graduação;

À minha coorientadora, Marcela Andrea Espina de Franco, pela ajuda imprescindível no entendimento e desenvolvimento dos temas estudados e experimentos realizados;

A todos que de algum modo colaboraram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho de conclusão,

Meus sinceros e profundos agradecimentos.

## Resumo

A presença de compostos disruptores endócrinos, como os fármacos, em matrizes aquáticas é uma crescente preocupação. Seus efeitos adversos na saúde humana e nos sistemas ecológicos não estão totalmente esclarecidos, ainda que os exerçam mesmo em concentrações muito baixas. O paracetamol é um dos fármacos analgésicos mais antigos e de uso mais difundido no mundo. Estudos recentes debatem seus efeitos a longo prazo, os quais podem representar riscos à saúde humana. A remoção desse e dos demais compostos similares em sistemas de tratamento de efluentes usuais não é completa, permitindo a sua acumulação em recursos hídricos. Entre os processos, a adsorção apresenta características promissoras sob os aspectos econômicos e de eficiência de remoção. Neste contexto, o presente estudo teve por objetivo avaliar a remoção de paracetamol de soluções aquosas através da adsorção em processo contínuo e descontínuo utilizando carvão ativado comercial granular. Os experimentos em batelada avaliaram os efeitos do pH do meio, do tempo de contato e da concentração de adsorvente. Foram utilizados modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para descrever a cinética de adsorção. Os modelos de isoterma avaliados foram os de Langmuir, Freundlich e de Redlich-Peterson. Na adsorção em coluna de leito fixo o efeito dos parâmetros vazão de efluente e altura do leito de carvão foram investigados. Os resultados mostraram que o pH não exerceu influência significativa na adsorção do fármaco. Assim, o pH natural da solução, próximo a 6, foi utilizado na realização dos demais ensaios. O tempo necessário para que o equilíbrio fosse atingido foi de 180 minutos e a concentração de sólido adsorvente correspondeu a  $10 \text{ g L}^{-1}$ . Com estas condições obteve-se 90% de remoção do poluente. O modelo cinético que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, com os parâmetros  $q_1$  de  $1,7 \text{ mg g}^{-1}$  e  $K_1$  igual a  $0,0148 \text{ min}^{-1}$ . Na avaliação das isotermas, o modelo de Redlich-Peterson apresentou o maior coeficiente de determinação ( $R^2$ ), igual a 0,99, com os parâmetros  $n$  igual a 0,724,  $k_R$  de  $1,7 \text{ L mg}^{-1}$  e  $a_R$  igual  $1,012 \text{ L mg}^{-1}$ . No processo em regime contínuo, o melhor desempenho da coluna de leito fixo foi verificado na operação com vazão igual a  $3 \text{ mL L}^{-1}$  e 0,5 g de leito, sendo possível tratar 810 mL de solução de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de paracetamol por grama de carvão do leito. Estes resultados indicaram que os processos de adsorção propostos apresentam grande potencial para a resolução do problema representado pela contaminação de paracetamol em água e efluentes.

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Esquema indicativo das possíveis fontes de contaminação de águas por fármacos .....	6
<b>Figura 2.2:</b> Molécula de paracetamol. ....	7
<b>Figura 2.3:</b> Representação da dinâmica em uma coluna de adsorção de leito de fixo. ....	16
<b>Figura 3.1:</b> Diagrama do sistema de adsorção em coluna utilizado. ....	20
<b>Figura 4.1:</b> Curva de calibração do paracetamol por espectrofotometria UV/Visível.....	21
<b>Figura 4.2:</b> Variação da remoção de paracetamol para diferentes valores de pH da solução em 60 minutos ( $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ e $m = 1 \text{ g}$ ).....	22
<b>Figura 4.3:</b> Remoção de paracetamol para diferentes tempos de contato com o carvão ativado ( $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ , $m = 1 \text{ g}$ e pH natural).....	23
<b>Figura 4.4:</b> Cinética de Pseudo-primeira ordem. ....	26
<b>Figura 4.5:</b> Cinética de Pseudo-segunda ordem. ....	26
<b>Figura 4.6:</b> Remoção de paracetamol para diferentes concentrações de adsorvente em 240 minutos.....	27
<b>Figura 4.7:</b> Isoterma de adsorção de Redlich-Peterson. ....	30
<b>Figura 4.8:</b> Comportamento crescente da isoterma para alguns compostos fenólicos ....	30
<b>Figura 4.9:</b> Representação esquemática da provável orientação de moléculas de fenol adsorvidas na superfície de grafite em meio aquoso. ....	31
<b>Figura 4.10:</b> Curvas de ruptura da coluna para diferentes condições de operação .....	32
<b>Figura 4.11:</b> Curvas de ruptura em termos do volume tratado.....	33

---

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Classificação e principal função dos tratamentos de efluentes. ....	9
<b>Tabela 4.1:</b> Análise de variância para os ensaios de remoção de paracetamol em diferentes valores de pH. ....	22
<b>Tabela 4.2:</b> Tabela ANOVA para os dados referentes aos ensaios de 180 a 360 minutos de contato. ....	24
<b>Tabela 4.3:</b> Tabela ANOVA para os dados referentes aos ensaios de 150 a 360 minutos de contato. ....	24
<b>Tabela 4.4:</b> Tabela ANOVA para os dados referentes aos ensaios de concentração 5, 7,5 e 10 g L <sup>-1</sup> de carvão ativado.....	28
<b>Tabela 4.5:</b> Tabela ANOVA para os dados referentes aos ensaios de concentração 10, 12,5 e 15 g L <sup>-1</sup> de carvão ativado.....	28
<b>Tabela 4.6:</b> Constantes obtidas para as isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. ....	29
<b>Tabela 4.7:</b> Resumo do desempenho da coluna para diferentes condições de operação. ....	34



## **Lista de Símbolos**

- $a_R$  - Constante de isoterma de Redlich-Peterson ( $L\ mg^{-1}$ ).
- $C$  - Concentração no tempo ( $mg\ L^{-1}$ ).
- $C_0$  - Concentração inicial ( $mg\ L^{-1}$ ).
- $C_e$  - Concentração da solução em equilíbrio ( $mg\ L^{-1}$ ).
- $g$  - Constante empírica da isoterma de Redlich-Peterson entre 0 e 1.
- $K_1$  - Constante de taxa de adsorção ( $min^{-1}$ ).
- $K_2$  - Constante de velocidade ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ).
- $k_F$  - Constante de Freundlich ( $mg^{1-(1/n)}\ L^{1/n}\ g^{-1}$ ).
- $k_L$  - Constante Langmuir ( $L\ mg^{-1}$ ).
- $k_R$  - Constante de isoterma de Redlich-Peterson ( $L\ mg^{-1}$ ).
- $n$  - Constante de Redlich-Peterson para a intensidade de adsorção.
- $pK_a$  - Constante de acidez.
- $q_1$  - Quantidade adsorvida no equilíbrio ( $mg\ g^{-1}$ ).
- $q_2$  - Quantidade adsorvida no equilíbrio ( $mg\ g^{-1}$ ).
- $q_e$  - Quantidade adsorvida no equilíbrio ( $mg\ g^{-1}$ ).
- $q_{max}$  - Quantidade máxima que poderá ser adsorvida pelo sólido ( $mg\ g^{-1}$ ).
- $q_t$  - Quantidades adsorvida no tempo ( $mg\ g^{-1}$ ).
- $R$  - Remoção de carvão, em percentual.
- $R^2$  - Coeficiente de determinação.
- $t$  - Tempo.
- $t_R$  - Tempo de ruptura da coluna (min).
- $t_S$  - Tempo de saturação da coluna (min).

V - Volume da solução (mL).

$V_t$  - Volume de efluente tratado por grama de leito da coluna.

X - Massa de carvão (g).

$\alpha$  – Nível de significância, parâmetro da Análise de Variância.

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

Fe(II) - Óxido ferroso.

Fe(III) - Óxido férrico.

PCDD - Dibenzodioxinas policloradas. Do inglês, *polychlorinated dibenzodioxins*.

PCDF - Policlorodibenzofuranos. Do inglês, *polychlorodibenzofurans*.

EDC - Compostos Endócrino-Disruptores. Do inglês, *Endocrine Disrupting Chemicals*.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

WFD - Do inglês, Water Framework Directive.

FDA - Do inglês, Food and Drug Administration.

POA - Processo Oxidativo Avançado.

RSSCT - Testes rápidos em coluna de pequena escala. Do inglês, *rapid small-scale column tests*.

LASOP - Laboratório de Separação e Operações Unitárias.

RPM - Rotações por minuto.

ANOVA - Análise de variância. Do inglês, *Analysis of Variance*.

UV - Ultravioleta.

pH - Potencial hidrogeniônico.

ZTM - Zona de Transferência de Massa.



## 1 Introdução

A partir dos anos 2000 a evolução de métodos analíticos possibilitou a detecção de uma nova classe de contaminantes em corpos hídricos, os chamados poluentes emergentes. Compostos bioativos como fármacos, produtos de higiene pessoal e outros, passaram a gerar uma maior preocupação ambiental uma vez que suas propriedades de interação com o sistema endócrino dos animais geram efeitos mesmo em concentrações muito baixas (BERETTA *et al.*, 2014, DAUGHTON; TERNES, 2008, RICHARDSON, 1999)

Os fármacos são desenvolvidos para atuar no organismo-alvo, contudo, sofrem uma biotransformação incompleta, sendo excretados parcialmente inalterados (KÜMMERER, 2004). Estes contaminantes já foram detectados em diversos recursos hídricos, como águas superficiais, subterrâneas e potáveis em países da Europa, Ásia e América, incluindo o Brasil (HEBERER, 2002, KÜMMERER, 2004)

O paracetamol destaca-se por ser um dos fármacos mais utilizados no mundo (RANGLES *et al.*, 2016). Apesar de considerado uma droga segura, recentes debates procuram estudar seus efeitos a longo prazo, estando seu consumo crônico associado a uma série de efeitos adversos na saúde humana (CRAIG *et al.*, 2012, ROBERTS *et al.*, 2015).

Assim, é de grande importância desenvolver tecnologias e métodos que complementem os tratamentos de efluentes normalmente utilizados, os quais são ineficientes na remoção deste tipo de composto e acarretam a sua acumulação em diversas matrizes ambientais (CAMPANHA *et al.*, 2014, BASILE *et al.*, 2011). Alternativas de tratamentos terciários incluem os processos oxidativos avançados, a desinfecção, a separação por membranas e a adsorção (LINS, 2010).

A adsorção em carvão ativado é um dos processos de tratamento que vem sendo amplamente estudado e tem demonstrado ser uma boa alternativa para a remoção de compostos recalcitrantes (BORBA, 2006). As suas vantagens envolvem o baixo custo de implantação e a facilidade na sua operação frente aos demais métodos, além de apresentar elevada eficiência em muitos sistemas (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013, FAUZIAH; DRAMAN; MOHD, 2015).

Em processos industriais, a adsorção geralmente é conduzida de forma contínua em uma coluna de leito fixo. O efluente a ser tratado atravessa o leito que contém o adsorvente com velocidade constante, permitindo que as partículas sólidas de carvão adsorvam os componentes presentes na fase fluida (GEANKOPLIS, 1993). Neste sentido, a condução de testes rápidos de coluna em pequena escala são importantes para compreender a dinâmica de adsorção do poluente e possibilitar a sua aplicação em escala real (GARCÍA-MATEOS *et al.* 2015, NGUYEN *et al.* 2011).

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de paracetamol de soluções aquosas através de experimentos de adsorção utilizando carvão ativado comercial como sólido adsorvente em processo descontínuo e contínuo. Para isso, a influência dos fatores como o pH do meio, o tempo de contato e a concentração de sólido serão avaliadas em experimentos em batelada. Ainda, será realizada a investigação da cinética, assim como o equilíbrio de adsorção do sistema através de isotermas. A remoção do fármaco será estudada também em coluna de leito fixo, onde serão avaliados os parâmetros de vazão e altura do leito a fim de identificar como estes fatores afetam o desempenho do processo contínuo.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Histórico

Durante as décadas de 70 a 90 os principais contaminantes detectados em mananciais de água e efluentes eram pesticidas e intermediários químicos altamente tóxicos. Estes poluentes eram resultantes das atividades humanas em crescimento na época e preocupavam devido a sua persistência à degradação ambiental. Foi apenas a partir dos anos 2000 que uma nova classe de poluentes passou a fazer parte deste contexto, como compostos bioativos, fármacos, produtos de cuidados pessoais, protetores solares, fragrâncias, anti-infectantes, plastificantes, retardadores de chamas e nanomateriais, que passaram a ser produzidos em escalas cada vez maiores (DAUGHTON; TERNES, 2008, SEGURA *et al.*, 2009, RAMAKRISHNAN *et al.*, 2014).

A poluição aquática é particularmente perigosa, pois os seres vivos ficam expostos a contaminantes de forma contínua e, inclusive, através das gerações. Esta situação pode gerar efeitos cumulativos, detectados quando já se tornaram irreversíveis, tendo em vista que antes disso as mudanças poderiam ser atribuídas a adaptação natural (DAUGHTON; TERNES, 2008).

O aumento do interesse por essa nova classe de poluentes deve-se não apenas aos trabalhos pioneiros publicados por Thomas Ternes durante a década de 90, alertando para estes riscos, como também ao desenvolvimento de técnicas analíticas que possibilitaram a detecção de tais compostos em baixas faixas de concentração, permitindo uma abordagem profilática (RICHARDSON, 2001). Richardson (2008) ressalta o papel fundamental que o desenvolvimento de técnicas analíticas cada vez mais precisas desempenha na identificação de novos compostos potencialmente prejudiciais, uma vez que fármacos em efluentes líquidos costumam apresentar concentrações da ordem de nanogramas por litro.

Entre os anos de 1996 e 1998 alguns estudos já se preocupavam em buscar a presença de poluentes em água potável, conforme reporta RICHARDSON (1999) em sua revisão periódica publicada na *Water Analysis*. Nela, referenciam-se estudos a respeito de pesticidas ácidos encontrados em água potável na Grécia (TSIPI *et al.*, 1998), dibenzodioxinas policloradas (PCDDs, *polychlorinated dibenzodioxins*) e dibenzofuranos policlorados (PCDF, *polychlorodibenzofurans*) encontrados tanto em água potável como águas superficiais na Rússia (MAYSTRENKO *et al.*, 1998). Chung *et al.* (1997) reportaram a presença de mais de oitenta poluentes, incluindo hidrocarbonetos poliaromáticos, compostos orgânicos voláteis, pesticidas, metais e outros, em rios e sistemas de distribuição de águas na Coreia. Contaminantes como naftalenos policlorados foram reportados em águas subterrâneas em Barcelona, Espanha. Nos Estados Unidos também foram detectados diversos poluentes industriais como epicloridrina, benzidina e naftaleno, supostamente relacionados a casos de câncer infantil (RICHARDSON, 1999).

De acordo com Albers *et al.* (2015), as águas subterrâneas, principal fonte de água potável, estão ameaçadas pela poluição de diversos contaminantes, mesmo em concentrações da ordem de microgramas por litro. Estas contaminações possuem caráter recalcitrante, de difícil tratamento, sendo resultados diretos da influência humana que fazem com que estes poluentes migrem gradativamente de outros locais como as zonas de aeração do solo (LI *et al.*, 2015).

Assim, as classes de contaminantes estudados na década de 90 consistiam, basicamente, em compostos clorados, como pesticidas e subprodutos de desinfecção de águas. A menção a produtos farmacêuticos apareceu na revisão feita por Richardson apenas em 2001, junto à classificação dos Compostos Disruptores Endócrinos (EDC, do inglês, *Endocrine Disrupting Chemicals*). Em 2003, o crescente interesse por este tipo de contaminante transformou fármacos, hormônios e EDCs em geral como um importante problema dentro do âmbito da química ambiental, devido a sua presença em diversas fontes de água e de sua remoção incompleta em tratamentos de efluentes (RICHARDSON, 1999, 2003).

## 2.2 Disruptores Endócrinos, Fármacos e o Paracetamol

### 2.2.1 Disruptores Endócrinos

O sistema endócrino dos seres vivos é formado por um complexo sistema de hormônios que regulam o desenvolvimento, crescimento, reprodução e comportamento dos seres vivos. Certos compostos, sintéticos e/ou naturais, possuem características moleculares que os permitem imitar as características estruturais dos hormônios, e, portanto, interferir ou até modificar as funções fisiológicas de um organismo (RICHARDSON, 2001, PAGESUYOIN; LUNG; COLOSI, 2012). Existe uma grande variedade de compostos que podem apresentar estas características, que também se diferem pelo modo de ação e nos níveis de afinidade com os receptores naturais do organismo. O potencial de interferência varia muito entre os compostos, e ainda, entre seus metabólitos (KUMAR; MOHAN, 2011). Devido à vasta gama de compostos disruptores endócrinos (EDCs) conhecidos, ou dos quais se suspeita que apresentem estes efeitos, não há, atualmente, consenso científico a respeito da definição do termo. Entre estes compostos podem ser citados, de forma geral: fármacos, pesticidas, subprodutos orgânicos, hormônios excretados, ftalatos, surfactantes, dioxinas, bifenis policlorados, bisfenóis, parabenos, estrogênios, androgênios, fitoesteróis, isoflavonóides, etoxilatos e ainda outros. (RICHARDSON, 2001, 2003, 2008, KIM *et al.*, 2007, BASILE *et al.*, 2011).

Na natureza, suspeita-se que os disruptores endócrinos sejam responsáveis pelo desaparecimento de certas espécies, pelo aumento de esterilidade em crocodilos, mudança de sexo em peixes e crustáceos e outros problemas. (PAGESUYOIN; LUNG; COLOSI, 2012). Seres humanos podem ser expostos aos compostos disruptores através da ingestão de água potável contaminada por estes compostos, uma vez que os tratamentos usuais não são capazes de removê-los em sua totalidade (RICHARDSON, 2008, SNYDER *et al.*, 2007). Contudo, os reais impactos que estas substâncias possuem sobre a saúde humana não foram perfeitamente identificados até o momento (DELGADO *et al.*, 2012, RAMAKRISHNAN *et al.*, 2014).

Dessa forma, as evidências das atividades metabólicas dos EDCs costumam ser incompletas, limitadas ou ainda, controversas, tornando qualquer lista de compostos meramente especulativa (KIM *et al.*, 2007). Esta situação complica o entendimento dos impactos sanitários e ambientais de compostos específicos, ou ainda, a identificação de questões mais importantes, como uma abordagem sistemática que busque entender a origem dos mesmos (KÜMMERER, 2004). Por conveniência, Basile *et al.* (2011) agrupam os EDCs em classes baseadas em suas similaridades estruturais, gerando três principais

classificações: pesticidas, produtos de higiene pessoal e fármacos, onde está incluído o paracetamol, foco deste trabalho.

### 2.2.2 Fármacos

Kümmerer (2004) descreve os compostos farmacêuticos ativos, ou fármacos, como moléculas complexas com diversas funcionalidades e com propriedades tanto físico-químicas como biológicas. Elas são desenvolvidas e utilizadas por sua atividade biológica específica e notável natureza iônica, e em sua maioria, polar, atuando no organismo-alvo em concentrações relativamente baixas (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013, PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2014).

O peso molecular destes compostos varia tipicamente entre 300 e 1000 Da e são usualmente classificados de acordo com seus efeitos terapêuticos em detrimento de sua estrutura química. Destes, os grupos mais comumente detectados em água, segundo Rivera-Utrilla *et al.* (2013), são: anti-inflamatórios e analgésicos (paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno e diclofenaco), antidepressivos (benzodiazepinas), antiepilépticos (carbamazepina), redutores de lipídeos (fibratos), beta-bloqueadores (atenolol, propanolol, e metoprolol), drogas antinucleares e anti-histamínicas (ranitidina e famotidina), antibióticos (tetraciclina, macrolídeos, betalactâmicos, penicilinas, quinolonas, sulfonamidas, fluoroquinolonas, cloranfenicol e derivados de imidazol), e também drogas ilícitas como cocaína, barbituratos, metadona, anfetaminas, heroína e outros. Além dos princípios ativos, os medicamentos podem conter também coadjuvantes e pigmentos, que são, neste caso, de menor importância em termos da contaminação ambiental (KÜMMERER, 2009).

Muitos destes fármacos sofrem biotransformação dentro do organismo receptor. Essa biodegradação modifica a estrutura ativa da molécula, o que poderá resultar tanto em uma menor atividade metabólica como em um aumento da solubilidade do fármaco em água. De forma geral, no entanto, esta transformação é incompleta e percentuais de excreção dos compostos ativos podem variar de 0 a 100% (KÜMMERER, 2004, KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009, REHMAN *et al.*, 2015).

Assim, os fármacos atingem as diversas matrizes ambientais como resultado do uso doméstico pelo homem (ingestão e posterior excreção) e também através de descartes da indústria farmacêutica, hospitais e também clínicas veterinárias (BEHERA *et al.*, 2011). Não obstante, o desenvolvimento de novas drogas aumentou de forma a acompanhar o aumento da expectativa de vida global, aumento da população e do percentual de idosos, fatores que ocasionaram um aumento no consumo de fármacos (CAMPANHA *et al.*, 2014, ERBE, 2014, RODRIGUEZ-MOZAZ; WEINBERG, 2010).

Heberer (2002) reporta a detecção de mais de oitenta fármacos de diferentes classes em diversos países da América e da Europa, entre eles a Áustria, Brasil, Canadá, Croácia, Inglaterra, Alemanha, Grécia, Espanha, Suíça e Estados Unidos. Estes poluentes foram encontrados em efluentes tanto na entrada quanto na saída de plantas de tratamento de esgoto, bem como águas superficiais e subterrâneas. Cabeza *et al.* (2012) encontraram 49 fármacos, incluindo o paracetamol, em amostras de água tratada de uma estação de tratamento próxima a Barcelona, na Espanha. Em Wales, no Reino Unido, altas concentrações de paracetamol (>180 microgramas por litro), codeína e outros EDCs foram detectados nas águas tratadas despejadas em rios, conforme reportam Kasprzyk-Hordern;



Dinsdale; Guwy, 2009. Melo *et al.* (2009) fazem uma extensa revisão bibliográfica sobre a detecção de analgésicos, e outros fármacos relacionados, em esgotos domésticos, águas superficiais e subterrâneas da Suécia, França, Finlândia e outros. As concentrações variam entre menos de um micrograma por litro, até valores como acima de 50, como no caso do ibuprofeno em esgoto bruto no Brasil.

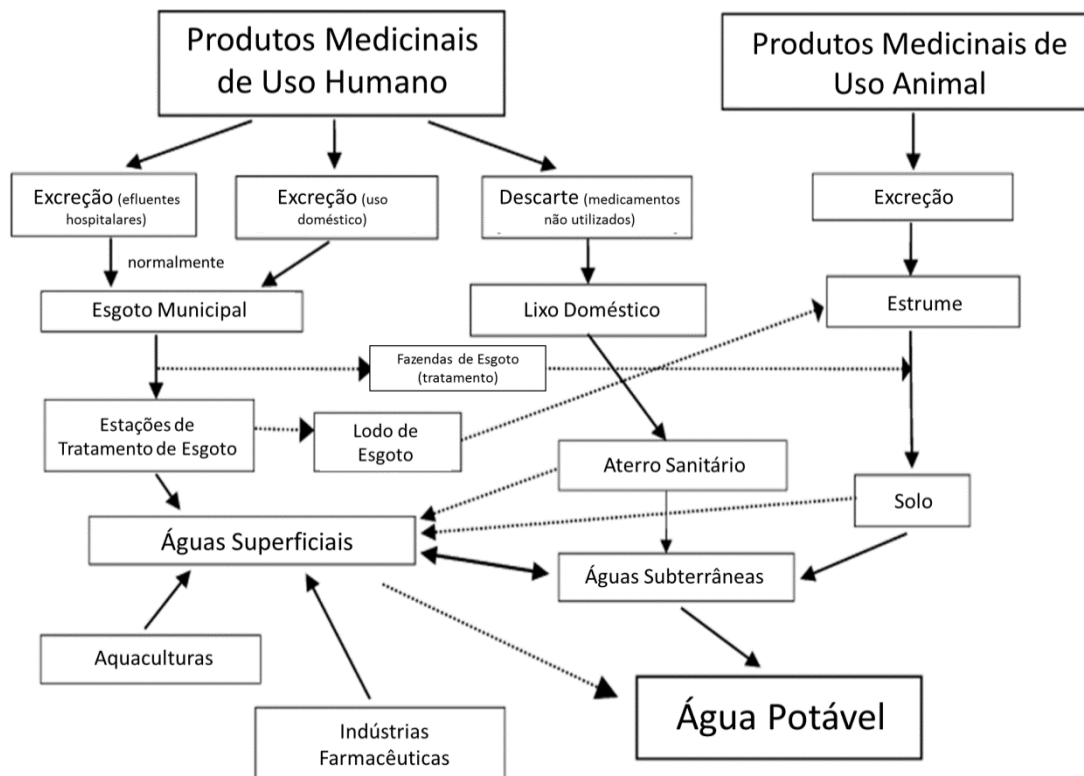
A Índia e os países asiáticos foram as economias que mais cresceram, ampliando a produção industrial de fármacos nos últimos anos, fato que preocupa sob o ponto de vista ambiental (REHMAN *et al.*, 2015). Fick *et al.* (2009) apud REHMAN *et al.* (2015) encontraram diversos fármacos em rios próximos ao distrito industrial de Patancheru, na Índia, contendo altas doses (em miligramas por litro) de diversos compostos de uso prescrito. Estas espécies químicas também foram encontradas em esgotos na China (LIU; WONG, 2013) e em efluentes de estações de tratamento na Coreia, sendo o paracetamol um dos mais abundantes (BEHERA *et al.*, 2011).

No Brasil, estes compostos foram encontrados em sedimentos marinhos da Bahia de Todos os Santos na ordem de nanogramas por grama de sedimento (BERETTA *et al.*, 2014). No estado de São Paulo, traços de colesterol, bisfenol A, cafeína e 17- $\beta$ estradiol estavam presentes em amostras de água potável na faixa de microgramas por litro (SODRÉ; LOCATELLI; JARDIM, 2010). No Rio de Janeiro foram analisadas amostras de água de rios próximos a centros urbanos, apontando a presença de naproxeno e diclofenaco em concentrações da faixa de poucos nanogramas por litro. Em águas tratadas por estações municipais foram encontradas concentrações de antiinflamatórios inferiores a 1 micrograma por litro (STUMPF *et al.*, 1999).

Os mecanismos responsáveis por estas contaminações variam de acordo com o tipo de água contaminada. Em seu trabalho, Heberer (2002) propõe as principais rotas deste processo de contaminação, indicadas na Figura 2.1. A difícil degradação dos compostos tanto no ambiente natural como nas estações de tratamento de efluentes é apontada como principal causa.

Os processos ineficientes utilizados para a remoção destes compostos comprometem não somente o reuso sustentável de água, uma vez que até mesmo em baixas concentrações os mesmos oferecem riscos à saúde, como sua exposição contínua e crescente é causadora de efeitos adversos em organismos aquáticos (BERETTA *et al.*, 2014). A remoção incompleta destes compostos ativos em plantas de tratamento de esgoto permite sua chegada até corpos hídricos.

**Figura 2.1:** Esquema indicativo das possíveis fontes de contaminação de águas por fármacos.



Adaptado de HEBERER, 2002.

Huerta-Fontela *et al.* (2008) indicam a remoção de 75 a 99% de compostos psicoativos como cafeína e nicotina encontrados em efluentes de estações de tratamento no nordeste da Espanha. Na Coreia, Behera *et al.* (2011) reportam remoções superiores a 98% para paracetamol e ibuprofeno existentes no efluente tratado de cinco estações de tratamento. Ainda assim, as concentrações de saída destes compostos ficaram na faixa de 10 a 20 microgramas por litro, em média. No Reino Unido, a eficiência de remoção de medicamentos como ibuprofeno e paracetamol em estações de tratamento é percentualmente alta, de acordo com Petrie; Barden; Kasprzyk-Hordern (2014), ainda que as concentrações dos efluentes mantenham-se desde alguns nanogramas até pouco miligramas por litro. Mailler *et al.* (2015) reportam ainda que para concentrações de entrada em torno de 30 nanogramas por litro, a remoção de paracetamol em seis estações de tratamento nos arredores de Paris foi praticamente nula. Assim, se inicialmente estes compostos exerciam efeitos desejáveis no organismo-alvo, após o fim de seu ciclo previsto, passam a exercer efeitos adversos em organismos e no meio ambiente (CAMPANHA *et al.*, 2014, KÜMMERER, 2004).

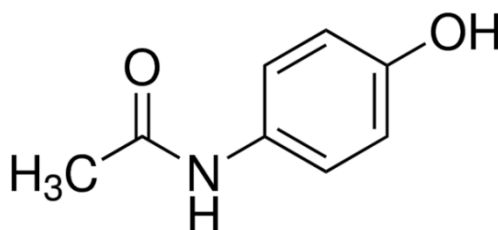
Pouca informação existe a respeito do ciclo dos fármacos na natureza e sua distribuição em corpos aquáticos, além de a falta de padrões de análise e acompanhamento dificultarem o mapeamento de seus efeitos na saúde humana (GEISSEN *et al.*, 2015). Ainda assim, há comprovação de que estes efeitos possam ocorrer, afetando desde órgãos de mamíferos até promovendo o colapso de populações inteiras de alguns animais (DAUGHTON; TERNES, 2008, BERETTA *et al.*, 2014, DELGADO *et al.*, 2012). Dessa forma, é de grande importância desenvolver tecnologias e métodos que auxiliem no

aprofundamento destes estudos e resolução dos problemas a eles relacionados (RODRIGUEZ-MOZAZ; WEINBERG, 2010).

### 2.2.3 Paracetamol

O N-Acetil-4-aminofenol, N-(4-hidroxifenil)etanamida, acetaminofeno ou ainda, de nome internacional não proprietário, paracetamol, é um composto com atividade farmacocinética utilizado por suas propriedades analgésicas e antipiréticas clinicamente significativas (TIMBRELL, 2000). Apresenta-se como um pó branco e cristalino pouco solúvel em água, facilmente solúvel em álcool e quase insolúvel em éter. Sua massa molecular é de 151,16 g por g mol e sua estrutura consiste em um anel benzênico substituído por um grupo hidroxila e uma etanamida nas posições 1 e 4, conforme ilustrado na Figura 2.2 (SIGMA ALDRICH, [s.d.], BALES; NICHOLSON; SADLER, 1985).

**Figura 2.2:** Molécula de paracetamol.



Fonte: Sigma-Aldrich.

O fato do mecanismo de atuação do paracetamol ter sido descoberto somente em 2005 não o impede de ser descrito frequentemente como um dos fármacos mais consumidos no planeta (RANDLES *et al.*, 2016). Entre as principais razões estão a sua fácil disponibilidade, suas propriedades analgésicas e o fato do seu uso ser considerado seguro por não apresentar efeitos fisiológicos colaterais imediatos, como sonolência e irritação gástrica (BERTOLINI *et al.*, 2006). Segundo dados da entidade Transparência de Mercado (*Transparency Market Research*), os Estados Unidos lideraram o ranking mundial de consumo deste medicamento em 2013, estando o Brasil em terceiro colocado em consumo na América Latina (GHUMARE, 2015).

Apesar de ser considerada uma droga segura, com doses tóxicas da ordem de 7,5 gramas por dia para um indivíduo adulto, recentes casos de abuso no consumo, principalmente nos Estados Unidos e Reino Unido, acenderam as discussões a respeito da segurança de sua utilização. Quando ingerido em grandes doses, o paracetamol pode causar necrose hepática e falha renal, apesar de raramente acometer os demais órgãos (CRAIG *et al.*, 2012). Um relatório de Roberts *et al.* (2015) analisou 1888 estudos de caso e concluiu haver relação entre o uso recorrente de paracetamol e o aumento de risco morte por efeitos adversos decorrentes de problemas cardiovasculares, gastrointestinais e renais.

Walter *et al.* (2011) associam o alto consumo do paracetamol a formação de tumores e doenças do sangue. Outros estudos ainda apontam efeitos como a diminuição da empatia interpessoal e atenuação da capacidade de avaliação de erros. Estes efeitos podem ter relação com o mecanismo de funcionamento do fármaco, uma vez que canabinóides e neurocompostos similares estão associados à regulação de funções cognitivas como fome, reprodução, e podem estar envolvidos no desenvolvimento de doenças neurodegenerativas, fisiopatologia do choque, inibição de crescimento de células

cancerígenas e outros (MISCHKOWSKI; CROCKER; WAY, 2016, RANGLES *et al.*, 2016, BESSEMS; VERMEULEN, 2001).

### 2.3 Legislação sobre a presença de fármacos em água e efluentes

O Brasil está entre os cinco maiores consumidores de medicamentos no mundo e ainda há uma tendência de crescimento neste mercado atrelado a previsão de duplicação do percentual de idosos na população até 2025 (ERBE, 2014). Apesar da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) incluir os resíduos farmacológicos sólidos na classificação de resíduos químicos, dispondo de regulamento técnico para o gerenciamento e destinação adequada, ainda não estão estabelecidas políticas de logística reversa no setor (RODRIGUES, 2009).

Com relação aos efluentes líquidos e seus limites para disposição em corpos aquáticos, a legislação brasileira é ainda menos restritiva. Os critérios de potabilidade da água, estipulados pela portaria 2.914 do Ministério da Saúde de 2011, não faz nenhuma referência aos limites permitidos para a presença de fármacos. Quanto aos interferentes endócrinos, a Portaria faz menção ao plano de segurança da água a qual avalia a qualidade da água bruta e não da tratada, e estipula que tratamentos adequados deverão ser feitos quando atingidos certos níveis de concentração de EDCs (ERBE, 2014, PINTO *et al.*, 2014).

Na Europa a discussão acerca desta questão está mais avançada. No começo de 2012, a Federação Europeia das Associações Nacionais de Serviços de Água e Esgoto passou a regular a quantidade de alguns produtos farmacêuticos na água, como o hormônio etinilestradiol e o antiinflamatório diclofenaco, e defendeu novos estudos para estabelecer os limites de outras substâncias. Desde 2000, existe uma normativa (*Water Framework Directive* - WFD) que regulamenta a presença destes compostos na natureza, complementadas por outras diretrizes, recomendações e estratégias posteriores que tratam de estações de tratamento, produção e importação de produtos químicos, emissões industriais e uso de produtos agrícolas (GEISSEN *et al.*, 2015). Apitz *et al.* (2006) afirmam que esta série de medidas buscam a integração dos diferentes setores envolvidos nestas questões, gerando um sistema de gestão melhor integrado e mais eficiente.

A FDA (*Food and Drug Administration*), órgão governamental dos Estados Unidos responsável pelo controle dos alimentos, suplementos alimentares e medicamentos, tem uma postura mais cautelosa em relação às proibições, focando seus esforços em poluentes biológicos e metais pesados (RICHARDSON; TERNES, 2014). Uma petição pública de 2010, em ação conjunta com o Conselho de Defesa dos Recursos Nacionais e a Central de Legislação Ambiental de *Great Lakes*, requisitava à FDA uma melhor avaliação dos efeitos residuais estimados para novos medicamentos, no que a lei então definia como limite 1 ppb (parte por bilhão). A requisição foi negada com base no efeito de diluição que ocorre com os poluentes após o tratamento de efluentes (FALLIK, 2013).

Em 2012, a Agência de Proteção Ambiental Americana (*Environmental Protection Agency* – EPA) deu início a pesquisas com o objetivo de estipular limites legais para esses poluentes, no entanto, de acordo com Bienkowski (2013), não existem atualmente regulamentações para fármacos em água potável ou esgoto, ainda que doze deles estejam listados como compostos a ser considerados. De forma geral, este posicionamento explica o fato de ser escasso na literatura referências à legislação americana, prevalecendo a europeia como modelo mais desenvolvido (RICHARDSON; KIMURA, 2016).

O aumento da quantidade de novos produtos dificulta o estabelecimento de limites seguros quanto ao consumo de fármacos presentes na água. Ressaltam-se, ainda, os possíveis efeitos sinérgicos resultante da combinação destes poluentes, tornando este quadro insustentável se não forem adotadas tecnologias específicas orientadas para a remoção dos mesmos (BASILE *et al.*, 2011).

## 2.4 Tecnologias de tratamento de águas

A remoção ou degradação de um determinado poluente varia de acordo com o grupo ao qual pertence a molécula (RODRIGUES, 2009). De forma geral, ao passar por uma estação de tratamento, ele pode ter três destinos: ser biodegradável, e, portanto, ser mineralizado a gás carbônico e água; sofrer processo metabólico com degradação parcial; ou ter caráter persistente e permanecer inalterado (BILA; DEZOTTI, 2003). No Brasil, os dois últimos são predominantes, uma vez que as estações de tratamento de esgoto são ineficientes quanto à remoção total de fármacos ao utilizarem processos primários e secundários (MAILLER *et al.*, 2015, ROHLOFF, 2011). A Tabela 2.1, abaixo, exemplifica estes tratamentos de acordo com sua classificação.

**Tabela 2.1:** Classificação e principal função dos tratamentos de efluentes.

PRELIMINAR	PRIMÁRIO	SECUNDÁRIO	TERCIÁRIO
Gradeamento/ Desarenação	Coagulação/ Floculação/ Sedimentação/ Flotação	Processos Biológicos	Processos Biológicos ou Físico-Químicos
Remoção de sólidos grosseiros, areia, óleos e gorduras	Remoção de sólidos suspensos	Remoção de sólidos dissolvidos	Remoção de Poluentes em Concentrações Residuais

Adaptado de ROHLOFF, (2011).

Erbe (2014) propõe a minimização gradativa da introdução de medicamentos persistentes em água e efluentes através da substituição por fármacos biodegradáveis. Basile *et al.* (2011) complementam esta visão de produção limpa com duas alternativas fim-de-tubo como único caminho para a proteção ambiental e sanitária adequada. A primeira consiste na otimização das condições de operação nas plantas existentes. Esta é uma abordagem menos abrangente ao não contemplar a especificidade de todas as estruturas químicas que os fármacos podem apresentar, uma vez que são um grupo bastante heterogêneo. A segunda opção consiste na instalação de tecnologias adicionais nas plantas já existentes.

Neste contexto, os tratamentos terciários são alternativas viáveis para o tratamento de poluentes recalcitrantes, pois eles têm como objetivo a remoção de poluentes que apresentam toxicidade ou são de difícil degradação biológica (BARBOSA, 2012). Entre os mais utilizados, de acordo com Lins (2010), são: desinfecção, adsorção por carvão ativado, processos de separação por membranas e processos oxidativos avançados.

### 2.4.1 Desinfecção

Os processos de desinfecção têm como objetivo principal a remoção de patógenos. O agente eliminador mais comum é o cloro, que é adicionado em meio aquoso por meio de cloritos e hipocloritos (NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2008). Ele é capaz de eliminar odores, sabores e, ainda, auxilia na diminuição da turbidez da água.

Como vantagens de sua aplicação, possui baixo custo e um efeito residual longo, agindo nas bactérias e vírus pela reação do ácido hipocloroso com a estrutura celular. Outros processos utilizados para desinfecção são a radiação ultravioleta, adição de ozônio, iodo e prata (ROHLOFF, 2011). Com relação aos compostos orgânicos, há ainda uma preocupação com a formação de subprodutos tóxicos (RICHARDSON; KIMURA, 2016).

#### 2.4.2 Separação por Membranas

O uso de membranas para o tratamento de água é considerado um processo promissor, pois não necessita a aplicação de produtos químicos (ERBA *et al.*, 2012). Membranas de baixa pressão são capazes de remover organismos patogênicos como bactérias, coliformes e vírus. Elas podem ser usadas também como alternativas de pré-tratamento de processos de alta pressão, como a osmose reversa e nanofiltração (DELGADO *et al.*, 2012).

Com relação à remoção de disruptores endócrinos, a eficiência do processo depende diretamente das características da membrana e da estrutura do contaminante, de modo que a microfiltração e ultrafiltração não se mostram eficientes (SNYDER *et al.*, 2007). Por outro lado, a osmose reversa e nanofiltração conseguem remover praticamente toda a matéria orgânica e inorgânica (KIM *et al.*, 2007). Entre suas desvantagens estão o alto consumo energético e a geração de efluentes concentrados, apesar de desempenharem um papel importante em regiões de difícil acesso a recursos hídricos, recuperando a água pra todo tipo de uso (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013).

#### 2.4.3 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias que se baseiam na oxidação de compostos orgânicos através da geração e consequente reação promovida por radicais hidroxila, que possuem alto poder oxidante. De forma geral, os POAs são capazes de promover a degradação de muitos compostos de forma não seletiva, ou ainda, modificar sua estrutura tornando compostos previamente biorefratários em biodegradáveis (LINS, 2010, TROVÓ; MELO; NOGUEIRA, 2008).

O processo oxidativo avançado denominado Fenton produz radicais hidroxila a partir da clivagem do peróxido de hidrogênio por Fe(II), que se oxida a Fe(III). A taxa de reação diminui durante o processo devido ao consumo dos reagentes, uma vez que a redução do Fe(III) a Fe(II) é extremamente lenta (DURIGAN; VAZ; PERALTA-ZAMORA, 2012). É possível ainda gerar radicais hidroxila pelo uso tanto do Ferro como da luz UV, processo chamado de foto-Fenton. Neste caso a redução do metal é acelerada pela radiação, realimentando a reação original de geração de radicais (MELO *et al.*, 2009). Este tipo de processo vem sendo bastante utilizado na remoção de contaminantes emergentes. Algumas de suas limitações são sua dependência das concentrações e faixa de pH (TROVÓ; MELO; NOGUEIRA, 2008).

O tratamento com ozônio, também chamado de ozonização, além de remover patógenos melhora os aspectos organolépticos da água pela degradação de matéria orgânica. Para a degradação de fármacos, apesar de bastante reativo, é seletivo quando usado diretamente. Processos concomitantes como peróxido de hidrogênio, UV e ultrassom são utilizados para aumentar a geração de radicais reativos e atingir melhores eficiências. Normalmente o meio deve ser alcalino para favorecer a decomposição do gás (ZIYLAN; INCE, 2013, WANG; LI; ZHOU, 2013).

Já o processo que combina o peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta é, geralmente, mais eficiente do que o uso de cada um separadamente devido à maior produção de radicais. A luz UV com comprimento de onda próximo ao comprimento de absorção da molécula auxilia na produção de radicais, podendo gerar dois radicais por molécula clivada. É preciso cuidar, contudo, para que o excesso de radicais em altas concentrações de peróxido não acabe inibindo a reação de degradação (BARBOSA, 2012).

Um dos maiores desafios da aplicação dos POAs com relação à degradação de poluentes emergentes como os fármacos é a possibilidade de promover apenas degradação parcial do contaminante, em vez da sua total mineralização. Como esses processos envolvem diferentes etapas e várias reações que resultam em diferentes subprodutos, é importante identificar e avaliar a rota predominante e seus intermediários, uma vez que estes podem apresentar toxicidade ou biodegradabilidade mais desvantajosas que a molécula original (RODRIGUES-SILVA, 2013, MELO *et al.*, 2009).

## **2.5 Adsorção**

A adsorção é o fenômeno físico-químico na qual ocorre a migração de um ou mais componentes da fase fluida para a superfície de um sólido. Essa transferência tem como força motriz a diferença de concentração entre o fluido e a superfície. É um dos muitos processos que vem sendo estudados para a remoção de fármacos da água e uma de suas grandes vantagens é a não geração de subprodutos farmacologicamente ativos ou intermediários tóxicos. Apresenta ainda fácil operação, baixo custo e alta eficiência em muitos processos (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013, EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2010, BORBA, 2006).

### *2.5.1 Materiais Adsorventes*

Os adsorventes são sólidos muito porosos, que oferecem sítios para a adsorção devido à sua elevada área superficial. Partículas maiores possuem elevada resistência no interior dos poros, inviabilizando a difusão na superfície interna, sendo preferíveis as de menor granulometria (THUROW, 2015).

Entre os materiais adsorventes que são utilizados se encontram as zeólitas, a alumina ativada, e sílicas mesoporosas. Os materiais carbônicos, como o carvão ativado, têm sido amplamente utilizados devido a sua alta área específica, abundância de estruturas porosas e forte interação superficial (RAD; HARIRIAN; DIVSAR, 2015, FRANÇOIS, 2015).

O carvão ativado, em pó ou granulado, pode ser obtido a partir da madeira, carvão mineral, cascas de nozes e muitas outras fontes. Sua produção envolve três etapas básicas: pré-tratamento, carbonização a baixa temperatura e ativação, podendo ser química ou física (YU *et al.*, 2016). Enquanto a ativação física se dá em torno de 800 a 1000 °C pela geração de poros em atmosfera inerte, a química ocorre durante a etapa de carbonização. A ativação química apresenta vantagens como o fato do processo ser mais rápido e oferecer melhor controle da formação de poros devido à adição de reagentes químicos, sendo a opção mais utilizada para produção de carvão ativado de alto desempenho (ADEGOKE; ADEKOLA, 2010).

As características do adsorvente que afetam a adsorção, além da área superficial, são a distribuição dos poros, o tamanho das partículas e a química da superfície (ZANOLLA, 2015). A adsorção não depende simplesmente da ocorrência de poros, mas também da relação entre o tamanho da molécula adsorvida (adsorvato) e seu acesso às estruturas no

interior da superfície, uma vez que apenas serão sorvidas moléculas cujo diâmetro é inferior ao diâmetro do poro (FRANÇOIS, 2015). Neste aspecto, usualmente se atribui a adsorção aos microporos e a difusão aos mesoporos, cujas distribuições são afetadas pelo material de origem e pelo processo de ativação utilizado (COUTO *et al.*, 2015, DELGADO *et al.*, 2012).

### 2.5.2 Mecanismos de Adsorção

Sendo a adsorção o resultado das propriedades intrínsecas de cada sistema, se as condições do meio em que ocorre o fenômeno forem favoráveis, em alguns casos a adsorção pode ser resultante da ligação química entre o sólido adsorvente e o soluto (ZANOLLA, 2015). Essa ligação ocorre pela troca ou compartilhamento de elétrons das moléculas em solução com elementos químicos, complexos ou íons, ligados à superfície do material sólido. Este processo é denominado quimissorção, sendo irreversível, exotérmico e monocamada (BORBA, 2006, HO, 2006).

Forças não-eletrostáticas também existem no sistema e são sempre atrativas. Nelas estão incluídas as forças de Van der Waals, interações hidrofóbicas, determinadas pela solubilidade e ligações de hidrogênio. Estes fatores são afetados pela temperatura e também pelas características do par carvão-molécula (BORBA, 2006, MORENO-CASTILLA, 2004). Quando o processo ocorre por esse tipo de forças, é denominado fisissorção, sendo exotérmico, reversível e passível de multicamadas (SILVA, 2013). De acordo com SHI *et al.* (2012), ainda que a maioria dos mecanismos de adsorção se dê por fisissorção, quando um composto orgânico possui caráter iônico, tornando-se mais polar, este tipo de interação é diminuída em detrimento dos mecanismos eletrostáticos.

### 2.5.3 Adsorção em Batelada

#### Influência das Variáveis

Os ensaios de adsorção em batelada servem para estudar os efeitos dos principais parâmetros que afetam o mecanismo de adsorção, como pH, tempo de contato e concentração de poluente.

De acordo com Rivera-Utrilla *et al.* (2013), o pH da solução exerce um papel importante no processo de sorção. Este parâmetro influencia outras características químicas da solução como a carga superficial e o grau de ionização do soluto, que governam as interações eletrostáticas entre o soluto e o adsorvente (FRANÇOIS, 2015).

Interações eletrostáticas ocorrem quando o adsorvato é um eletrólito que se dissocia na solução experimental, gerando cargas que podem atrair ou repelir a superfície do adsorvente (MORENO-CASTILLA, 2004). Assim, características como a solubilidade, a constante de acidez ( $pK_a$ ), a concentração e os substituintes aromáticos relacionam-se intimamente ao pH por controlar a dissociação destes eletrólitos, a geração e distribuição de cargas positivas e negativas em solução (THUROW, 2015, CATURLA *et al.*, 1988).

Ainda, a composição química do carvão também representa um fator importante, centrando-se nas características da superfície exposta (ZANOLLA, 2015). A presença de heteroátomos (usualmente oxigênio e nitrogênio) pode levar à formação de complexos superficiais que determinam o grau de interação do carvão com a solução (CABRITA, 2009).



A concentração de material adsorvente é importante pois determina capacidade total de adsorção do sistema (BULUT; AYDIN, 2006). Usualmente, quanto mais superfície disponível existir no meio, maior será a capacidade de adsorção pelo aumento da disponibilidade de sítios ativos (SOTELO *et al.*, 2012, CRONJE *et al.*, 2011). Por outro lado, o excesso de material adsorvente poderá acarretar a aglomeração das partículas sólidas, levando a diminuição da quantidade adsorvida (KANNAN; SUNDARAM, 2001). Este efeito está relacionado a sobreposição dos sítios ativos, dificultando a estabilização das moléculas adsorvidas que podem migrar de uma superfície a outra (DUTTA *et al.*, 2015, RAPOSO; LA RUBIA, DE; BORJA, 2009).

Por fim, a temperatura da solução é um fator relevante para o processo de adsorção, pois sua variação pode afetar a velocidade de muitos processos (THUROW, 2015). Maiores temperaturas podem facilitar a difusão ao aumentarem a mobilidade das moléculas ou ainda incrementarem o número de sítios ativos para adsorção (GALHETAS *et al.*, 2015, SAHU; ACHARYA; MEIKAP, 2009).

### Efeito do tempo e cinética de adsorção

Apesar da adsorção ser considerada uma das tecnologias mais promissoras e a melhor disponível para o controle ambiental, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, são necessários estudos para avaliar o funcionamento dos mecanismos em cada caso (SHAHBEIG *et al.*, 2013). A cinética explica o quanto rápida é a taxa de adsorção, sendo um dos mais importantes parâmetros para a implementação da tecnologia. Ainda assim, é pouco avaliada, comprometendo a melhoria de eficiência nestes processos (YU *et al.*, 2016, MORENO-CASTILLA, 2004).

O equilíbrio de adsorção pode ser usado para determinar a distribuição do adsorvato entre a fase fluida e a fase adsorvida no sólido (BORBA, 2006). Este comportamento é similar aquele apresentado pela solubilidade de um gás em uma fase fluida, e o processo que o rege é composto por diferentes etapas, como a difusão do soluto desde o fluido até a superfície do sólido, a difusão da partícula da superfície para os poros e finalmente a adsorção propriamente dita (GEANKOPLIS, 1993). Assim, o tempo de contato entre as fases é relevante para o fenômeno, uma vez que cada etapa poderá apresentar diferentes resistências e velocidades, dependendo das características do sistema, que deverão ser vencidas para atingir o estado equilíbrio (DUNLOP *et al.*, 1976). Tempos muito longos, contudo, podem prejudicar a eficiência da remoção por promover o processo de dessorção (KANNAN; SUNDARAM, 2001).

As equações mais utilizadas para descrever a cinética de adsorção são as de pseudoprimeira e pseudo segunda ordem (KUMAR, K. V., 2006). Ainda que estas equações considerem o processo como um todo, desprezando os passos intermediários, seu estudo atrai interesse por sua significância em avaliar a viabilidade de sistemas de adsorção (QIU *et al.*, 2009).

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem, ou modelo de primeira ordem de Lagergren, foi utilizado por Lagergren em 1898 para descrever sistemas de adsorção para sistemas líquido-sólido. É a primeira equação de taxa a descrever este tipo de fenômeno, sendo largamente utilizada deste então (HO, 2006). É definida da seguinte forma:

$$q_1 = q_t \times (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.1)$$

Onde  $q_1$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente.  $K_1$  é a constante de taxa de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo em minutos.

O modelo de Lagergren descreve a taxa de sorção como função da capacidade de total de sorção e pressupõe, portanto, que haverá um equilíbrio a ser atingido. Contudo, apesar de muitas vezes fornecer um bom coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para os dados experimentais, é falho na previsão teórica deste valor de  $q_e$  (KUMAR, 2006).

Outro modelo cinético amplamente citado na literatura é chamado de pseudosegunda ordem, ou modelo de Ho. Descrito em 1995 para um sistema de íons bivalentes, a equação está indicada a seguir (QIU *et al.*, 2009):

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 \times q_2^2}\right) + (t/q_2)} \quad (2.2)$$

Onde  $q_2$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente.  $K_2$  é a constante de velocidade ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo em minutos.

A equação de pseudosegunda ordem considera a existência de quimissorção (JR.; SCHEUFELE; MÓDENES, 2013). HO (2006) afirma ainda, com base em estudos teóricos de outros autores, que o tipo de cinética está intimamente ligado a concentração inicial de soluto, e que para baixas faixas a pseudosegunda ordem é favorecida.

### Isotermas de adsorção

Para avaliar a capacidade de adsorção de um sistema de carvão ativado-molécula, o caminho mais usual é a obtenção de suas isotermas de adsorção (MORAIS, 2007). O formato desta curva é o primeiro passo para a classificação do fenômeno e entendimento de sua natureza ao permitirem a avaliação do quanto a sorção é favorável (McCabe *et al.*, 2005 apud FRANÇOIS, 2015).

De acordo com Petroni (2004, p. 23)

Os dados de equilíbrio utilizados para a construção das isotermas podem ser obtidos por meio de experimentos realizados com o adsorbato em diferentes concentrações iniciais em contato com uma quantidade fixa de adsorbente, em temperatura constante, por período de tempo previamente estabelecido para que seja assegurada a condição de equilíbrio.

Os formatos mais recorrentes são de Langmuir e Freundlich. O tipo Langmuir ocorre frequentemente, mesmo que suas premissas não sejam satisfeitas. O tipo Freundlich é talvez o mais comum, apresentando um crescimento multicamada indefinido. Isotermas longas e lineares não são usuais neste tipo de fenômeno, limitando-se a ocorrer rapidamente no início de todas as isotermas (CABRITA, 2009).

O modelo de Langmuir é um dos mais tradicionais e considera que à medida que as moléculas são adsorvidas ocorre uma distribuição uniforme formando uma monocamada que cobre a totalidade da superfície. Este modelo desconsidera as interações entre o adsorbato, pressupondo que os sítios ativos possuem a mesma energia, e que uma vez ocupado tornam-se inativos. Assim, a capacidade de adsorção mostra ser finita (SHAHBEIG *et al.*, 2013). Ele pode ser descrito pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{q_{max} \times k_L \times C_e}{1 + k_L \times C_e} \quad (2.3)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio,  $q_{max}$  é a quantidade máxima que poderá ser adsorvida pelo sólido ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_L$  é a constante relacionada a energia livre de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração da solução em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Outro modelo muito utilizado é o de Freundlich. Este modelo descreve adsorção como sendo reversível, não estando restrito a formação de monocamada. Admite uma distribuição logarítmica dos sítios ativos e pode ser descrito pela equação abaixo (SILVA, 2013, SHAHBEIG *et al.*, 2013):

$$q_e = k_F \times C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

Na qual  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_F$  é a constante relacionada capacidade relativa de adsorção do sólido ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$ ),  $n$  é uma constante empírica relacionada a intensidade de adsorção pela heterogeneidade e  $C_e$  é a concentração da solução em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Por fim, a isoterma de Redlich-Peterson é um modelo híbrido dos anteriores, sendo uma equação empírica de três parâmetros. Possui uma dependência linear com a concentração no numerador, enquanto no denominador apresenta um termo exponencial. Por considerar parte das hipóteses do modelo de Freundlich, apesar de manter o comportamento inicial tendendo a Langmuir, não se limita a formação de monocamada (SHAHBEIG *et al.*, 2013). É descrito da seguinte forma:

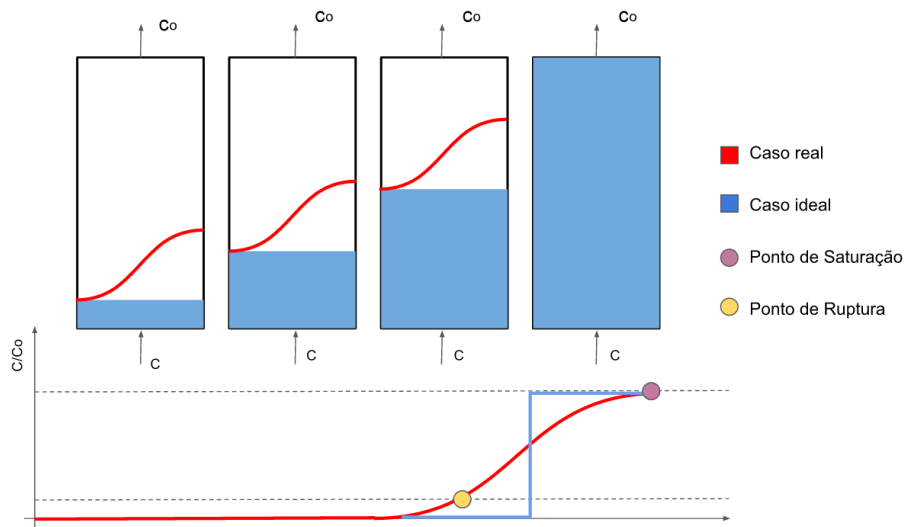
$$q_e = \frac{k_R \times C_e}{1 + a_R \times C_e^g} \quad (2.5)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_R$  e  $a_R$  são as constantes de isoterma ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $g$  é uma constante empírica entre 0 e 1 e  $C_e$  é a concentração da solução em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

#### 2.5.4 Adsorção em Coluna de Leito Fixo

Na adsorção realizada em regime contínuo, o fluido passa através de um leito contendo material adsorvente com uma velocidade constante, em fluxo ascendente ou descendente, onde as partículas sólidas irão adsorver os compostos presentes no fluido. A situação se torna mais complexa quando comparada à adsorção realizada em tanque agitado, pois as resistências à transferência de massa são importantes e o processo ocorre em estado não estacionário. Neste caso, a dinâmica do sistema é que determina a eficiência e não apenas as considerações de equilíbrio (GEANKOPLIS, 1993).

A análise da dinâmica do processo é feita com base no desenvolvimento, bem como na análise da chamada curva de ruptura, apresentada na Figura 2.3, a fim de avaliar tempo de contato e uso do leito (GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015). Esta curva é obtida através do monitoramento da concentração do composto na saída da coluna empacotada, sendo dependente das condições de operação, da geometria e do comportamento de equilíbrio do sistema (BORBA, 2006).

**Figura 2.3:** Representação da dinâmica em uma coluna de adsorção de leito de fixo.

Fonte: adaptado de Borba (2006)

Ao início do contato, a primeira camada de adsorvente é responsável por praticamente toda a transferência de massa, fazendo com que a concentração do soluto no fluido diminua, sendo próxima a zero durante o resto da coluna. Conforme o fluido atravessa o leito, esta camada começa a saturar e, conseqüentemente, a maioria da transferência de massa passa a ocorrer em uma camada seguinte. Assim, a concentração do soluto no fluido é uma função do tempo e da posição na coluna. Esta pequena faixa na qual ocorre, majoritariamente, a adsorção, é denominada Zona de Transferência de Massa (ZTM) (GEANKOPLIS, 1993) e é ilustrada na Figura 2.3 pela faixa vermelha denotada como “Caso real”.

Quando a ZTM começa a atingir o topo da coluna, a concentração de saída,  $C_0$ , passa a aumentar rapidamente, pois não há mais superfície disponível para a adsorção (SOTELO *et al.*, 2013). O ponto em que este comportamento inicia é chamado de ponto de ruptura, e corresponde a 5% da concentração de entrada. O ponto de saturação, por sua vez, pode ser interpretado como a parte final da ZTM, e é normalmente definido quando a concentração de saída atinge 95% da concentração de entrada (SRIVASTAVA *et al.*, 2008, MORENO-CASTILLA, 2004).

Idealmente, caso a separação no leito da coluna fosse totalmente favorável, a representação seria feita por uma função degrau. Ao atingir a saturação, a concentração do líquido iria de zero para a concentração de alimentação (AKSU; GÖNEN, 2004). A curva formada em casos reais, que se desvia do comportamento de fluxo pistão, está relacionada à dispersão axial das moléculas do soluto no adsorvente devido a difusão inter-partícula, equilíbrio de adsorção e da própria hidrodinâmica da coluna (LEE *et al.*, 2007, DUNLOP *et al.*, 1976).

As variáveis que afetam o equilíbrio dinâmico da coluna, de acordo com Canteli (2013), são o pH, altura do leito, vazão e concentração de entrada. Com vazões maiores, geralmente se obtém um tempo de saturação menor, já que a transferência de massa é aumentada. Como efeito, o volume de efluente tratado é menor para uma mesma massa de leito. Para leitos maiores, o tempo de ruptura aumenta, uma vez que há um maior caminho para a ZTM se a vazão for mantida constante. Por outro lado, a exaustão é mais

---

lenta e o tempo de saturação também é aumentado. Estes efeitos geram um volume tratado maior, ainda que a cauda final indique um tratamento menos adequado (FRANCO; HARO; THUROW, E P, 2016, SRIVASTAVA *et al.*, 2008).

Neste sentido, García-Mateos *et al.* (2015) e Nguyen *et al.* (2011) sugerem a utilização de testes rápidos de coluna em pequena escala (do inglês, rapid small-scale column tests - RSSCT) para descrever a dinâmica de adsorção do poluente. Estes testes possibilitam a modelagem de leitos fixos para adsorvatos em pequena escala que reproduzem aceitavelmente o comportamento em escala real (SUMMERS *et al.*, 2013, SNYDER *et al.*, 2007).

### 3 Materiais e Métodos

Todos os ensaios experimentais foram realizados pelo pesquisador no LASOP - Laboratório de Separação e Operações Unitárias da UFRGS, entre os meses de março e maio de 2016.

#### 3.1 Materiais

O paracetamol (4-acetamidofenol, 98 %, CAS 103-90-2) utilizado nos experimentos foi adquirido junto a Sigma-Aldrich. Uma solução-mãe foi preparada através da dissolução de 500 mg paracetamol em 1 L de água destilada. Esta solução foi mantida sob refrigeração e utilizada para o preparo das soluções dos ensaios através de diluição em água destilada.

O carvão ativado granulado comercial (DINÂMICA, CAS 7440-44-0) foi utilizado como adsorvente. Para tanto, o mesmo foi peneirado em malha mesh-tyler 9 de forma a padronizar o tamanho de partícula (diâmetro entre 1,168 e 2,362 mm).

#### 3.2 Metodologia Experimental

##### 3.2.1 Sistema Descontínuo – Batelada

Para os ensaios de adsorção em batelada foram utilizados frascos Schott, de 250 mL de capacidade, preenchidos com 100 mL de solução, variando-se o Ph, a massa de carvão, concentração inicial da solução de paracetamol e o tempo de contato, de acordo com a agenda experimental desenvolvida neste trabalho. A agitação dos recipientes foi feita em agitador de Wagner (Marconi, MA 160BP) a uma velocidade de 28( $\pm$ 2) RPM para promover o contato entre a solução e o adsorvente.

Após o preparo das soluções e medição de suas concentrações, o carvão era pesado em uma balança semi-analítica (Ohaus, Adventurer AR3130, precisão de 0,001 g). Ambos eram postos em contato adicionando-se o carvão ao frasco contendo a solução. Em seguida, o frasco era tampado e colocado sob agitação. A agitação ocorreu à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). O tempo de contato foi medido em um cronômetro digital e definido como o intervalo compreendido entre o momento da adição do carvão ativado no recipiente até o momento em que o frasco era retirado da agitação.

#### Ensaio de pH

A influência do pH no processo de adsorção do paracetamol em carvão ativado foi investigada através de experimentos em diferentes valores de pH: 2, 4, 6, 8 e 10. Para estes ensaios foi utilizada solução de paracetamol de concentração 20 mg L<sup>-1</sup>, a qual apresenta pH natural consistente para diversas medidas realizadas e de valor aproximadamente 5,85. O pH foi ajustado para os valores desejados com o uso de soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico em concentrações de 0,1 M a 1 M. As medidas foram realizadas em um pHmetro digital (Ohaus, Starter 3100) previamente calibrado.

Testes iniciais indicaram que a adição do carvão não altera o pH da solução. Assim, para evitar que a variação do tempo de ajuste fosse uma fonte de erro, optou-se por ajustar o pH da solução antes da adição do adsorvente. A massa de carvão utilizada foi de 1 g para cada experimento. O tempo de contato correspondeu a 60 minutos.

## Ensaio de Tempo e Cinética de Adsorção

O efeito do tempo de contato entre o soluto e o adsorvente no sistema foi investigado através de experimentos que variaram o tempo de contato entre 5 minutos e 6 horas. Para estes ensaios, utilizou-se solução de paracetamol de 20 mg L<sup>-1</sup>, 1 g de carvão ativado e o pH identificado como melhor condição definido pelo ensaio descrito anteriormente.

Para a avaliação da cinética de adsorção, a quantidade adsorvida (em mg de poluente por g de carvão) em cada instante, foi calculada segundo a seguinte equação:

$$q_t = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{X} \quad (3.1)$$

Em que C<sub>0</sub> é a concentração inicial (mg L<sup>-1</sup>), C é a concentração no tempo t (mg L<sup>-1</sup>), V é o volume da solução (mL) e X é a massa de carvão (g).

Os modelos cinéticos de pseudoprimeira (Equação 2.1) e pseudo segunda ordem (Equação 2.2) foram utilizados para analisar os dados experimentais.

### 3.2.2 Definições de Quantidade Adsorvida e Remoção

Para comparar a eficiência de remoção em cada ensaio utilizou-se o conceito de quantidade adsorvida, definida na equação 3.1.

A remoção, por sua vez, foi definida percentualmente, de acordo com a equação abaixo:

$$R = 1 - \frac{C}{C_0} \quad (3.2)$$

Em que C<sub>0</sub> é a concentração inicial da solução (mg L<sup>-1</sup>), C é a concentração no tempo t (mg L<sup>-1</sup>).

## Ensaio de Concentração de Adsorvente

De forma a verificar a influência da concentração de adsorvente na adsorção do paracetamol, variou-se a massa de carvão ativado nos experimentos. As massas testadas foram de 0,5 g, 0,75 g, 1 g, 1,25 g e 1,5 g. Tanto o pH quanto o tempo de contato para estes ensaios foram obtidos com base nos experimentos descritos anteriormente.

## Isoterma de Adsorção

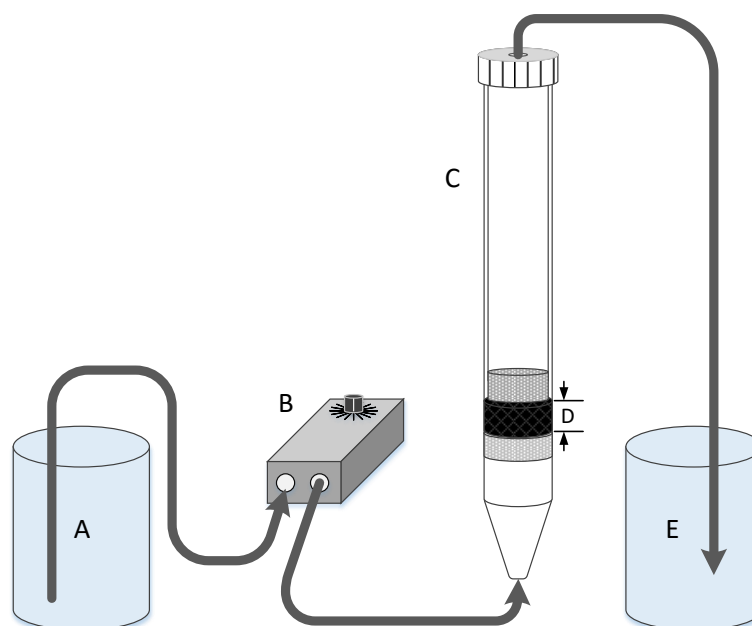
Para investigar o equilíbrio de adsorção foram realizados ensaios utilizando diferentes concentrações de paracetamol: 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 mg L<sup>-1</sup>. Os ensaios foram realizados a 25 °C. Para estes testes, foram utilizados os valores de pH, tempo de contato e massa de adsorvente relativos aos ensaios realizados previamente.

Para cada experimento, foi calculada a quantidade de paracetamol adsorvida segundo a equação 3.1. Foram realizados o ajuste das equações aos dados experimentais para as principais isotermas: Langmuir (Equação 2.3), Freundlich (Equação 2.4) e Redlich-Peterson (Equação 2.5).

### 3.2.3 Sistema Contínuo – Coluna de Leito Fixo

A adsorção de paracetamol em carvão ativado em sistema contínuo foi estudada através de ensaios em coluna de leito fixo. Os experimentos foram realizados em uma coluna de vidro com dimensões de 1,2 cm de diâmetro interno e 20 cm de altura total. Uma bomba peristáltica (MS Tecnopon BP 200) forneceu a vazão necessária, avaliada em 3 e 5 mL min<sup>-1</sup>, para que a solução de paracetamol atravessasse a coluna em fluxo ascendente, conforme indicado na Figura 3.1. O leito de carvão teve sua massa variada em 0,5 e 1 g, que geram alturas de leito de aproximadamente 0,5 e 1 cm, respectivamente. Utilizou-se uma solução de concentração 20 mg L<sup>-1</sup> de paracetamol em pH natural. A operação ocorreu a temperatura ambiente (25 °C) até que se atingisse a saturação da coluna, correspondente ao ponto em que a concentração do efluente na saída equivale a 95% da concentração inicial. Antes de cada experimento, a coluna foi lavada com água destilada por cerca de 30 minutos. O experimento teve início quando a solução de paracetamol começa a ser alimentada para a coluna.

**Figura 3.1:** Diagrama do sistema de adsorção em coluna utilizado. A) Becker plástico com capacidade de cinco litros contendo a solução a ser tratada. B) Bomba peristáltica com ajuste analógico. C) Coluna de leito fixo com êmbolo ajustável. D) Altura do leito de carvão ativado delimitado por duas camadas de vidro sinterizado, uma na base da coluna e a outra na ponta do êmbolo. E) Becker plástico com capacidade de cinco litros para recepção do efluente tratado.



Fonte: próprio autor

### 3.2.4 Metodologia Analítica

O paracetamol em solução foi quantificado em um espectrofotômetro UV/Visível (Thermo Scientific, Genesys 10S UV-Vis). As análises de concentração foram feitas através de medidas da absorbância das amostras no comprimento de onda de 243 nm. Para relacionar a absorbância da amostra com a concentração real do poluente, soluções de diferentes concentrações foram preparadas de forma a traçar uma curva de calibração.



## Sistema descontínuo

Depois de finalizado cada experimento, a solução final era imediatamente filtrada (Papel filtro Quanty JP40 – faixa branca) com o intuito de separar a fase aquosa do carvão. Amostras de concentrações elevadas (superiores a  $40 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram diluídas em proporção 1:10 de forma que a leitura de sua absorvância permanecesse dentro da faixa de detecção do equipamento.

## Sistema contínuo

Para os ensaios em coluna de leito fixo, as análises de espectrofotometria foram feitas durante a operação para melhor monitorar o comportamento das curvas de ruptura. O volume de cada amostra correspondeu a cerca de 2 mL.

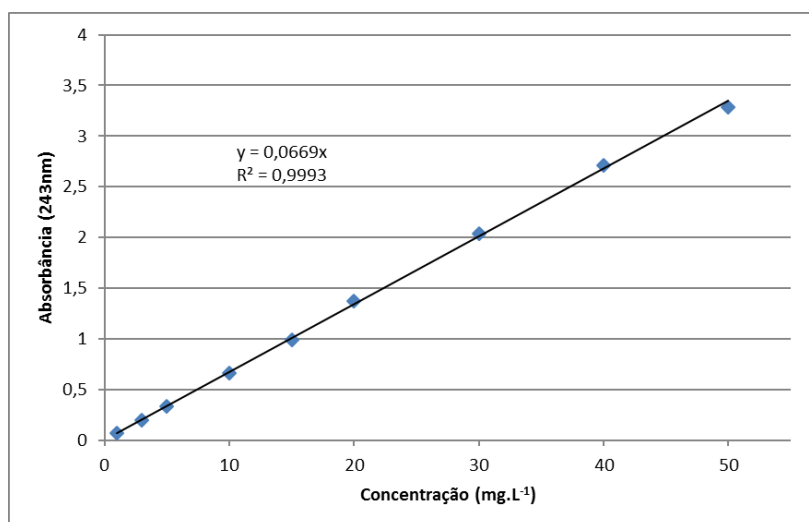
# 4 Resultados e Discussão

## 4.1 Considerações Iniciais

### 4.1.1 Curva de Calibração

A quantificação do paracetamol em solução, conforme indicado no item 3.2.3, foi realizada por espectrofotometria de absorvância da luz ultravioleta. Para tanto, foi construída uma curva de calibração utilizando concentrações conhecidas de solução de paracetamol e medindo as absorvâncias correspondentes, no comprimento de onda de 243 nm. A partir dos pontos fez-se uma regressão linear para a obtenção da equação. A Figura 4.1 apresenta o gráfico obtido.

**Figura 4.1:** Curva de calibração do paracetamol por espectrofotometria UV/Visível. Regressão linear foi adicionada ao gráfico.



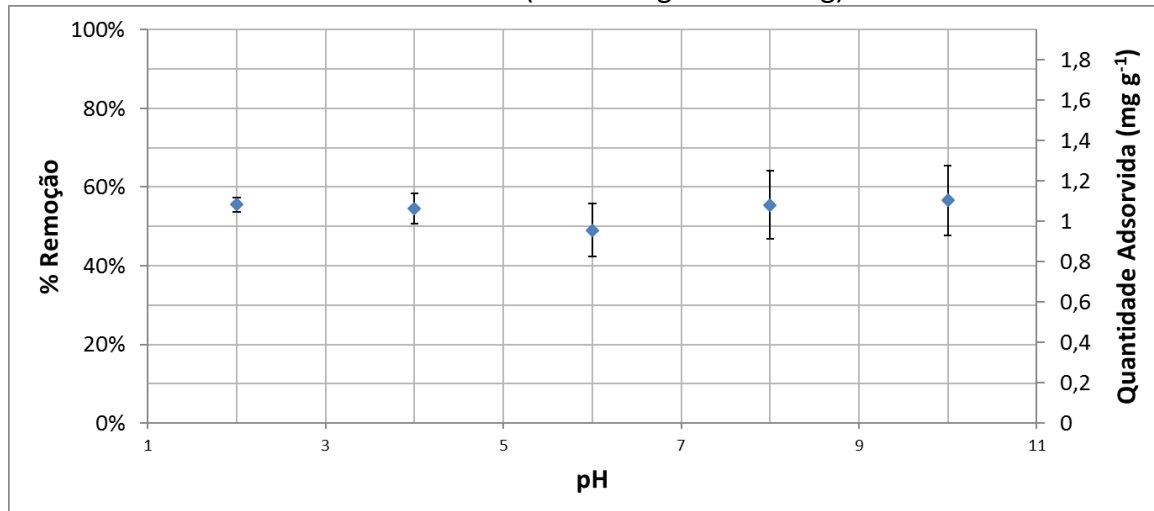
Fonte: próprio autor.

A Equação indicada na Figura 4.1 foi utilizada ao longo dos experimentos para relacionar as absorvâncias medidas com as respectivas concentrações das soluções, em  $\text{mg.L}^{-1}$ , através da divisão da absorvância medida por  $0,0669 \text{ L mg}^{-1}$ .

## 4.2 Influência do pH

A primeira variável a ser estudada no processo de adsorção do paracetamol em carvão ativado foi o pH. Foram testados cinco valores distintos, entre 2 e 10, em um tempo de residência de 60 minutos. A Figura 4.2 apresenta os resultados obtidos.

**Figura 4.2:** Variação da remoção de paracetamol para diferentes valores de pH da solução em 60 minutos ( $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$  e  $m = 1 \text{ g}$ ).



Fonte: próprio autor.

Entre a faixa de pH avaliada, o percentual de remoção variou entre 49,1% e 56,6%. É possível observar pelo gráfico que não há tendência de aumento da remoção do poluente em nenhum valor específico de pH, seja meio ácido ou básico. Para confirmar a análise gráfica e verificar se o conjunto de dados exibiu diferença estatística significativa, uma análise de variância (ANOVA) foi realizada. A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos.

**Tabela 4.1:** Análise de variância para os ensaios de remoção de paracetamol em diferentes valores de pH ( $\alpha = 0,05$ ).

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,00710316	4	0,001776	0,407926	0,797197	5,192168
Dentro dos grupos	0,02176607	5	0,004353			
Total	0,02886923	9				

Fonte: próprio autor.

Ao comparar os valores de F calculado (0,41) com o valor de F-crítico correspondente (5,19), verificou-se que entre os valores de remoção obtidos não houve diferença estatística significativa, uma vez que o F-crítico é muito maior que o valor de F calculado. Isso significa que, do ponto de vista estatístico, não é possível diferenciar os dados dentro de um intervalo de confiabilidade de 95%. Assim, pode-se dizer que foi obtido um percentual de cerca de 60% como melhor resultado para a remoção de paracetamol em 60 minutos de contato, independentemente do pH.

Villaescusa *et al.* (2011) também obtiveram resultados semelhantes, não observando influência do pH na adsorção de paracetamol para nenhum dos três adsorventes estudados provenientes de resíduos vegetais. Ferreira *et al.* (2015), obtiveram percentuais de remoção similares em meio ácido e neutro quando estudaram a remoção de paracetamol

em carvão ativado derivado de bagaço de dendê. Para pH 2, a remoção obtida foi de 65,87% e, para pH de 6,5, a remoção foi 64,85%. Uma menor remoção foi observada para pH básicos (44,12%), comportamento também reportado por Dutta *et al.* (2015), com uma remoção de 97% para pH 2 e de 44% em pH 9, que está associado a competitividade de adsorção com íons  $\text{OH}^-$ . Por outro lado, em pH ácido, as cargas negativas do paracetamol são neutralizadas e a molécula permanece desprotonada (EMMANUEL; ODIGIE, 2014).

Ainda de acordo com os autores citados, apesar de a fisissorção também ocorrer, a quimissorção é o fenômeno principal, sugerindo que as cargas da molécula em solução e sua interação com as cargas da superfície do carvão são as forças determinantes para a adsorção. Este comportamento pode ser explicado pela característica ácido-base que o carvão ativado apresenta em água, podendo protonar ou desprotonar grupos funcionais (MOHD *et al.*, 2015).

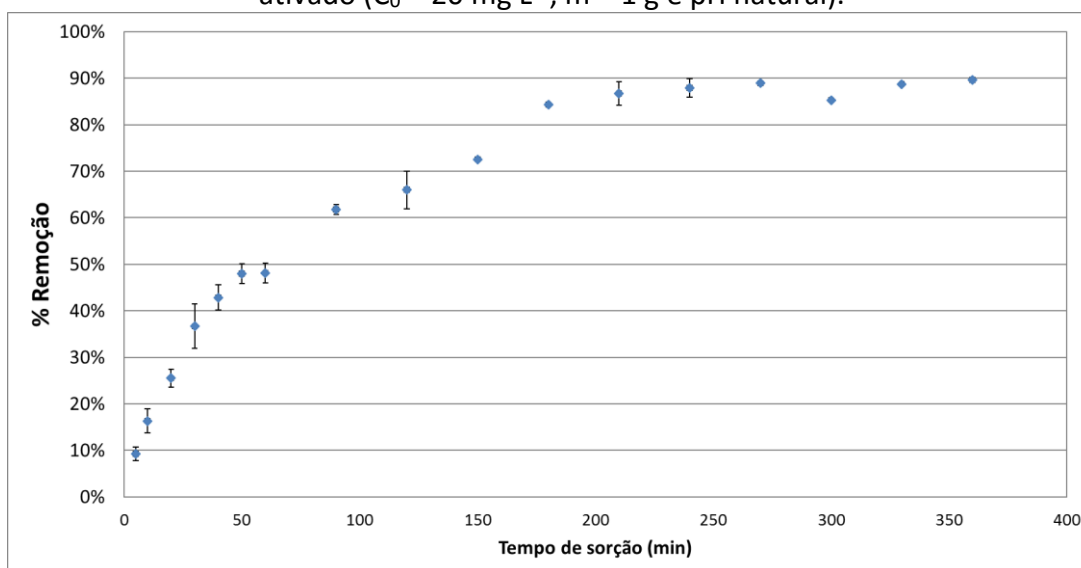
Assim, apesar do paracetamol apresentar uma preferência por sítios básicos, devido a sua natureza levemente ácida ( $\text{pK}_a = 9,9$ ), sua estrutura inclui um anel aromático, podendo ocorrer interação com grupos ácidos através da complexação dos elétrons  $\pi$  do anel benzênico (CATURLA *et al.*, 1988, ADEGOKE; ADEKOLA, 2010).

### 4.3 Efeito do tempo de contato e cinética de adsorção

#### 4.3.1 Equilíbrio de Adsorção

A influência do tempo de contato, bem como a cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado foi investigada avaliando a influência de diferentes tempos de contato do processo. Como resultado do estudo de pH, foi mantido o pH natural da solução de paracetamol para a condução desses ensaios. A Figura 4.3 apresenta os resultados experimentais obtidos.

**Figura 4.3:** Remoção de paracetamol para diferentes tempos de contato com o carvão ativado ( $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m = 1 \text{ g}$  e pH natural).



Fonte: próprio autor.

De acordo com a Figura 4.3, o comportamento do percentual de remoção de paracetamol apresenta um crescimento entre os valores de 5 a 180 min e, após esse instante, atinge um patamar de estabilidade próximo a 90% de remoção. Novamente, uma

análise de variância foi realizada para os diferentes intervalos de tempo a fim de identificar o ponto a partir do qual não há variação significativa na remoção.

Aplicando a análise para o intervalo entre 180 e 360 min, o valor de F calculado mostrou ser menor que o F-crítico, conforme evidenciado na Tabela 4.2. Tal fato confirma a análise gráfica, indicando que a partir de 180 minutos a remoção do poluente estabiliza.

**Tabela 4.2:** Tabela ANOVA para os dados referentes aos ensaios de 180 a 360 minutos de contato.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,00476	6	0,000793	1,285354	0,371392	3,865969
Dentro dos grupos	0,00432	7	0,000617			
<b>Total</b>	<b>0,00908</b>	<b>13</b>				

Fonte: próprio autor.

Outra ANOVA foi realizada, dessa vez incluindo o ponto de 150 minutos. Foi verificado que na análise entre 150 a 360 min, o valor de F calculado ultrapassa o valor de F-crítico, conforme pode ser observado na Tabela 4.3. Com isso, é possível afirmar que o equilíbrio da adsorção é atingido aos 180 minutos, pois a partir deste tempo verificou-se que não há diferença significativa na remoção para os tempos superiores testados. Assim, a remoção média obtida no equilíbrio foi de 87,4%, enquanto que a quantidade adsorvida foi de 1,7 mg g<sup>-1</sup>.

**Tabela 4.3:** Tabela ANOVA para os dados referentes aos ensaios de 150 a 360 minutos de contato.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,043165	7	0,006166	11,36919	0,001352	3,500464
Dentro dos grupos	0,004339	8	0,000542			
<b>Total</b>	<b>0,047504</b>	<b>15</b>				

Fonte: próprio autor.

Villaescusa *et al.* (2011) encontraram uma quantidade adsorvida de 1,74 mg g<sup>-1</sup> para a adsorção de paracetamol em talos de uva similar ao valor encontrado neste estudo (1,7 mg g<sup>-1</sup>). No entanto, a remoção variou entre 30% e 40%, percentual médio inferior ao encontrado neste trabalho, de 90%, porém utilizando uma concentração de adsorvente menor. FAUZIAH; DRAMAN; MOHD (2015) apresentaram uma remoção de 95% em cerca de 240 minutos para uma solução de 100 mg L<sup>-1</sup> de paracetamol e concentração de 1 g L<sup>-1</sup> de carvão ativado em pó. Cabrita *et al.* (2010), utilizando outras condições (10 mg de carvão ativado granulado, solução de paracetamol a 120 mg L<sup>-1</sup> em contato por 24 horas) obtiveram quantidades adsorvidas superiores a 130 mg g<sup>-1</sup>. Ainda que este seja um valor expressivo de quantidade adsorvida, o percentual de remoção se manteve entre 74 e 97%, onde ainda se variou a fonte de carvão entre carvão mineral e madeira. Emmanuel; Odigie (2014), que obtiveram quantidades adsorvidas menores que 1 mg g<sup>-1</sup>, atribuíram a repulsão existente entre o paracetamol e a argila caulinita modificada com compostos bromados como responsável pelo baixo valor obtido.

A quantidade de fármaco adsorvida é normalmente diretamente proporcional ao volume dos microporos. Ainda, a adsorção é uma combinação complexa de forças eletrostáticas e não eletrostáticas (FERREIRA *et al.*, 2015). Considerando que nos microporos a fisissorção é predominante devido à melhor retenção das moléculas por interação não eletrostática, é possível argumentar que na ausência deste tipo de estrutura, a predominância do fenômeno recairá sobre as interações eletrostáticas do grupo carbonila com o anel aromático (COUTO *et al.*, 2015).

Galhetas *et al.* (2015) comprova a possibilidade de formação de oligômeros (dímeros e tetrâmeros) de paracetamol nas condições utilizadas na adsorção, com pH em torno de 5 e na presença de carvão ativado. Assim, mesmo que a distribuição do tipo de poros seja favorável, é possível que eles sejam tão estreitos que não consigam acomodar adequadamente as moléculas do fármaco, que por sua vez acabam interagindo rapidamente com a superfície mais externa do carvão (CABRITA, 2009). Desta forma, inicialmente impedidas de alcançar os pontos de interação não eletrostática, devido às características superficiais do adsorvente, as moléculas são adsorvidas majoritariamente por quimissorção. Após o preenchimento superficial do carvão, é possível que forças não-eletrostáticas passem a governar o fenômeno, aumentando gradativamente, porém de forma muito mais lenta, a quantidade adsorvida, seja por formação de múltiplas camadas ou por acesso aos poros devido a reorientação das moléculas já adsorvidas (GILES *et al.*, 1960). A hipótese é corroborada pelas ideias de diversos autores, sendo amplamente aceito na literatura que moléculas fenólicas apresentem adsorção por estes dois mecanismos (MORENO-CASTILLA, 2004, VILLAESCUSA *et al.*, 2011, CABRITA, 2009).

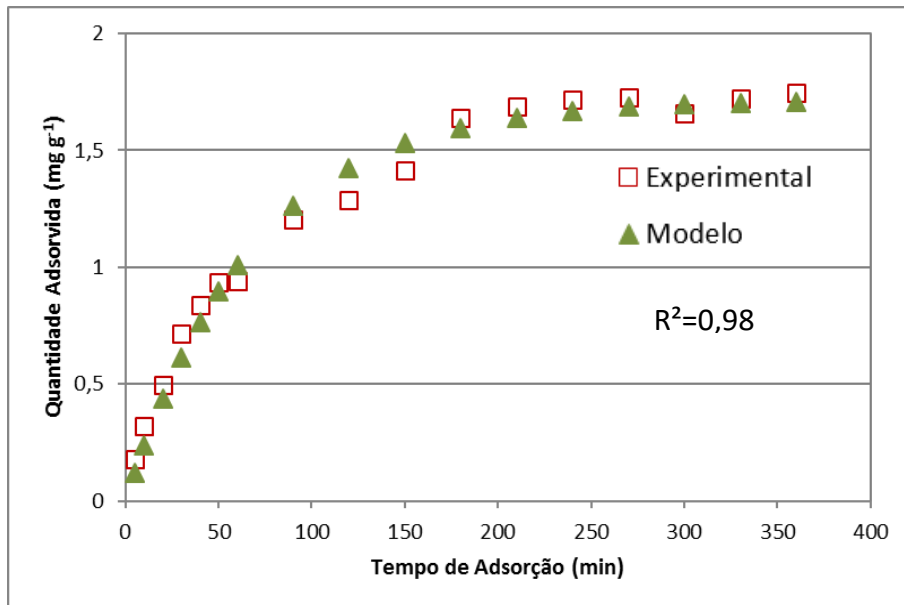
#### 4.3.2 Cinética de Adsorção

De forma a investigar a cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira (Equação 2.1) e pseudo-segunda ordem (Equação 2.2) para ajuste aos dados experimentais.

Utilizando um método de regressão não linear para ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, obteve-se o gráfico abaixo, na Figura 4.4. Os parâmetros encontrados foram  $q_1$  igual a  $1,7177 \text{ mg g}^{-1}$  e  $K_1$  igual a  $0,0148 \text{ min}^{-1}$ . O coeficiente de determinação ( $R^2$ ), conforme indicado na Figura 4.4 foi de 0,98.

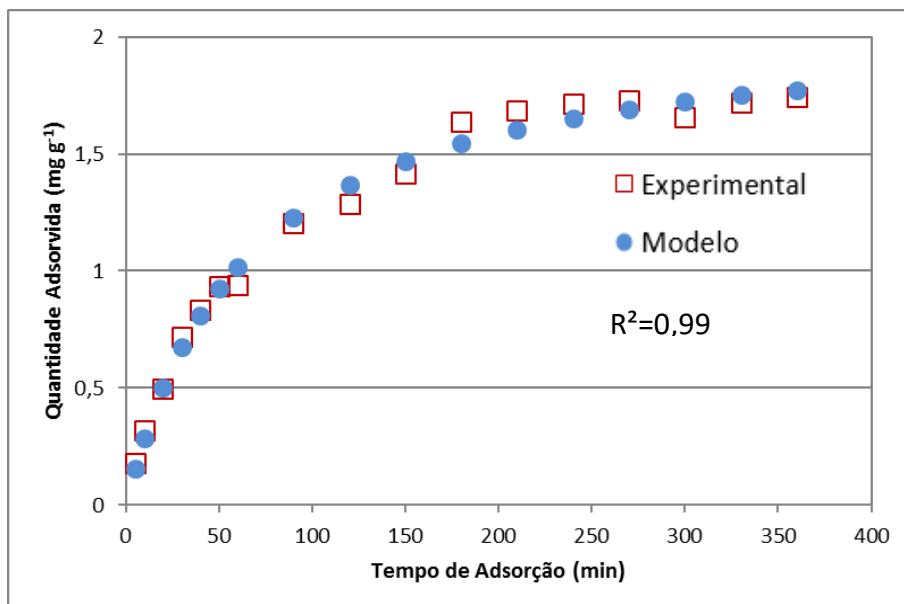
Já para o modelo de pseudo-segunda ordem, utilizando o mesmo método de regressão não linear, obtém-se os resultados apresentados na Figura 4.5. Os parâmetros encontrados para este modelo foram  $q_2$  igual a  $2,0834 \text{ mg g}^{-1}$  e  $K_2$  a  $0,0076 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . O  $R^2$  obtido foi de 0,99.

**Figura 4.4:** Cinética de Pseudo-primeira ordem. Os quadrados vazios representam os dados experimentais e os triângulos cheios o modelo calculado por regressão não linear.



Fonte: próprio autor.

**Figura 4.5:** Cinética de Pseudo-segunda ordem. Os pontos vazios representam os dados experimentais e os cheios representam o modelo calculado por regressão não linear.



Fonte: próprio autor.

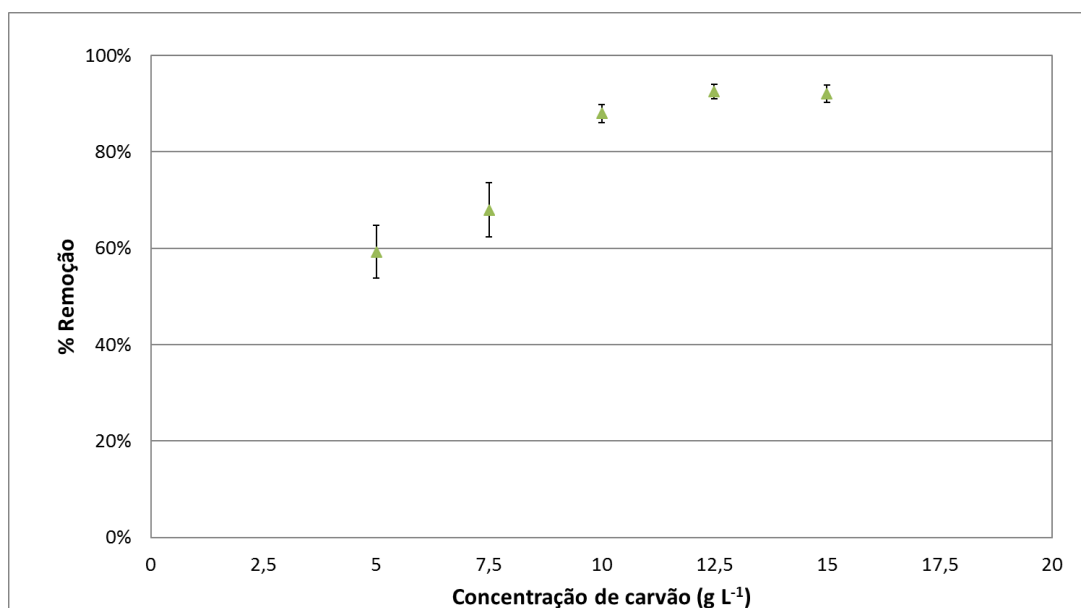
Comparando o grau de correlação dos modelos estudados, observa-se que o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superior ao modelo pseudo-primeira ordem, indicando que ele descreve melhor os dados experimentais. Este resultado, além de concordar com as discussões anteriores sobre a predominância de quimissorção no processo em estudo, apresenta valor de  $R^2$  alto e similar aos resultados reportados por diversos autores que estudaram a remoção de paracetamol em carvão ativado.

Rad; Haririan; Divsar (2015) encontraram um  $R^2$  maior para o modelo de pseudo-segunda ordem frente ao de pseudo-primeira ao descrever a cinética de adsorção de paracetamol em nanozeólitas, ainda que a diferença entre eles tenha sido pequena, como no caso em estudo. Ferreira *et al.* (2015) obtiveram uma diferença mais expressiva no coeficiente de determinação entre os modelos, com  $R^2$  igual a 0,93 para pseudo-primeira ordem e igual a 0,99 para pseudo-segunda ordem na adsorção de paracetamol em carvão ativado preparado a partir de bagaço de dendê. Cabrita *et al.* (2010) e MESTRE *et al.* (2011) encontraram constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem ( $K_2$ ) na mesma ordem de grandeza daquela encontrada neste estudo ( $0,0076 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ), sendo elas iguais a  $0,00176 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  e entre  $0,0019$  e  $0,0042 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente.

#### 4.4 Efeito da concentração de adsorvente

O efeito da quantidade de carvão ativado utilizado em solução foi estudado variando-se a quantidade de carvão entre 0,5 e 1,5 g, com incrementos de 0,25 g, em 100 mL de solução a 20 ppm de paracetamol, correspondentes a concentrações de 5 a  $15 \text{ g L}^{-1}$ . Como resultado dos estudos anteriores, o pH utilizado foi o natural da solução e o tempo de residência de 240 min. Os resultados experimentais obtidos são apresentados abaixo na Figura 4.6.

**Figura 4.6:** Remoção de paracetamol para diferentes concentrações de adsorvente em 240 minutos.



Fonte: próprio autor.

Conforme pode ser observado na Figura 4.6, o comportamento da remoção de paracetamol exibe uma tendência de aumento com o aumento da concentração de carvão e, após certo valor, atinge um patamar de estabilidade. Utilizando a análise de variância para as diferentes concentrações avaliadas, é possível perceber que os percentuais de remoção obtidos com concentrações de adsorvente de 5, 7,5 e  $10 \text{ g L}^{-1}$  possuem valor F calculado (19,85) muito superior a F-crítico (9,55), conforme indicado na Tabela 4.4. Tal avaliação indica que, nessa faixa de concentração, a remoção obtida é influenciada de forma significativa pela quantidade de adsorvente presente na solução.

**Tabela 4.4:** Tabela ANOVA para os dados referentes aos ensaios de concentração 5, 7,5 e 10 g L<sup>-1</sup> de carvão ativado.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,08634658	2	0,043173	19,84780242	0,018625	9,552094
Dentro dos grupos	0,00652565	3	0,002175			
<b>Total</b>	<b>0,09287223</b>	<b>5</b>				

Fonte: próprio autor.

Em contrapartida, avaliando-se a influência da concentração de carvão entre os valores de 10 e 15 g L<sup>-1</sup>, verifica-se que não há diferença estatística significativa dentro deste conjunto. Ou seja, o aumento da quantidade de carvão não influencia mais o percentual de remoção do paracetamol, conforme verificado pelo fato do valor de F calculado (4,06) ser menor que F-crítico (9,55) (Tabela 4.5). Estes resultados indicam que, enquanto o aumento deste parâmetro é benéfico para a remoção em um primeiro momento, após determinado valor não há mais vantagem em se utilizar doses maiores de carvão, pois o percentual de remoção obtido apresenta um limite.

**Tabela 4.5:** Tabela ANOVA para os dados referentes aos ensaios de concentração 10, 12,5 e 15 g L<sup>-1</sup> de carvão ativado.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,00253452	2	0,001267	4,056596074	0,140257	9,552094
Dentro dos grupos	0,00093719	3	0,000312			
<b>Total</b>	<b>0,00347171</b>	<b>5</b>				

Fonte: próprio autor.

Inicialmente, quando se aumenta a quantidade de carvão e mantém-se constante a quantidade de adsorvato, a proporção de sítios ativos para cada molécula de paracetamol aumenta, facilitando a quimissorção pela simples disponibilidade de superfície ativa. Após determinada quantidade de adsorvente na solução, apesar dos sítios não estarem saturados, a quantidade dos mesmos segue aumentando para uma mesma quantidade de adsorvato (CHARLES.I; ODOEMELAM, 2010, ALJEBOREE; ALSHIRIFI; ALKAIM, 2014). Através da análise da equação 3.1, que representa a quantidade adsorvida, é possível perceber a diminuição do valor de quantidade adsorvida, uma vez que a equação leva em consideração a massa de carvão total, que aumenta, e a massa de paracetamol adsorvida, que se mantém praticamente constante.

Os dados obtidos sugerem que o limite de adsorção é estabelecido com cerca de 1 grama de carvão para estas condições (10 g L<sup>-1</sup>). Como a concentração superficial no carvão tende a aproximar-se da concentração do meio aquoso, a velocidade de adsorção diminui pela diminuição da força motriz do processo, que é a diferença de concentrações entre as duas fases. Este comportamento é relatado na literatura para adsorção em batelada de corantes de metileno em carvão ativado (RAPOSO; DE LA RUBIA; BORJA, 2009), amoxicilina e outros fármacos em nanopartículas de carvão (POURETEDAL; SADEGH, 2014). A redução da quantidade de paracetamol adsorvida com o aumento da concentração de carvão ativado é apresentada por Dutta *et al.* (2015), que especula que este efeito se deva a sobreposição dos poros como resultado da superpopulação de material adsorvente. Este



argumento também ajuda a elucidar a baixa adsorção obtida, uma vez que as doses de adsorvente utilizadas pelos autores citados variaram de 0,05 a 2 g L<sup>-1</sup>, concentrações bem menores que as utilizadas neste estudo.

#### 4.5 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são modelos matemáticos que relacionam a concentração residual de soluto na solução com a quantidade adsorvida do mesmo no sólido adsorvente. Foi avaliada a adsorção com diferentes concentrações de paracetamol utilizando os resultados dos estudos anteriores como o pH natural, a concentração de adsorvente de 10 g L<sup>-1</sup> e o tempo de contato de 240 minutos. O tempo de contato utilizado nos experimentos de isoterma foi superior ao melhor tempo encontrado nas condições anteriores de forma a garantir que fosse atingido o equilíbrio de adsorção.

Após cada ensaio, as quantidades adsorvidas foram calculadas e relacionadas às concentrações finais, chamadas de concentração de equilíbrio para cada concentração inicial testada. Para fazer a análise dos dados experimentais, três modelos de isotermas reportados na literatura foram utilizados: Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. O método de regressão não-linear foi adotado.

Os parâmetros obtidos para cada modelo, assim como os respectivos coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) são apresentados pela Tabela 4.6. Observa-se que entre os modelos avaliados, a isoterma de Redlich-Peterson apresentou melhor ajuste aos dados, com R<sup>2</sup> de 0,99.

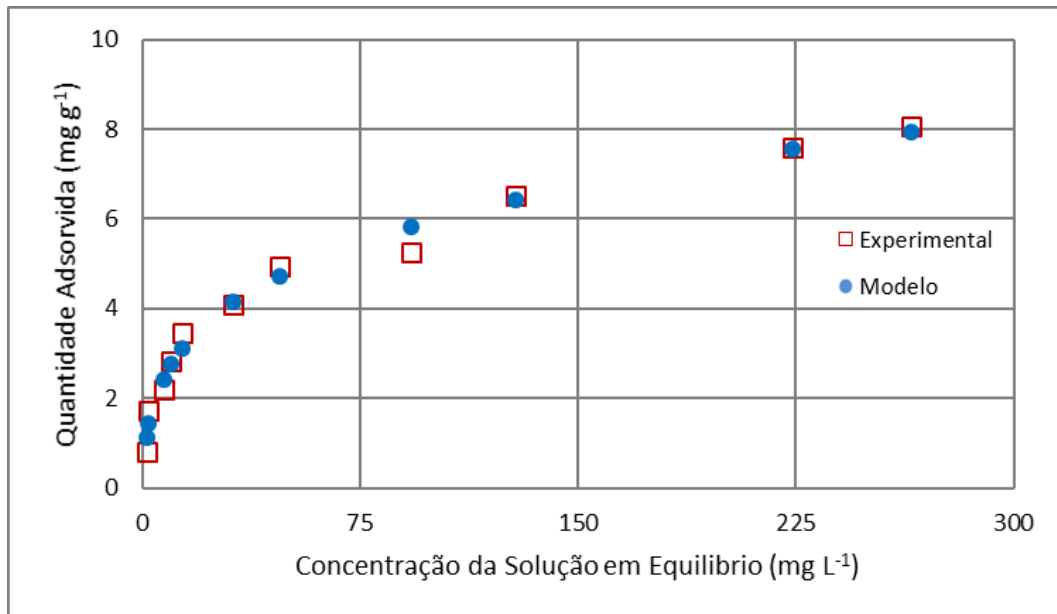
**Tabela 4.6:** Constantes obtidas para as isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

	Langmuir	Freundlich	Redlich-Peterson
R <sup>2</sup>	0,94	R <sup>2</sup> 0,98	R <sup>2</sup> 0,99
q <sub>max</sub>	7,811	n 2,997	n 0,724
k <sub>L</sub>	0,0046	k <sub>F</sub> 1,259	k <sub>R</sub> 1,752
			a <sub>R</sub> 1,012

Fonte: próprio autor.

A Figura 4.7 apresenta um gráfico comparando os dados experimentais com o ajuste à isoterma de Redlich-Peterson. Este modelo considera que a quimissorção, fenômeno considerado no modelo de Langmuir, ocorre na porção inicial da curva de adsorção. Este processo ocorre superficialmente e pressupõe uma forte interação entre o adsorvato e o adsorvente (MORAIS, 2007). O comportamento característico de Langmuir foi observado em diversos casos de adsorção de paracetamol em carvão ativado na literatura, sendo esta a isoterma reportada como a que melhor representa processo. Ainda assim, os valores das constantes encontradas para a equação de Langmuir apresentam grande variação, com k<sub>L</sub> entre -13,52 e 250,15, sendo mais usual a faixa de 0,1 mg L<sup>-1</sup> e q<sub>max</sub> entre 0,138 e 256,4, mais usualmente em torno de 100 g mg<sup>-1</sup> (VILLAESCUSA *et al.*, 2011, FERREIRA *et al.*, 2015, MOHD *et al.*, 2015, FAUZIAH; DRAMAN; MOHD, 2015, GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015). Já o modelo de Redlich-Peterson foi descrito por Srivastava *et al.* (2008) como mais adequado para descrever a sorção de fenol em diversos adsorventes, ainda que os parâmetros da equação não tenham sido publicados.

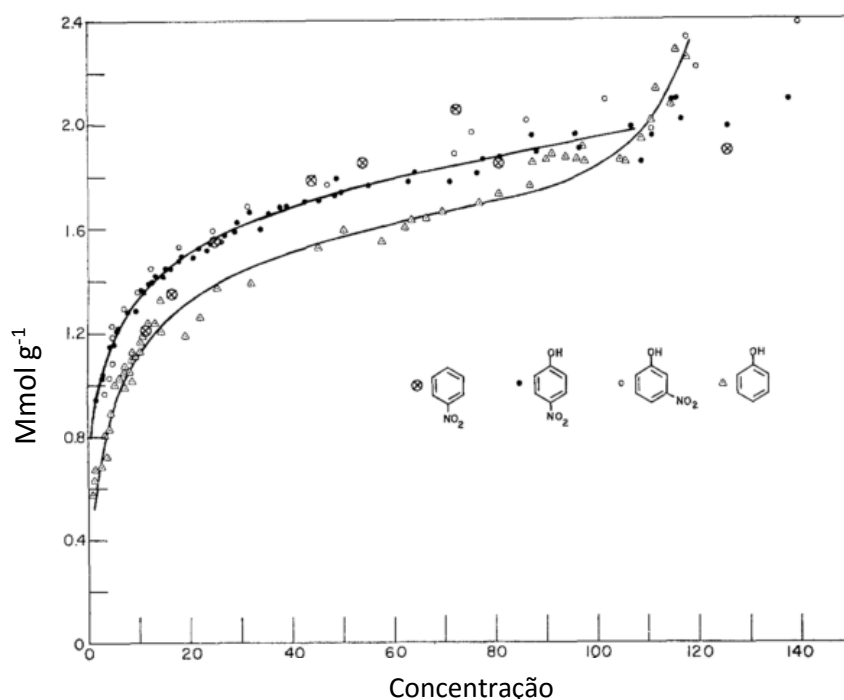
**Figura 4.7:** Isoterma de adsorção de Redlich-Peterson. Os quadrados vazios representam os dados experimentais. Os círculos representam o modelo para a regressão.



Fonte: próprio autor.

A tendência crescente que a curva apresenta pelo comportamento dos dados experimentais também pode ser encontrado na literatura. Mattson *et al.* reportam, em 1969, a ocorrência do mesmo crescimento em isotermas de moléculas fenólicas, ao invés de um comportamento tipicamente limitrofe de Langmuir. Alguns compostos foram estudados por eles e encontram-se na Figura 4.8.

**Figura 4.8:** Comportamento crescente da isoterma para alguns compostos fenólicos.



Fonte: adaptado de Mattson *et al.* (1969)

GILES *et al.* (1960) elucidam este comportamento atípico, afirmando que ele está diretamente relacionado às características da molécula fenólica, que apresenta a nuvem eletrônica do anel benzênico, além de um grupo hidroxila.

Para o caso em estudo, supõe-se que inicialmente a quimissorção ocorra de forma superficial, com as moléculas de paracetamol distribuindo-se ao longo do plano do carvão. Enquanto existem sítios ativos disponíveis, o comportamento é fiel a Langmuir, conforme apresentado na Figura 4.9a. Após atingido um certo valor de concentração do meio, em torno de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , devido às interações entre os grupos funcionais, começa a ocorrer um realinhamento das moléculas (Figura 4.9b), aumentando assim a superfície de adsorção. Este comportamento explica o aumento gradativo da quantidade adsorvida até pouco mais de  $250 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Figura 4.9:** Representação esquemática da provável orientação de moléculas de fenol adsorvidas na superfície de grafite em meio aquoso. O círculo representa o anel aromático.



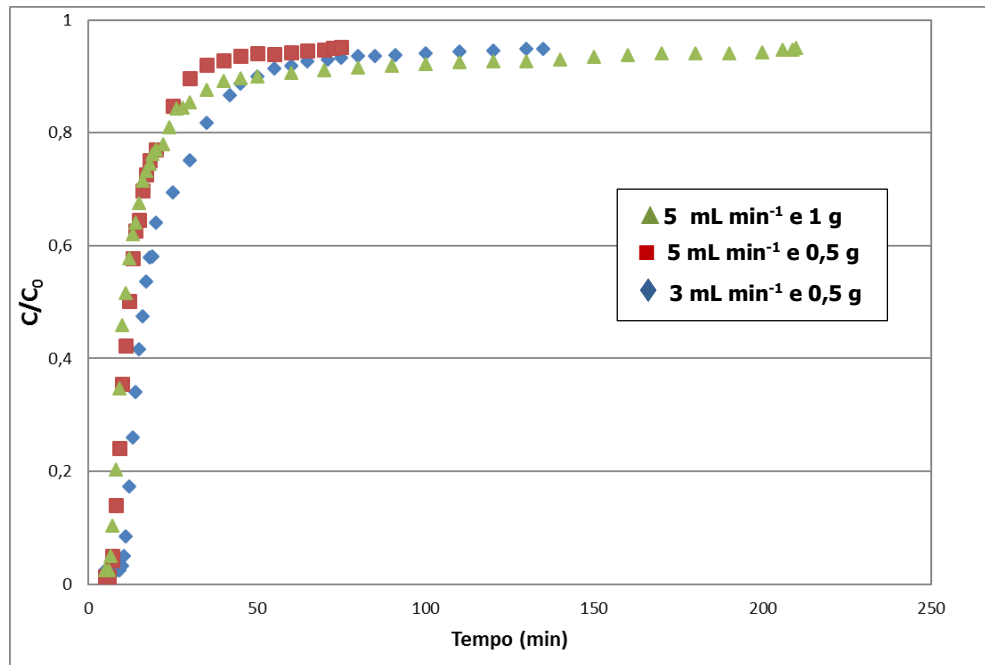
Fonte: adaptado de Giles *et al.* (1960).

Os resultados obtidos pelos modelos de isoterma estão de acordo com as demais conclusões já apresentadas, que tem apontado para uma predominância de forças não-eletrostáticas. Acredita-se, portanto, que a equação de Redlich-Peterson representa os dados de forma mais adequada ao considerar um comportamento similar ao de Langmuir para concentrações de equilíbrio baixas, que está associado ao processo de quimissorção. Ao mesmo tempo, é capaz de modelar o comportamento crescente apresentado pelo sistema devido às cargas eletrostáticas da molécula de paracetamol, mesmo que não pela formação de múltipla camada.

#### 4.6 Coluna de Leito Fixo

Na avaliação da adsorção do paracetamol em regime contínuo, curvas de ruptura da coluna de leito fixo contendo carvão foram traçadas com o objetivo de avaliar a influência de duas variáveis: vazão de alimentação e massa do leito (Figura 4.10). A operação da coluna foi conduzida até que fosse atingido o ponto de saturação, correspondente a 95% da concentração inicial. O desempenho da coluna foi avaliado em termos do tempo de ruptura, tempo de saturação e volume de efluente tratado por grama de carvão.

**Figura 4.10:** Curvas de ruptura da coluna para diferentes condições de operação ( $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ , triângulos verdes: vazão de  $5 \text{ mL min}^{-1}$  e  $1 \text{ g}$  de massa de leito, quadrados vermelhos: vazão de  $5 \text{ mL min}^{-1}$  e  $0,5 \text{ g}$  de massa de leito, losangos azuis: vazão de  $3 \text{ mL min}^{-1}$  e  $0,5 \text{ g}$  de massa de leito).



Fonte: próprio autor.

De acordo com Geankopolis (1993) uma curva bem inclinada indica uma ZTM estreita, que por sua vez, está relacionada com a afinidade entre o soluto e o adsorvente. Este padrão pode ser observado nas curvas de ruptura experimentais, apresentadas na Figura 4.10, indicando uma interação forte para todos os casos que pode ser atribuída a natureza rápida das interações de adsorção química, conforme discutido nos itens anteriores.

Assim, o comportamento da adsorção para o caso em estudo pode ser separado em dois momentos distintos. O primeiro está associado à rápida cobertura superficial do carvão pelas moléculas de paracetamol ao longo do plano (Figura 4.9a) e é evidenciado ao final do crescimento da curva de ruptura. Idealmente, a ZTM teria atingido a saturação no topo do leito em um salto (BORBA, 2006), (GEANKOPLIS, 1993, CANTELI, 2013). A partir deste ponto temos caracterizado o segundo momento, atrelado a um recobrimento mais lento do contaminante no leito de carvão devido à reorganização espacial das moléculas de paracetamol (Figura 4.9b). Este trecho pode ser observado durante o crescimento gradual do ponto anterior até a saturação final da curva e pode ser explicado pela natureza mais lenta do processo de reestruturação molecular (GILES *et al.*, 1960, MATTSON *et al.*, 1969).

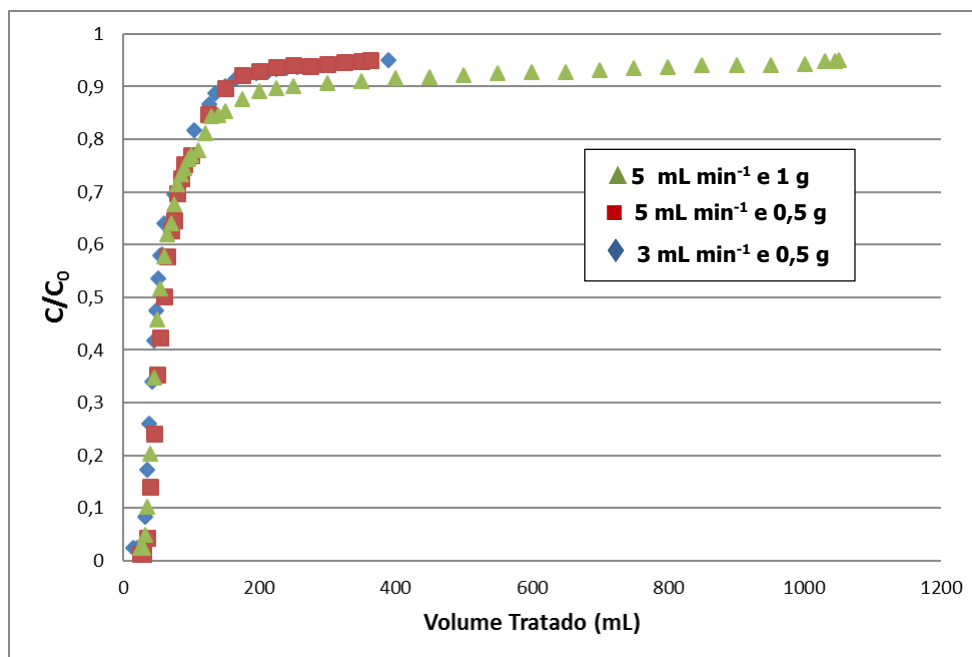
#### 4.6.1 Efeito da Vazão

Pela análise da Figura 4.10, é possível observar que para uma mesma massa de leito a curva correspondente à maior vazão, de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ , apresenta uma menor dispersão ao final da curva, quando comparada a vazão de  $3 \text{ mL min}^{-1}$ . Isto pode ser explicado pelo fato do processo de saturação ocorrer mais rapidamente quando a vazão é maior (ALJEBOREE;

ALSHIRIFI; ALKAIM, 2014). O aumento da vazão faz com que o fluido tenha menor tempo de residência na coluna, e conseqüentemente o soluto disponha de menor tempo de contato com a superfície, o que dificulta o alcance do equilíbrio. Isso faz com que a ruptura seja atingida mais rapidamente em vazões maiores, pois ainda que a adsorção não tenha sido plena, a ZTM aproxima-se do final do leito (NWABANNE; IGBOKWE, 2012). Por outro lado, para um mesmo período de tempo, uma vazão maior propicia o contato de maiores quantidades de soluto com o leito, o que antecipa a sua saturação. Neste sentido, Liao *et al.* (2013) apud (FRANCO; HARO; THUROW, 2016) afirmam que vazões maiores promovem tempos de ruptura menores por estreitarem a espessura do filme responsável pela transferência de massa externa à partícula. Todavia, o aumento na transferência de massa global faz com que a saturação seja mais rapidamente atingida.

Em um gráfico da curva de ruptura expressa em termos do volume tratado no eixo das abscissas, conforme proposto por García-Mateos *et al.* (2015), é possível visualizar na Figura 4.11 que as curvas, para a mesma quantidade de carvão no leito, são praticamente iguais e que ambas atingem a saturação por volta de 400 mililitros de solução tratada (Figura 4.11). Resultados semelhantes foram obtidos por Dunlop *et al.* (1976), Lee *et al.* (2007) e Sotelo *et al.* (2012).

**Figura 4.11:** Curvas de ruptura em termos do volume tratado.



Fonte: próprio autor.

#### 4.6.2 Efeito da Massa de Leito

Segundo apresentado pela Figura 4.11, para uma vazão de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ , o leito de  $0,5 \text{ g}$  já está praticamente saturado após 200 mililitros tratados e, com  $1 \text{ g}$  no leito, ainda existe superfície disponível que continua adsorvendo o paracetamol. Como a vazão é a mesma para os dois casos, pela disponibilidade de superfície, é esperado que a saturação ocorra mais lentamente no leito maior, o que é confirmado pelas curvas (SOTELO *et al.*, 2013, NWABANNE; IGBOKWE, 2012, FRANCO; HARO; THUROW, 2016).

Pela Figura 4.10, observa-se que o aumento da massa de leito, em vazão constante, faz com que o tempo de ruptura seja maior, uma vez que a altura do leito cresce, assim como

os sítios disponíveis para a adsorção (CANTELI, 2013). Ainda, a pequena diferença apresentada entre as inclinações das curvas sugere que a variação na dispersão axial e *back-mixing* entre os casos é desprezível (GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015, BORBA, 2006). Contudo, esse aumento no leito não poderá ser infinitamente grande pois, em certo ponto, a operação será limitada pela dispersão gerada com o aumento nos espaços intersticiais do adsorvente (SRIVASTAVA *et al.*, 2008).

Assim, especula-se que a cobertura inicial do carvão ocorra similarmente para os dois casos e que a área para a adsorção que o leito maior dispõe até atingir a saturação é decorrente da sobreposição ocorrida entre a adsorção e os efeitos espaciais, como a formação de oligômeros e de reorganização na superfície, discutidos nos itens 4.3.1 e 4.5.

#### 4.6.3 Desempenho da coluna

Por fim, para avaliar o desempenho da coluna de leito fixo no tratamento do efluente contendo paracetamol por adsorção em carvão ativado foi adotado como parâmetro o volume tratado por grama de carvão. A Tabela 4.7 apresenta os parâmetros de desempenho da coluna para as condições testadas.

**Tabela 4.7:** Resumo do desempenho da coluna para diferentes condições de operação.  $t_R$  é o tempo de ruptura,  $t_s$  é o tempo de saturação e  $V_t$  é o volume de efluente tratado por grama de leito.

Caso	Vazão (mL/min)	Leito (g)	$t_R$ (min)	$t_s$ (min)	$V_t$ (mL g <sup>-1</sup> )
1 (▲)	5	1	6,5	210	1050
2 (■)	5	0,5	7,1	73	724
3 (◆)	3	0,5	10,3	130	810

Fonte: próprio autor.

Observa-se que os casos 1 e 3 apresentam maiores volumes tratados por grama até a saturação. No entanto, o estiramento da curva após a ruptura indica que boa parte do volume de efluente utilizando maior vazão (5 mL min<sup>-1</sup>) deixou a coluna em concentrações altas, entre 90 e 94% da concentração inicial (FRANCO; HARO; THURLOW, 2016). Este efeito pode estar relacionado com a maior dispersão que ocorre em leitos maiores (DUNLOP *et al.*, 1976). Além disso, foi comprovado que apesar dos experimentos utilizando massa de leito de 0,5 g serem muito similares, nota-se que a vazão menor, de 3 mL min<sup>-1</sup> possibilitou uma maior adsorção, possivelmente por facilitar o equilíbrio do sistema ao aumentar o tempo de residência do fluido na coluna (SOTELO, *et al.*, 2013, NWABANNE; IGBOKWE, 2012).

## 5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Este trabalho estudou a remoção de paracetamol em meio aquoso através da adsorção em carvão ativado comercial através dos processos batelada e coluna de leito fixo.

Os ensaios em batelada definiram que o efeito do pH não foi significativo na adsorção do fármaco, sendo utilizada a solução em seu pH natural, próximo a 6, na realização dos ensaios subsequentes. O tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio nas condições testadas foi de 180 minutos. Na avaliação cinética, o modelo que melhor descreveu a adsorção do adsorvato no carvão ativado foi o modelo de pseudo-segunda ordem, sendo encontrado um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,99. Após a realização dos ensaios que variaram a concentração de adsorvente, foi verificado que com  $10 \text{ g L}^{-1}$  atinge-se uma remoção próxima a 90% utilizando carvão ativado granular.

Na investigação do equilíbrio de adsorção, a isoterma que melhor representou o sistema foi a de Redlich-Peterson, quando comparada aos modelos de Langmuir e Freundlich. Tal resultado indicou a existência de quimissorção no início do processo, seguido de um aumento gradativo na quantidade adsorvida, que se associou a reorganização do paracetamol na superfície do sólido devido às suas características moleculares peculiares. O  $R^2$  para este modelo foi de 0,99 e os parâmetros obtidos foram  $n$  igual a 0,724,  $k_R$  igual a  $1,752 \text{ L mg}^{-1}$  e  $a_R$  igual  $1,012 \text{ L mg}^{-1}$ .

Na avaliação da adsorção em coluna de leito fixo, a melhor condição de operação encontrada entre as testadas foi obtida utilizando a vazão de  $3 \text{ mL min}^{-1}$  e massa de leito igual a 0,5 g. Neste caso, o sistema apresentou o maior volume de efluente tratado, de 810 mL por grama de carvão no leito, além de um maior tempo de ruptura e saturação do leito, obtendo uma relação favorável entre a transferência de massa e a proximidade do equilíbrio de adsorção.

Dessa forma, conclui-se que tanto a adsorção em batelada quanto a conduzida em coluna de leito fixo, utilizando o carvão ativado como sólido adsorvente, demonstraram serem alternativas eficazes para resolver o problema da contaminação de águas e efluentes que contenham fármacos como o paracetamol.

Ainda, como sugestões de complementação para este trabalho, sugere-se:

- Avaliar as propriedades do adsorvente por meio de análises físico-químicas a fim de determinar suas características de porosidade e área específica, bem como composição superficial, uma vez que estes fatores exercem forte influência no processo e não foram contemplados nos experimentos;
- Estudar a regeneração do carvão ativado utilizado;
- Realizar testes com outros adsorventes, como o carvão ativado sintetizado a partir de fontes sustentáveis;
- Quantificar a concentração de paracetamol em água potável e efluentes reais de Porto Alegre a fim de avaliar a viabilidade de implementação de um sistema de tratamento em larga escala;
- Estudar a influência da temperatura no processo de adsorção.

## 6 Referências

- ADEGOKE, H. .; ADEKOLA, F. . Removal of phenol from aqueous solution by activated carbon prepared from some agricultural materials. **Advances in natural & applied sciences**, 2010. v. 4, n. 3, p. 293–298.
- AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process biochemistry**, 2004. v. 39, n. 5, p. 599–613.
- ALBERS, C. N. *et al.* Degradation of trace concentrations of the persistent groundwater pollutant 2,6-dichlorobenzamide (bam) in bioaugmented rapid sand filters. **Water research**, out. 2015. v. 83, p. 61–70. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135415300737>>.
- ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian journal of chemistry**, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>>.
- APITZ, S. E. *et al.* European environmental management : moving to an ecosystem approach. **Integrated environmental assessment and management**, 2006. v. 2, n. 1, p. 80–85.
- BALES, J. R.; NICHOLSON, J. K.; SADLER, P. J. Two-dimensional proton nuclear magnetic resonance “maps” of acetaminophen metabolites in human urine. **Clinical chemistry**, 1985. v. 31, n. 5, p. 757–762.
- BARBOSA, I. M. **Degradação de abamectina por processos oxidativos avançados**. [S.l.]: Universidade Estadual de Campinas, 2012.
- BASILE, T. *et al.* Review of endocrine-disrupting-compound removal technologies in water and wastewater treatment plants: an eu perspective. **Industrial and engineering chemistry research**, 2011. v. 50, n. 14, p. 8389–8401.
- BEHERA, S. K. *et al.* 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**, 2011. v. 409, n. 20, p. 4351–4360. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.015>>.
- BERETTA, M. *et al.* Occurrence of pharmaceutical and personal care products (ppcps) in marine sediments in the todos os santos bay and the north coast of salvador, bahia, brazil. **Journal of soils and sediments**, 2014. v. 14, n. 7, p. 1278–1286.
- BERTOLINI, A. *et al.* Paracetamol: new vistas of an old drug. **Cns drug reviews**, 2006. v. 12, n. 3-4, p. 250–275.
- BESSEMS, J. G. M.; VERMEULEN, N. P. E. Paracetamol (acetaminophen)-induced toxicity: molecular and biochemical mechanisms, analogues and protective approaches. **Critical reviews in toxicology**, 29 jan. 2001. v. 31, n. 1, p. 55–138. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/20014091111677>>.



BIENKOWSKI, B. Only half of drugs removed by sewage treatment. **Scientific american**, [S.I.], 2013. Disponível em: <<http://www.scientificamerican.com/article/only-half-of-drugs-removed-by-sewage-treatment/>>.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química nova**, 2003. v. 26, n. 4, p. 523–530.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. [S.I.]: Universidade Estadual de Campinas, 2006.

BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, 2006. v. 194, n. 1-3, p. 259–267.

CABEZA, Y. *et al.* Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. the baix llobregat (barcelona, spain). **Journal of hazardous materials**, nov. 2012. v. 239-240, p. 32–39. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389412007625>>.

CABRITA, I. *et al.* Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. **Chemical engineering journal**, 2010. v. 163, n. 3, p. 249–255. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.058>>.

CABRITA, I. R. C. **Carvões ativados para a remoção de compostos farmacêuticos em meio aquoso**. [S.I.]: Universidade de Lisboa, 2009.

CAMPANHA, M. B. *et al.* A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of são paulo state of southeast brazil. **Environmental science and pollution research**, 2014. p. 7936–7947.

CANTELI, A. M. D. **Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado**. [S.I.]: Universidade Federal do Paraná, 2013.

CATURLA, F. *et al.* Adsorption of substituted phenols on activated carbon. **Journal of colloid and interface science**, ago. 1988. v. 124, n. 2, p. 528–534. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021979788901890>>.

CHARLES, I. O.; ODOEMELAM, S. A. Studies on adsorbent dosage , particle sizes and ph constraints on biosorption of pb ( ii ) and cd ( ii ) ions from aqueous solution using modified and unmodified crasstrotrea gasar ( bivalve ) biomass. **International archive of applied sciences and technology**, 2010. v. 1, n. June, p. 62–68.

CHUNG, Y. *et al.* Risk assessment and management of drinking water pollutants in korea. **Water science and technology**, 1997. v. 36, n. 12, p. 309–323. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0273122397007348>>.

COUTO, O. M. *et al.* Effect of solution ph and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons. **The canadian journal of chemical engineering**, 2015. v. 93, n. 1, p. 68–77. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cjce.22104>>.

CRAIG, D. G. N. *et al.* Staggered overdose pattern and delay to hospital presentation are associated with adverse outcomes following paracetamol-induced hepatotoxicity. **British journal of clinical pharmacology**, 2012. v. 73, n. 2, p. 285–294.

CRONJE, K. J. *et al.* Optimization of chromium(vi) sorption potential using developed activated carbon from sugarcane bagasse with chemical activation by zinc chloride. **Desalination**, 2011. v. 275, n. 1-3, p. 276–284. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.019>>.

DAUGHTON, C.; TERNES, T. Special report: pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? **Environmental health perspectives**, 2008. v. 107, Suppl.

DELGADO, L. F. *et al.* The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon-a review. **Science of the total environment**, 2012. v. 435-436, p. 509–525. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.046>>.

DUNLOP, E. H. *et al.* Design features of haemoperfusion columns containing activated charcoal. **Medical & biological engineering**, 1976. v. 14, n. 2, p. 220–226.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos fenton e foto-fenton. **Química nova**, 2012. v. 35, n. 7, p. 1381–1387. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422012000700018&lng=pt&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000700018&lng=pt&nrm=iso&tlng=en)>.

DUTTA, M. *et al.* Adsorption of acetaminophen by using tea waste derived activated carbon. **International journal of environmental sciences**, 2015. v. 6, n. 2, p. 270–281.

EMMANUEL, C. C.; ODIGIE, O. I. Adsorption of acetaminophen from aqueous solutions onto hexadecyltrimethylammonium modified kaolinite. **Nature and science**, 2014. v. 12, n. 11, p. 147–154.

ERBA, C. M. *et al.* Remoção de diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno e paracetamol em filtro ecológico seguido por filtro de carvão granular biologicamente ativado. **Engenharia sanitária e ambiental**, 2012. v. 17, n. 2, p. 137–142. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-41522012000200002&lng=pt&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522012000200002&lng=pt&nrm=iso&tlng=en)>.

ERBE, M. C. L. Aplicação da legislação, regulação e alternativas (águas superficiais e subterrâneas) micropoluentes. Curitiba-PR: [s.n.], 2014.

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. Pharmaceuticals in the environment - results of an eea workshop. **Annual review of environment and resources**, 2010. n. 1, p. 1–34. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev-environ-052809-161223>>.

FALLIK, D. This new study found more drugs in our drinking water than anybody knew. **New republic**, [S.l.], 2013. Disponível em: <<https://newrepublic.com/article/115883/drugs-drinking-water-new-epa-study-finds-more-we-knew>>. Acesso em: 5 jun. 2016.

FAUZIAH, S.; DRAMAN, S.; MOHD, N. Removal of paracetamol from aqueous solution by dried cellulose and activated carbon. 2015. v. 10, n. 20, p. 9544–9548.

FERREIRA, R. C. *et al.* Effect of solution ph on the removal of paracetamol by activated carbon of dende coconut mesocarp. **Chemical and biochemical engineering quarterly journal**, 6 abr. 2015. v. 29, n. 1, p. 47–53. Disponível em: <[http://pierre.fkit.hr/hdki/cabeq/pdf/29\\_1\\_2015/Cabeq 2015-01 za web 2115\\_7 cl.pdf](http://pierre.fkit.hr/hdki/cabeq/pdf/29_1_2015/Cabeq%202015-01%20za%20web%202115_7%20cl.pdf)>.

FRANCO, M. A. E. De; HARO, N. K.; THUROW, E. P. **Adsorção de amoxicilina em carvão ativado granulado : cinética , isotermas e curvas de ruptura. Xi encontro brasileiro sobre adsorção.**

FRANÇOIS, L. L. **Remoção de cafeína por adsorção em carvão ativado visando o tratamento de efluentes hospitalares.** [S.l.]: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2015.

GALHETAS, M. *et al.* The influence of the textural properties of activated carbons on acetaminophen adsorption at different temperatures. **Physical chemistry chemical physics : pccp**, 2015. v. 17, n. 18, p. 12340–9. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25898008>>.

GARCÍA-MATEOS, F. J. *et al.* Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. **Chemical engineering journal**, 2015. v. 279, p. 18–30.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and unit operations.** 3. ed. [S.l.]: Prentice-Hall International, 1993.

GEISSEN, V. *et al.* Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. **International soil and water conservation research**, 2015. v. 3, n. 1, p. 57–65. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095633915000039>>.

GHUMARE, N. North america leads consumption of pap and paracetamol, accounted for 40% of global market by volume in 2013: transparent market research. **Prnewswire**, Albany, NY, EUA, 2 out. 2015. Disponível em: <<http://www.prnewswire.com/news-releases/north-america-leads-consumption-of-pap-and-paracetamol-accounted-for-40-of-global-market-by-volume-in-2013-transparency-market-research-530386761.html>>. Acesso em: 5 jun. 2016.

GILES, C. H. *et al.* 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 surface areas of solids. **Journal of the chemical society (resumed)**, 1960. v. 846, p. 3973–3993. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1960/jr/jr9600003973>\n<http://xlink.rsc.org/?DOI=jr9600003973>>.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology letters**, 2002. v. 131, p. 5–17. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11988354>>.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of hazardous materials**, 2006. v. 136, n. 3, p. 681–689.

HUERTA-FONTELA, M. *et al.* Occurrence of psychoactive stimulatory drugs in wastewaters

in north-eastern spain. **Science of the total environment**, 2008. v. 397, n. 1-3, p. 31–40.

JR., C. J. G.; SCHEUFELE, F. B.; MÓDENES, A. N. Cinética e equilíbrio da sorção de corante direto preto krom kjr em carvão ativado de ossos. Toledo - Paraná: [s.n.], 2013. V. 2.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study. **Dyes and pigments**, 2001. v. 51, n. 1, p. 25–40. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720801000560>>.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water research**, 2009. v. 43, n. 2, p. 363–380. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>>.

KIM, S. D. *et al.* Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in south korean surface, drinking, and waste waters. **Water research**, 2007. v. 41, n. 5, p. 1013–1021.

KUMAR, A. K.; MOHAN, S. V. Endocrine disruptive synthetic estrogen (17 $\alpha$ -ethynylestradiol) removal from aqueous phase through batch and column sorption studies: mechanistic and kinetic analysis. **Desalination**, 2011. v. 276, n. 1-3, p. 66–74. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.022>>.

KUMAR, K. V. Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. **Journal of hazardous materials**, 2006. v. 137, n. 3, p. 1538–1544.

KÜMMERER, K. **Pharmaceuticals in the environment**. 2. ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. V. 53.

KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. **Journal of environmental management**, 2009. v. 90, n. 8, p. 2354–2366.

LEE, J. W. *et al.* Equilibria and dynamics of liquid-phase trinitrotoluene adsorption on granular activated carbon: effect of temperature and ph. **Journal of hazardous materials**, 2007. v. 141, n. 1, p. 185–192.

LI, J. *et al.* Quantitative assessment of groundwater pollution intensity on typical contaminated sites in china using grey relational analysis and numerical simulation. **Environmental earth sciences**, 2015. v. 74, n. 5, p. 3955–3968. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12665-014-3980-4>>.

LINS, G. A. **Impactos ambientais em estações de tratamento de esgotos (etes)**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

LIU, J.-L.; WONG, M.-H. Pharmaceuticals and personal care products (ppcps): a review on environmental contamination in china. **Environment international**, 2013. v. 59, p. 208–224. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23838081>\n<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2>

013.06.012>.

MAILLER, R. *et al.* Study of a large scale powdered activated carbon pilot: removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. **Water research**, abr. 2015. v. 72, p. 315–330. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135414007453>>.

MATTSON, J. A. *et al.* Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. **Journal of colloid and interface science**, 1969. v. 31, n. 1, p. 116–130. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979769900897>>.

MAYSTRENKO, V. *et al.* Polychlorinated dioxin and dibenzofuran levels in the environment and food from the republic of bashkortostan, russia. **Chemosphere**, out. 1998. v. 37, n. 9-12, p. 1699–1708. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653598002355>>.

MELO, S. A. S. *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**, 2009. v. 32, n. 1, p. 188–197.

MESTRE, A. S. *et al.* Activated carbons from sisal waste by chemical activation with  $K_2CO_3$ : kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. **Bioresource technology**, 2011. v. 102, n. 17, p. 8253–8260. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.024>>.

MISCHKOWSKI, D.; CROCKER, J.; WAY, B. M. From painkiller to empathy killer: acetaminophen (paracetamol) reduces empathy for pain. **Social cognitive and affective neuroscience**, 5 maio. 2016. n. 217, p. nsw057. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136466130900240X>\n<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364661307003373>>.

MOHD, N. *et al.* Isotherm and thermodynamic study of paracetamol removal in aqueous solution by activated carbon. **Journal of engineering and applied sciences**, 2015. v. 10, n. 20, p. 9516–9520.

MORAIS, W. De A. **Estudos de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, 2004. v. 42, n. 1, p. 83–94.

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Reaction of chlorine dioxide with emergent water pollutants: product study of the reaction of three  $\beta$ -lactam antibiotics with  $ClO_2$ . **Water research**, 2008. v. 42, n. 8-9, p. 1935–1942.

NGUYEN, V. L. *et al.* Effect of interferences on the breakthrough of arsenic: rapid small scale column tests. **Water research**, 2011. v. 45, n. 14, p. 4069–4080. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.037>>.

NWABANNE, J. T.; IGBOKWE, P. K. Adsorption performance of packed bed column for the removal of lead (ii) using oil palm fibre. **International journal of applied science and technology**, 2012. v. 2, n. 5, p. 106–115.

- PAGSUYOIN, S. A.; LUNG, W. S.; COLOSI, L. M. Predicting edc concentrations in a river mixing zone. **Chemosphere**, 2012. v. 87, n. 10, p. 1111–1118. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.004>>.
- PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water research**, 2014. v. 72, n. 0, p. 3–27. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>>.
- PETRONI, S. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. [S.l.]: Universidade de São Paulo, 2004. Disponível em: <[http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Sergio Luis Graciano Petroni\\_D.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Sergio Luis Graciano Petroni_D.pdf)>.
- PINTO, G. M. F. *et al.* Estudo do descarte residencial de medicamentos vencidos na região de paulínia (sp), brasil. **Engenharia sanitaria e ambiental**, 2014. v. 19, n. 3, p. 219–224. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-41522014000300219&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522014000300219&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt)>.
- POURETEDAL, H. R.; SADEGH, N. Effective removal of amoxicillin, cephalexin, tetracycline and penicillin g from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. **Journal of water process engineering**, 2014. v. 1, n. June 2016, p. 64–73.
- QIU, H. *et al.* Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of zhejiang university science a**, 2009. v. 10, n. 5, p. 716–724.
- RAD, L. R.; HARIRIAN, I.; DIVSAR, F. Comparison of adsorption and photo-fenton processes for phenol and paracetamol removing from aqueous solutions: single and binary systems. **Spectrochimica acta - part a: molecular and biomolecular spectroscopy**, 2015. v. 136, n. PB, p. 423–428. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.052>>.
- RAMAKRISHNAN, A. *et al.* Emerging contaminants in landfill leachate and their sustainable management. **Environmental earth sciences**, 2014. v. 73, n. 3, p. 1357–1368.
- RANDLES, D. *et al.* Acetaminophen attenuates error evaluation in cortex. **Social cognitive and affective neuroscience**, jun. 2016. v. 11, n. 6, p. 899–906. Disponível em: <<http://scan.oxfordjournals.org/lookup/doi/10.1093/scan/nsw023>>.
- RAPOSO, F.; LA RUBIA, M. A. DE; BORJA, R. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. **Journal of hazardous materials**, 2009. v. 165, n. 1-3, p. 291–299.
- REHMAN, M. S. U. *et al.* Global risk of pharmaceutical contamination from highly populated developing countries. **Chemosphere**, 2015. v. 138, p. 1045–1055. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.036>>.
- RICHARDSON, S. D. Water analysis. **Analytical chemistry**, jun. 1999. v. 71, n. 12, p. 181–216. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/a19900060>>.
- RICHARDSON, S. D. Water analysis. **Analytical chemistry**, jun. 2001. v. 73, n. 12, p. 2719–

2734. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac010376a>>.

RICHARDSON, S. D. Water analysis: emerging contaminants and current issues. **Analytical chemistry**, jun. 2003. v. 75, n. 12, p. 2831–2857. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac0301301>>.

RICHARDSON, S. D. Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues. **Analytical chemistry**, jun. 2008. v. 80, n. 12, p. 4373–4402. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac800660d>>.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Water analysis: emerging contaminants and current issues. **Analytical chemistry**, 2016. v. 88, n. 1, p. 546–582.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water analysis: emerging contaminants and current issues. **Analytical chemistry**, 2014. v. 86, n. 6, p. 2813–2848.

RIVERA-UTRILLA, J. *et al.* Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. a review. **Chemosphere**, 2013. v. 93, n. 7, p. 1268–1287. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>>.

ROBERTS, E. *et al.* Paracetamol: not as safe as we thought? a systematic literature review of observational studies. **Annals of the rheumatic diseases**, 2015. p. 1–8. Disponível em: <<http://ard.bmj.com/cgi/doi/10.1136/annrheumdis-2014-206914>>.

RODRIGUES, C. Aspectos legais e ambientais do descarte de resíduos de medicamentos. 2009. p. 1 – 111. Disponível em: <<http://www.pg.utfrpr.edu.br/dirppg/ppgep/dissertacoes/arquivos/121/Dissertacao.pdf>>.

RODRIGUES-SILVA, C. **Degradação de flumequina por processos oxidativos avançados**. [S.l.]: Universidade Estadual de Campinas, 2013.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; WEINBERG, H. S. **Meeting report: pharmaceuticals in water - an interdisciplinary approach to a public health challenge**. [S.l.]: [s.n.], 2010. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/27822961>>.

ROHLOFF, C. C. **Avaliação da situação dos hospitais do rio grande do sul no que se refere ao licenciamento de estações de tratamento de efluentes**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

SAHU, J. N.; ACHARYA, J.; MEIKAP, B. C. Response surface modeling and optimization of chromium(vi) removal from aqueous solution using tamarind wood activated carbon in batch process. **Journal of hazardous materials**, 2009. v. 172, n. 2-3, p. 818–825.

SEGURA, P. A. *et al.* **Review of the occurrence of anti-infectives in contaminated wastewaters and natural and drinking waters. Environmental health perspectives**.

SHAHBEIG, H. *et al.* A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. **World journal of modelling and simulation**, 2013. v. 9, n. 4, p. 243–254.

SHI, H. *et al.* Ph effects on the adsorption of saxitoxin by powdered activated carbon. **Harmful algae**, 2012. v. 19, p. 61–67. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hal.2012.05.008>>.

SIGMA ALDRICH. Paracetamol - european pharmacopedia reference standard. [S.l.], [s.d.]. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/p0300000>>. Acesso em: 5 jun. 2016.

SILVA, M. F. G. **Remoção de compostos farmacêuticos de águas residuais por carvões ativados**. [S.l.]: Universidade Nova de Lisboa, 2013.

SNYDER, S. A. *et al.* Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**, 2007. v. 202, n. 1-3, p. 156–181.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Occurrence of emerging contaminants in brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. **Water, air, and soil pollution**, 2010. v. 206, n. 1-4, p. 57–67.

SOTELO, J. L. *et al.* Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. **Chemical engineering research and design**, 2012. v. 90, n. 7, p. 967–974. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2011.10.012>>.

SOTELO, J. L. *et al.* Analysis and modeling of fixed bed column operations on flumequine removal onto activated carbon: ph influence and desorption studies. **Chemical engineering journal**, 2013. v. 228, p. 102–113.

SRIVASTAVA, V. C. *et al.* Prediction of breakthrough curves for sorptive removal of phenol by bagasse fly ash packed bed. **Industrial and engineering chemistry research**, 2008. v. 47, n. 5, p. 1603–1613.

STUMPF, M. *et al.* Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of rio de janeiro, brazil. **Science of the total environment**, jan. 1999. v. 225, n. 1-2, p. 135–141. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969798003398>>.

SUMMERS, R. S. *et al.* Granular activated carbon adsorption of mib in the presence of dissolved organic matter. **Water research**, 2013. v. 47, n. 10, p. 3507–3513. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.054>>.

THUROW, E. P. **Estudo do processo de adsorção de amoxicilina utilizando carvão ativado como sólido sorvente**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

TIMBRELL, J. **Principles of biochemical toxicology**. 3. ed. [S.l.]: Taylor & Francis, 2000.

TROVÓ, A. G.; MELO, S. A. S.; NOGUEIRA, R. F. P. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-fenton process-application to sewage treatment plant effluent. **Journal of photochemistry and photobiology a: chemistry**, 2008. v. 198, n. 2-3, p. 215–220.

TSIPI, D. *et al.* Determination of acidic pesticides in the drinking water of greece using capillary gas chromatography-mass spectrometry. **Water, air, and soil pollution**, 1998. v. 104, n. 3-4, p. 259–268.

VILLAESCUSA, I. *et al.* Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of  $\pi$ - $\pi$  interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Desalination**, 2011. v. 270, n. 1-3, p. 135–142. Disponível em:



<<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.037>>.

WALTER, R. B. *et al.* Long-term use of acetaminophen, aspirin, and other nonsteroidal anti-inflammatory drugs and risk of hematologic malignancies: results from the prospective vitamins and lifestyle (vital) study. **Journal of clinical oncology**, 2011. v. 29, n. 17, p. 2424–2431.

WANG, D.; LI, S.; ZHOU, X. Control-oriented modeling and real-time control for the ozone dosing process of drinking water treatment. **Environmental science and technology**, 2013. v. 47, n. 5, p. 2197–2203.

YU, F. *et al.* Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. **Chemosphere**, 2016. v. 153, p. 365–385. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.083>>.

ZANOLLA, D. M. **Remoção do poluente nitrato através de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. [S.l.]: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2015.

ZIYLAN, A.; INCE, N. H. Ozonation-based advanced oxidation for pre-treatment of water with residuals of anti-inflammatory medication. **Chemical engineering journal**, 2013. v. 220, p. 151–160. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.071>>.