



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



Remoção de ácido acetilsalicílico por adsorção

Autora: Paola del Vecchio

Orientadora: Prof^a Dra. Liliana Amaral Féris

Co-orientadora: MSc. Nathalia Krummenauer Haro

Porto Alegre, dezembro de 16

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	x
1 Introdução	1
1.1 Objetivo geral	2
1.2 Objetivos específicos	2
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Fármacos	3
2.1.1 Fármacos no meio ambiente	3
2.1.2 Ácido acetilsalicílico	6
2.2 Tecnologias aplicadas ao tratamento de águas	7
2.3 Adsorção	9
2.3.1 Mecanismos de adsorção	10
2.3.2 Influência das variáveis na adsorção	10
2.3.3 Cinética	11
2.3.4 Isotermas de adsorção	13
3 Materiais e Métodos	15
3.1 Especificação dos reagentes e do sólido adsorvente	15
3.2 Soluções aquosas de ácido acetilsalicílico	15
3.3 Equipamentos	15
3.4 Ensaios de sorção	16
3.4.1 Determinação do pH	16
3.4.2 Determinação da concentração de sólido sorvente	16
3.4.3 Determinação do tempo de residência	16
3.4.4 Isoterma de adsorção	16
3.3.5 Determinação da concentração de AAS	17
4 Resultados e discussão	19
4.1 Influência do pH	19
4.2 Determinação da concentração de sólido adsorvente	20
4.3 Determinação do tempo de residência e cinética	21
4.3.1 Tempo de residência	21
4.3.2 Cinética de adsorção	23
4.4 Isoterma de sorção	24
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	27

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de dedicar este trabalho aos meus avós Vera e Afonso, por serem tão presentes e amorosos sempre, e por desde pequena me ensinarem a importância do estudo e a viver a vida de bom humor.

Gostaria de retribuir àqueles que estiveram presentes não só na realização deste trabalho em si, mas que contribuíram para que eu chegasse a esta etapa. Sou uma pessoa extremamente abençoada pelas pessoas que tenho em minha vida. Agradeço...

À minha mãe Karen e ao meu “paidrasto” José, por serem tão carinhosos, se preocuparem além da necessidade e perguntarem todos os dias se estava alimentada e descansada (o que nem sempre acontecia). Ao meu pai, Giuseppe, por todo apoio, incentivo e altos papos. Agradeço ao meu irmão Felipe, por ser tão peculiar, generoso e neurótico ao mesmo tempo, por ser meu grande amigo, ter me dado meus primeiros livros e me ensinado programação (essas coisas que não existem).

Ao meu namorado Matheus Benincá, que desde os primórdios do vestibular está ao meu lado. Obrigada por me ensinar tanto e me inspirar a dar sempre o meu melhor em tudo o que faço. Por ser meu grande companheiro de vida, ideologia e observação dos passarinhos. Te amo ♥

À Prof^a Liliana Féris, por ter me acolhido de braços abertos em seu grupo de pesquisa, ter instigado minha preocupação com o meio ambiente, pela orientação e amizade. Agradeço à minha co-orientadora Nathalia Haro, por todas as sugestões de melhoria e confiança no meu trabalho.

À melhor amiga que eu poderia ter na vida, Cassandra Carvalho, por estar ao meu lado em todas as empreitadas possíveis, me entender e confortar como ninguém. Best.Buddy.Ever.

Aos amigos do LASOP, com atenção especial para as musas dos meus dias Marcela Franco, Bárbara Zen, Mariana Bonetto e Natalia Gamboa, por toda a ajuda, consultorias e preocupação, é uma honra ser amiga de pessoas tão especiais!

Ao meu amigo Mateus Schneider, por encher minha vida de alegria, sapateados, dramas mexicanos, gargalhadas e tudo o que há de bom. Essa faculdade não teria sido a metade sem tu me acordando 7 da manhã com teu mau humor.

Aos meus maravilhosos amigos Sabrina Ruggeri, Josué Schneider, Vanessa Dalla, Ellen Porto e Bruno Pinto, por tanto enriquecerem meus dias e lutarem por um mundo melhor.

Aos amigos propiciados pela engenharia, aka Giovani Prigol, Tiago Pretto e Fernanda Cunha, por partilharem de todos os momentos de tensão, “sofrência” e pizza nestes anos.

A todos os professores que tive na vida, por contribuírem com minha formação, senso crítico, e me fazerem acreditar que com a educação é possível transformar a sociedade. Um agradecimento especial ao Prof. Eduardo Rolim que me introduziu à pesquisa e me deixou brincar com sódio e butil-lítio, digo, fazer lindas reações sn^2 .

Aos demais que de alguma forma contribuíram neste trabalho e ao longo dos últimos 6 anos, meus sinceros e carinhosos agradecimentos.

Resumo

Poluentes emergentes são substâncias que estão disseminadas no meio ambiente e no abastecimento de água potável, cujos efeitos a longo prazo ainda são desconhecidos. Englobam-se nesta categoria fármacos, hormônios, esteroides, pesticidas e alguns resíduos industriais, entre outros. Os fármacos merecem grande atenção enquanto contaminantes, visto que processos convencionais de tratamento de efluentes não conseguem removê-los com eficiência, e seu efeito cumulativo pode ser danoso a organismos vivos e aos ecossistemas. O AAS, anti-inflamatório não esteroide (AINE) com ação analgésica, antipirética e anticoagulante, é um dos medicamentos mais utilizados no mundo há mais de cem anos, e, assim como diversos AINEs, pode ser consumido sem prescrição médica, o que ocasiona sua presença em diversos corpos hídricos. Entre as técnicas que surgem como alternativas em potencial para a remoção destes poluentes encontra-se a adsorção. O objetivo deste trabalho foi estudar a remoção do fármaco ácido acetilsalicílico (AAS) da água, através da adsorção em carvão ativado comercial. Os experimentos, em batelada, consistiram no estudo da influência dos seguintes parâmetros: pH, tempo de adsorção e concentração de sólido adsorvente, com o objetivo de se encontrar as condições ótimas de operação. O estudo cinético foi realizado pela comparação dos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO). Além disto, foi construída a isoterma de equilíbrio para este sistema e os dados foram ajustados aos modelos de Freundlich e Langmuir. Os melhores resultados foram obtidos em pH 4, concentração de sólido adsorvente de 5 g L^{-1} e tempo de contato entre as fases de 40 minutos. Nestas condições foi possível obter 97% de remoção. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,983$), com os parâmetros Q_1 de $3,9455 \text{ mg g}^{-1}$ e K_1 igual a $0,1618 \text{ min}^{-1}$. No estudo de equilíbrio, o modelo de Langmuir ajustou-se satisfatoriamente aos dados, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,993 e parâmetros K_L e $Q_{\text{máx}}$ iguais a $0,1241 \text{ L mg}^{-1}$ e $129,7 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Com estes resultados concluiu-se que o processo de adsorção em carvão ativado é eficiente na remoção de AAS de soluções aquosas e que a técnica pode ser utilizada como uma interessante opção para o tratamento de efluentes contaminados com fármacos.

Lista de Figuras

Figura 1. Rota dos fármacos no meio ambiente	5
Figura 2. Molécula do AAS.	7
Figura 3. Mecanismos cinéticos de adsorção.....	12
Figura 4. (a) Agitador de Wagner. (b) Agitador de bancada refrigerado.	15
Figura 5. Curva de calibração do AAS por espectrofotometria UV/visível.....	18
Figura 6. Concentração residual (mg.L^{-1}) e remoção (%) do AAS em função do pH.	19
Figura 7. Concentração residual (mg L^{-1}) e remoção (%) do AAS em função da concentração de sólido adsorvente (g L^{-1}).....	20
Figura 8. Concentração residual (mg L^{-1}) e remoção (%) do AAS em função do tempo de ensaio.....	22
Figura 9. Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) em função do tempo: dados experimentais e ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.	23
Figura 10. Isoterma de sorção: dados experimentais e ajuste aos modelos de Freundlich e Langmuir.....	25

Lista de Tabelas

Tabela 1. Classes de compostos e fármacos comumente encontrados na água.....	5
Tabela 2. Informações sobre o AAS.....	7
Tabela 3. Análise de variância para os ensaios de adsorção de AAS entre as concentrações de 4 e 5 g L ⁻¹ de sólido adsorvente ($\alpha=0,05$).....	21
Tabela 4. Análise de variância para os ensaios de adsorção de AAS entre os tempos de 30 e 40 minutos ($\alpha = 0,05$).....	22
Tabela 5. Parâmetros cinéticos e coeficientes de ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	23
Tabela 6. Parâmetros dos modelos de Freundlich e Langmuir para adsorção de AAS a 25°C	25

Lista de Símbolos

A - Absorbância

a - Coeficiente angular de reta

C - Concentração da solução aquosa (mg L^{-1})

C_e - Concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio (mg L^{-1})

C_i - Concentração inicial de soluto na fase líquida (mg L^{-1})

g - Gramas

kcal - Quilocalorias

K_L - Constante de energia de sorção de Langmuir (L mg^{-1})

K_F - Constante de energia de sorção de Freundlich (L mg^{-1})

k_1 - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

k_2 - Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

L - Litro

mg – Miligrama

min – Minutos

M_s - Massa de sólido sorvente (g)

N - Número de experimentos

n - Parâmetro empírico de Freundlich

ng - Nanograma

nm - Nanômetro

Q_e - Quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

$q_{e,calc}$ - Quantidade sorvida no equilíbrio calculada pelos modelos (mg g^{-1})

$q_{e,exp}$ - Quantidade sorvida no equilíbrio obtida experimentalmente (mg g^{-1})

$\overline{q_{e,exp}}$ – Quantidade média sorvida no equilíbrio obtida experimentalmente (mg g^{-1})

$Q_{máx}$ - Constante de capacidade máxima de sorção (mg g^{-1})

Q_t - Quantidade de soluto adsorvido no tempo t (mg g^{-1})

Q_1 - Capacidade máxima de adsorção pelo modelo de pseudo-primeira ordem (mg g^{-1})

Q_2 - Capacidade máxima de adsorção pelo modelo de pseudo-segunda ordem (mg g^{-1})

t – Tempo (min)

R^2 - Coeficiente de determinação

UV – Ultravioleta

V – Volume de solução (L)

α – Significância nos testes estatísticos

ϵ_0 – Potencial de oxidação (V)

μg – micrograma

$^\circ\text{C}$ - Graus Celsius

$\cdot\text{OH}$ – Radical hidroxila

Lista de Abreviaturas e Siglas

AAS – Ácido acetilsalicílico

AINE – Anti-inflamatório não esteroide

ANOVA - *Analysis of variance* – Análise de variância

ANVISA – Agência nacional de vigilância sanitária

AS – Ácido salicílico

EPA - *Environmental Protection Agency* – Agência de proteção ambiental (Estados Unidos)

ETE – Estação de tratamento de esgoto

ETA – Estação de tratamento de água

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

M – Concentração molar (mol L^{-1})

P.A. – Pureza analítica

POA - Processo oxidativo avançado

pH - Potencial de hidrogênio

PPO – Pseudo-primeira ordem

PSO – Pseudo-segunda ordem

rpm - Rotações por minuto

1 Introdução

Os compostos farmacêuticos são moléculas complexas e biologicamente ativas, designadas para a manutenção da saúde de humanos e animais. A grande maioria dos fármacos não é completamente metabolizada pelo organismo, sendo excretada de forma inalterada. Somando-se isto ao constante crescimento populacional e ao aumento da expectativa de vida nas últimas décadas, estas substâncias têm sido frequentemente detectadas em diferentes matrizes aquosas como rios, ETA e efluentes hospitalares, em concentrações que variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ (KERMIA; FOUIAL-DJEBBAR; TRARI, 2016; RAKIĆ *et al.*, 2013; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013; WEN *et al.*, 2014).

Os fármacos são moléculas dificilmente biodegradáveis, e, portanto, persistem no meio ambiente com tendência cumulativa (HEBERER, 2002). Estas e outras classes de compostos, como hormônios e pesticidas, denominam-se poluentes emergentes. De acordo com a Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos, estes poluentes são substâncias químicas sem legislação regulamentar, cujo impacto sobre organismos aquáticos e a saúde humana são pouco conhecidos (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE).

Apesar dos fármacos serem detectados em baixas concentrações no meio ambiente, sua presença em corpos hídricos tornou-se uma questão de grande preocupação ambiental. Diversos estudos indicam que estas substâncias podem agir como desreguladores endócrinos, devido às semelhanças estruturais com hormônios, podendo interferir nas atividades biológicas dos organismos. Os antibióticos, por sua vez, podem contribuir para a resistência bacteriana (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011; HERNANDO *et al.*, 2006; LUO *et al.*, 2014).

Os anti-inflamatórios não-esteroides (AINE), são medicamentos amplamente consumidos pela população pois se aplicam a diversos sintomas e em geral não necessitam de prescrição médica. Como consequência, são encontrados frequentemente em corpos hídricos. Dentre os AINE destaca-se o ácido acetilsalicílico (AAS), um dos fármacos mais produzidos no mundo há mais de cem anos (ALYGIZAKIS *et al.*, 2016; HE *et al.*, 2015)

Estes contaminantes não são efetivamente removidos pelo tratamento convencional aplicado em ETA e ETE. (PRASSE *et al.*, 2015). Assim, tem-se a necessidade de estudar tecnologias complementares para a remoção destes compostos. Como alternativas pode-se citar as técnicas como separação por membranas, processos oxidativos avançados e a adsorção (LUO *et al.*, 2014). A adsorção, por sua vez, é um processo eficiente e inespecífico, podendo remover uma grande variedade de compostos da água em alto grau de purificação. Em comparação com os demais métodos, apresenta vantagens como o baixo custo, a facilidade de operação, a não geração de compostos tóxicos e a possibilidade de regeneração do sólido adsorvente (SOTELO *et al.*, 2014; ZANELLA, 2012).

A escolha do material adsorvente é de grande importância para a eficiência e viabilidade do processo. Dentre os sólidos utilizados como adsorventes, o carvão ativado

comercial apresenta algumas vantagens como baixo custo, alta área superficial, estrutura e distribuição dos poros favoráveis ao processo, estabilidade térmica e possibilidade de regeneração, podendo ser reutilizado em vários ciclos (NASCIMENTO *et al.*, 2014; ZANELLA, 2012).

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar a remoção do ácido acetilsalicílico de soluções aquosas pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado comercial como sólido adsorvente.

1.2 Objetivos específicos

Tem-se como objetivos específicos:

- ◆ Estudar o efeito do pH, da concentração de sólido adsorvente e do tempo de contato entre as fases, visto que são parâmetros que influenciam fortemente o processo de adsorção;
- ◆ Realizar um estudo de cinética dos dados experimentais a fim de se descobrir mais informações sobre o mecanismo de adsorção do AAS;
- ◆ Estudar o equilíbrio de adsorção através da construção da isoterma de adsorção, bem como ajustar modelos matemáticos de isotermas existentes à mesma.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são abordados tópicos necessários à compreensão do tema e ao desenvolvimento deste trabalho. Englobam-se nestes tópicos a problemática dos fármacos no meio ambiente, tratamento de efluentes e princípios de sorção.

2.1 Fármacos

Os fármacos compreendem um grande grupo de compostos biologicamente ativos e complexos, utilizados na prevenção de doenças e na manutenção da saúde humana e dos animais (BRASCHI *et al.*, 2010). São desenvolvidos para produzir efeitos específicos mesmo em baixas dosagens (MCENEFF *et al.*, 2014).

A produção e consumo de medicamentos teve um crescimento considerável nas últimas décadas, devido à industrialização e aumento da expectativa de vida. Na União Europeia cerca de 3000 diferentes compostos ativos farmacêuticos foram aprovados para o uso clínico em humanos (KERMIA; FOUIAL-DJEBBAR; TRARI, 2016), porém estima-se que no total mais de 4000 compostos são produzidos no mundo para o tratamento humano e veterinário (REHMAN *et al.*, 2015).

O Brasil encontra-se entre os cinco maiores consumidores de medicamentos no mundo e é previsto um crescimento neste mercado devido à tendência da duplicação do percentual de idosos na população até o ano de 2025 (ERBE, 2014). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) inclui os resíduos farmacológicos sólidos na classificação de resíduos químicos, porém não consta legislação específica para concentração de fármacos em efluentes líquidos e corpos hídricos.

2.1.1 Fármacos no meio ambiente

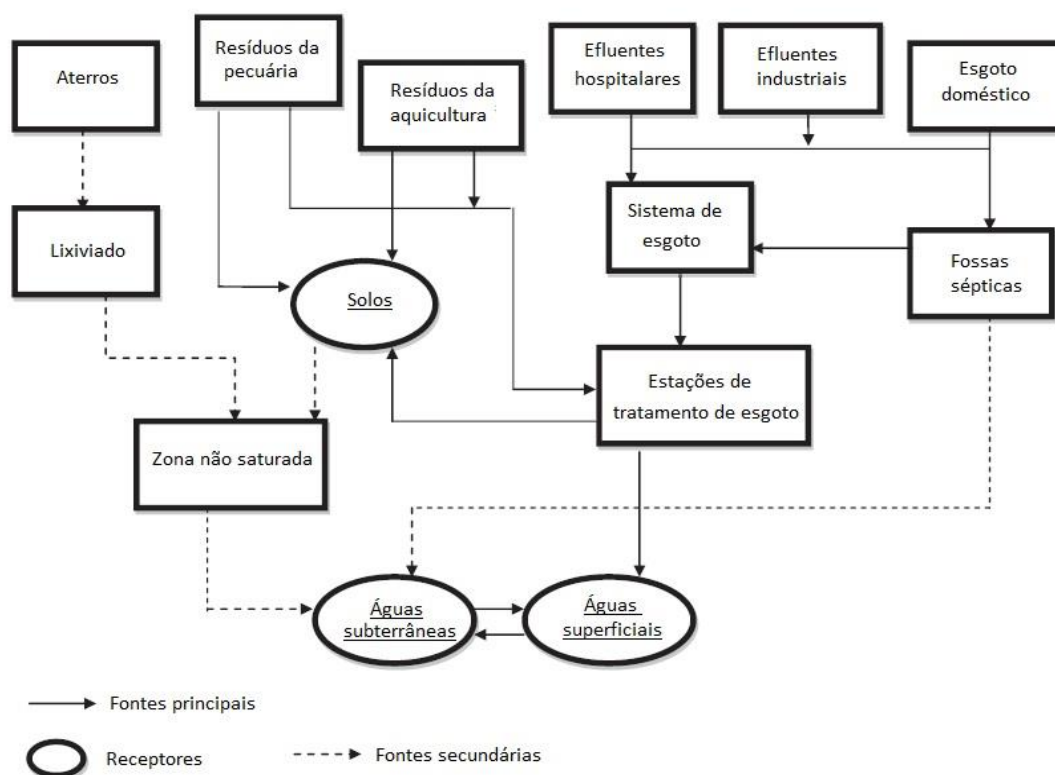
Segundo a *Environmental Protection Agency* (Estados Unidos), contaminantes emergentes são substâncias sem estatuto regulamentar, oriundas da atividade antropogênica e cujos impactos a longo prazo à saúde humana e ao meio ambiente são pouco compreendidos (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011). Nesta classe inclui-se uma vasta lista de substâncias, como fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios, produtos químicos industriais, pesticidas, dentre outros (LUO *et al.*, 2014). Devido ao crescente consumo de medicamentos, os fármacos têm chamado atenção como poluentes, visto que muitos atuam como desreguladores endócrinos, que podem interferir e até modificar as funções fisiológicas de um organismo pela semelhança estrutural com hormônios, e os antibióticos podem levar à resistência bacteriana (RICHARDSON, 2001; PAGESUYOIN, LUNG e COLOSI, 2012; VASCONCELOS, 2011).

Os fármacos são, em grande parte, moléculas polares solúveis em água, e no organismo não são completamente metabolizados (RAKÍC *et al.*, 2013). Consequentemente, em acompanhamento de seus produtos de metabolismo, são excretados e permanecem como moléculas biologicamente ativas em esgotos e efluentes (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009; TAMBOSI *et al.*, 2010).

A longo prazo, ecossistemas expostos a medicamentos, mesmo que em baixas concentrações, podem sofrer efeitos adversos (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006). A ocorrência dos fármacos no ambiente aquático tem sido frequentemente associada a uma variedade de efeitos negativos, incluindo toxicidade a médio e longo prazo para a vida subaquática e efeitos de interrupção endócrina (LUO *et al.*, 2014).

Alguns estudos indicam que a presença de fármacos na natureza pode levar à diminuição da eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas, a alterações no sistema reprodutivo de aves, peixes, pássaros e mamíferos, à feminização de peixes machos e alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos (BILA *et al.*, 2007; LI, 2014). Nos seres humanos os efeitos que podem ser causados pela exposição inapropriada a este tipo de poluente são a redução da produção de espermatozoide, aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e próstata e endometriose (BILA *et al.*, 2007; GUEDES MANIERO; MAIA BILA; DEZOTTI, 2008). Ainda, o elevado consumo de antibióticos por seres humanos e animais pode contribuir para o desenvolvimento de bactérias resistentes (VERLICCHI; ZAMBELLO, 2015, PUCKOWSKI *et al.*, 2015).

Segundo Lapworth *et al.* (2012), a origem dos fármacos no meio ambiente advém de duas rotas: a primeira consiste nas fontes de poluição pontual e a segunda nas fontes de poluição difusa. Consideram-se fontes pontuais aquelas identificadas individualmente e geradoras de uma quantidade expressiva de resíduos. Nesta classe englobam-se os efluentes industriais, – como da indústria farmacêutica - efluentes hospitalares, fossas sépticas e o descarte de medicamentos vencidos ou não utilizados. Por outro lado, as fontes difusas são dificilmente identificadas e originadas de diversos pontos distintos. Nesta classe incluem-se os resíduos da pecuária e os esgotos domésticos (BUENO *et al.*, 2012). Em comparação com as fontes pontuais, as fontes difusas apresentam menor risco ambiental por apresentarem maior probabilidade de atenuação pela própria natureza (MURRAY; THOMAS; BODOUR, 2010). Uma proposta para a rota dos fármacos no ambiente, desde sua produção e consumo até o destino final, está representada na Figura 1.

Figura 1. Rota dos fármacos no meio ambiente

Fonte: adaptado de Li (2014).

Os fármacos mais comumente encontrados em matrizes aquosas (ETA, ETE, águas residuárias, efluentes hospitalares, etc.) e suas classes correspondentes são mostrados na tabela 1 (GUEDES MANIERO, BILA e DEZOTTI, 2008; RIVERA-UTRILA *et al.*, 2013).

Tabela 1. Classes de compostos e fármacos comumente encontrados na água.

Classe	Fármacos mais encontrados
Anti-inflamatórios e analgésicos	Paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno, naproxeno e diclofenaco
Antidepressivos e antiepilépticos	Benzodiazepinas e carbamazepina
Reguladores lipídicos	Fibratos
Beta-bloqueadores	Atenolol, propranolol e metropolol
Anti-histamínicos	Ranitidina e famotidina
Hormônios	17- α -etinilestradiol e 17- β -estradiol
Antibióticos	Tetraciclinas, betalactamas, penicilinas, quinolonas, sulfonamidas, fluoroquinolonas, cloranfenicol e derivados de imidazol

Fonte: Rivera-Utrilla *et al* (2013); Maniero, Bila & Dezotti (2008).

Estes fármacos geralmente são encontrados nessas matrizes em concentrações que variam de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$. A combinação do grande número de compostos presentes nas águas desafia não somente nos processos de identificação e quantificação dos mesmos, mas também nos processos de tratamento de água. As ETAs e ETEs não são projetadas para a remoção de micro poluentes, e ainda não há legislação estabelecida para o monitoramento de fármacos presentes na água na maioria dos países (LUO *et al.* 2014). Outro ponto importante é a grande variabilidade na composição e concentração dos compostos farmacêuticos nas diferentes matrizes onde são detectados. Isto se deve às variações sazonais, diluição de insumos industriais e o modo de amostragem. (PETRIE *et al.*, 2015).

2.1.2 Ácido acetilsalicílico

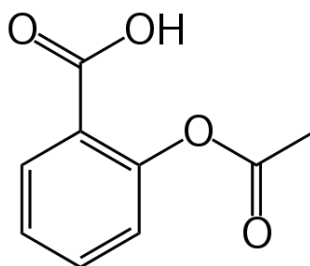
Os anti-inflamatórios não esteroides (AINE) estão entre os fármacos mais frequentemente detectados em efluentes, águas superficiais e subterrâneas, devido ao seu alto consumo sem prescrição médica, sua estabilidade e hidrofiliidade (TEWARI *et al.*, 2013).

Estima-se que 30 milhões de pessoas consomem AINEs todos os dias. O consumo pelos EUA, Reino Unido, Japão, França, Itália e Espanha cresce rapidamente a uma taxa de 11,9% ao ano, representando o salto de um mercado 3,8 bilhões de dólares em 1998 para 11,6 bilhões em 2008 (FENG *et al.*, 2013).

O ácido 2-acetoxibenzoico (nomenclatura IUPAC), ou mais comumente identificado como ácido acetilsalicílico (AAS) é um fármaco da classe dos AINE. Possui ação anti-inflamatória, analgésica, antipirética e anticoagulante (SZABÓ *et al.*, 2014). Além das aplicações mais comuns, pode ainda ser utilizado para a prevenção de infartos, doenças cardiovasculares, dentre outros (RITU; ASHEESH; DINESH, 2012). Seu mecanismo de ação baseia-se na inibição das enzimas produtoras de prostaglandinas, que são produzidas pelo organismo em processos inflamatórios e de dor. (FENG *et al.*, 2013)

Sua síntese foi realizada pela primeira vez em 1897 pelo químico Felix Hoffmann, com o intuito de reduzir os efeitos colaterais causados pelo ácido salicílico (AS), utilizado como anti-inflamatório e analgésico. Após a acetilação do AS foi obtido um medicamento com poucos efeitos colaterais severos e com mesmo princípio de funcionamento. Em 1899, a aspirina, como foi batizada pela Bayer, passou a ser o primeiro anti-inflamatório do mundo a ser produzido em escala industrial (BAYER; GARZA-CAMPOS *et al.*, 2015)

O AAS (Figura 2) apresenta-se na forma de pó cristalino, relativamente solúvel em água e bastante solúvel em etanol (SIGMA-ALDRICH). As principais informações sobre esta substância encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Informações sobre o AAS**Figura 2.** Molécula do AAS.

Fórmula Molecular	C ₉ H ₈ O ₄
Massa molar (g.mol ⁻¹)	180,16
Registro CAS	50-78-2

Fonte: Sigma-Aldrich FISPQ.

Devido à sua versatilidade, é um dos medicamentos mais consumidos no mundo sem prescrição médica. Grandes quantidades de AAS são produzidas anualmente: cerca de 35.000 toneladas (RITU, ASHEESH & DINESH, 2012). Somente na Alemanha estima-se que sejam consumidas mais de 500 toneladas ao ano (TERNES, 2001). Em esgotos no mesmo país foram encontradas concentrações de AAS de aproximadamente 0,22 µg.L⁻¹. Ainda, com o passar do tempo o AAS pode se degradar por hidrólise a ácido salicílico (AS), que também já foi detectado em grande quantidade em corpos hídricos (50µg L⁻¹) (GARZA-CAMPOS *et al.*, 2015; MEISCHL *et al.*, 2016).

2.2 Tecnologias aplicadas ao tratamento de águas

As técnicas aplicadas em estações de tratamento de efluentes e esgotos são ineficientes na remoção total de compostos farmacêuticos e seus metabólitos (PETRIE *et al.*, 2015; EVGENIDOU; KONSTANTINOOU; LAMBROPOULOU, 2015; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013). Estima-se que a eficiência do processo clássico na remoção de fármacos seja menor do que 20% (FENG *et al.*, 2013).

O tratamento convencional presente nas ETE é composto pela etapa primária, que abrange separações físico químicas para remoção de sólidos suspensos, e também pela etapa secundária, que consiste na degradação microbiológica de matéria orgânica. Após estas etapas, as moléculas de fármacos permanecem em solução, sendo identificadas posteriormente em diversas matrizes ambientais, como corpos hídricos e solos. Ainda, podem ser adsorvidas pela biomassa, gerando lodos contaminados com fármacos (PETRIE *et al.*, 2015; LUO *et al.*, 2014).

A desinfecção é frequentemente utilizada em ETA e tem por objetivo principal a remoção de microrganismos patogênicos. O agente mais utilizado neste caso é o cloro, cujos precursores são os cloritos e hipocloritos. Uma vantagem interessante é o baixo custo

(NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2008). Segundo Homem (2011), a técnica de cloração foi estudada com o objetivo de degradar os micropoluentes e transformá-los em moléculas menores e de maior degradabilidade, porém os subprodutos gerados na reação podem ser mais tóxicos que as substâncias iniciais.

Percebe-se, então, a necessidade do emprego de diferentes técnicas de tratamento terciário para uma purificação efetiva da água. De acordo com Esplugas *et al.* (2007), é possível atingir remoções de até 90% com etapas de polimento. Dentre as técnicas destacam-se a filtração por membranas, os processos oxidativos avançados e a adsorção.

Os processos de separação por membranas são processos de transferência de fase e compreendem a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, eletrodialise, pervaporação e permeação de gases (MAGRO, 2013).

A utilização de membranas é muito interessante para o tratamento de água pois não há necessidade de reagentes químicos (ERBA *et al.*, 2012). Os micropoluentes podem ser removidos por nanofiltração e osmose inversa. Apresenta as desvantagens do alto custo energético e material e dependendo do tipo de membrana pode haver uma retenção apenas de moléculas maiores, além da possibilidade de *fouling* ou entupimento dos poros (MAGRO, 2013; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013).

Os processos oxidativos avançados (POA) são métodos químicos que utilizam oxidantes com o objetivo final de mineralização dos compostos, fazendo com que as moléculas poluentes sejam destruídas e não apenas transferidas de fase (VERLICCHI *et al.*, 2015).

Nos POA ocorre a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), com alto potencial de oxidação ($\epsilon_0 = 2,80 \text{ V}$), e de forma geral pode-se degradar uma ampla gama de compostos de forma não seletiva. Na idealidade, os processos oxidativos geram apenas gás carbônico e água, se a eficiência de mineralização for de 100%. Na prática, os compostos são degradados e parcialmente mineralizados, gerando diversos subprodutos de reação que não podem ser previstos e ainda podem apresentar uma alta toxicidade (TROVÓ; MELO; NOGUEIRA, 2008).

Existem diversos tipos de POA: os processos Fenton, a ozonização, a catálise heterogênea, processos oxidativos eletroquímicos e fotólise. Em alguns casos eles podem ser combinados com o intuito de aumentar a eficiência de mineralização na reação (FENG *et al.*, 2013).

Aos sistemas oxidativos é possível acoplar algum tipo de radiação, como o UV, para aumentar seu potencial oxidante, e a este conjunto denomina-se processos fotolíticos. Ainda, pode-se aplicar uma corrente entre eletrodos para uma maior taxa de geração de radicais, e neste caso tem-se os processos oxidativos eletroquímicos (TIAN *et al.*, 2009; VILLOTA; LOMAS; CAMARERO, 2016; WANG *et al.*, 2016; XIA; DAI; CHEN, 2015).

Com os processos Fenton e Foto-Fenton, Napoleão (2011) atingiu um percentual de 100% de degradação do AAS em soluções aquosas. Li *et al.* (2015) utilizaram um processo oxidativo eletroquímico, com emprego de um eletrodo de TiO₂ dopado com nitrogênio obtendo 75,6% de degradação do AAS, não identificando seus subprodutos de reação. Nesta mesma linha de pesquisa, Cui *et al.* (2016) utilizaram um eletrodo de TiO₂ recoberto de nanocristais de platina e Xia, Dai e Chen (2015) utilizaram um eletrodo de PbO₂ dopado com nitrogênio. Os resultados obtidos foram, respectivamente, 98,3% de degradação (mineralização não informada) e 53,3% de degradação (44,6% de mineralização).

A grande dificuldade de se trabalhar com processos oxidativos é o desconhecimento da maioria das rotas de degradação e dos subprodutos gerados. É possível que alguns fármacos se degradem em subprodutos mais tóxicos do que as moléculas iniciais. Além disso, alguns processos são caros e/ou com algumas limitações operacionais, como o pH (LIN *et al.*, 2017; MELO *et al.*, 2009).

Por sua vez, a adsorção apresenta-se como uma técnica adequada ao tratamento de águas contaminadas com uma grande variedade de poluentes, apresentando vantagens frente às demais técnicas como facilidade de operação, baixo custo e elevado grau de purificação, sem geração de compostos tóxicos (BHADRA; SEO; JHUNG, 2016; SOTELO *et al.*, 2012).

2.3 Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa no qual um ou mais componentes (adsorvatos) de uma fase fluida migram para a superfície de um sólido adsorvente (MCCABE *et al.*, 1993). Este processo pode ocorrer em diferentes tipos de interface, como líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou sólido-líquido (PERRY *et al.*, 1984; FOUST *et al.*, 1982).

Tornou-se uma operação com uso crescente pela indústria, por ser adequada para a separação e purificação de misturas. Com a crescente preocupação ambiental, apresenta-se como uma alternativa interessante na remoção de poluentes da água e efluentes, podendo ser empregada como tratamento terciário. Diversos estudos comprovam que a adsorção é capaz de remover diversos poluentes da água, como metais pesados, íons em geral, corantes, fármacos e pesticidas (SALMAN; HAMEED, 2010; THUROW, 2015; VILLOTA; LOMAS; CAMARERO, 2016)

A operação pode ser utilizada em grande escala, devido às suas vantagens de baixo custo, facilidade de operação, ausência da formação de lodo, concentração dos poluentes em um volume reduzido e alto grau de purificação (PATIÑO *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2016). Ainda, o sólido adsorvente na forma granular pode ser regenerado após saturação e reutilizado em mais de um ciclo de sorção (ZANELLA, 2015).

Os adsorventes são materiais porosos cuja origem pode ser sintética ou natural. Devem possuir propriedades de superfície favoráveis e um tamanho de poros adequado para adsorver um adsorvato específico. Os sólidos adsorventes mais comumente utilizados são:

carvão ativado, zeólitas, alumina ativada e sílicas mesoporosas (RHEINHEIMER, 2016). O carvão ativado é um dos sólidos adsorventes mais versáteis e utilizados no mundo. Possui boas propriedades para a adsorção de poluentes, como área superficial elevada, estrutura microporosa e baixa seletividade (PATIÑO *et al.*, 2015; ZANELLA, 2015).

2.3.1 Mecanismos de adsorção

O processo de adsorção pode ocorrer de duas maneiras: através de ligações químicas ou por interações eletrostáticas entre adsorvato e adsorvente, denominando-se quimissorção e fisissorção, respectivamente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A quimissorção envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas ou íons de adsorvato e os sítios ativos presentes na superfície do adsorvente, resultando em fortes ligações químicas. A adsorção química é um processo mais específico do que a adsorção física, e nem todos os sólidos adsorventes possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente um adsorvato específico. Do ponto de vista termodinâmico, o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto superior a 20 kcal.mol⁻¹ (HARO, 2013; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Na fisissorção, por sua vez, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve interações químicas relativamente fracas, atribuídas às forças de van der Waals. A adsorção física ocorre quando as forças intermoleculares de atração existentes entre o soluto da fase fluida (adsorvato) e a superfície do adsorvente são mais fortes do que as interações entre o soluto e as moléculas de fluido (FOUST *et al.*, 1982). É um processo inespecífico e o adsorvato pode ficar retido em toda superfície do adsorvente, diferentemente da quimissorção, na qual a adsorção acontece apenas nos sítios ativos. O calor de adsorção é da ordem dos calores de condensação e vaporização, abaixo de 10 kcal.mol⁻¹ (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Já a natureza química do adsorvato não é alterada e há a possibilidade de haver várias camadas sobrepostas de moléculas adsorvidas (GOMIDE *et al.*, 1980)

Devido à incerteza sobre as interações envolvidas entre o AAS e o sólido adsorvente, não é possível determinar um mecanismo geral de adsorção para estes compostos. Radović (2001) concluiu em seu estudo sobre adsorção de compostos aromáticos em carvão ativado que o mecanismo é complexo e envolve interações eletrostáticas e de dispersão entre adsorvente-adsorvato. A eficácia do processo depende da solubilidade do adsorvato, da hidrofobicidade tanto do adsorvato quanto do adsorvente, e também o pH do meio tem um papel crucial no processo de adsorção.

2.3.2 Influência das variáveis na adsorção

O fenômeno de adsorção resulta da combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Pode ser influenciado por fatores diversos que interferem diretamente na eficiência de remoção dos poluentes, tais como as propriedades do adsorvente, do adsorvato e da solução, aliados às condições operacionais (COONEY, 1999).

As características do sólido adsorvente que influenciam no fenômeno de adsorção são a sua área superficial, a porosidade, o volume e distribuição do tamanho dos poros, grupos funcionais presentes na superfície do sólido e a natureza do mesmo (DOMINGUES, 2005). Adsorventes com elevada área superficial apresentam maiores índices de adsorção, pois possuem maior número de sítios ativos disponíveis para reações com os poluentes em solução. Desta forma, maiores concentrações de adsorvente implicam na necessidade de uma área superficial total maior (BULUT; AYDIN, 2006). A estrutura dos poros é um fator de grande importância, visto que somente aqueles que possuem diâmetro superior ao tamanho das moléculas do adsorvato terão efetividade no processo. Por consequência, a análise granulométrica dos sólidos adsorventes e a faixa granulométrica a ser utilizada são pontos essenciais do processo, e são empregados considerando fatores técnicos e econômicos (ZANELLA, 2012).

De acordo com Domingues (2005), o tamanho das moléculas de adsorvato é sempre importante quando a taxa de adsorção depende do transporte intrapartícula. A polaridade também apresenta forte influência no processo, visto que a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente deve ser maior do que com o solvente.

Já a temperatura influencia o processo pois afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode acarretar um aumento de energia cinética e na mobilidade das partículas de adsorvato, além de aumentar a taxa de difusão intrapartícula (JIMENEZ; CARVALHO; BOSCO, 2004). Ainda, o aumento da temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato, o que leva a uma mudança da capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente (KHATTRI; SINGH, 2009).

Outro fator que exerce grande influência no processo é o pH do meio, uma vez que pode alterar a carga da superfície do adsorvente e as estruturas de ionização do adsorvato. Assim, o pH controla as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.3.3 Cinética

A cinética de adsorção indica a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo, e pode fornecer qual o tempo necessário para que o equilíbrio do processo seja atingido. É um importante parâmetro a ser determinado para implementação da operação na prática, e, se desconsiderado, pode comprometer sua eficiência (MORENO-CASTILLA, 2004; YU *et al.*, 2016). Segundo Nascimento *et al.* (2014), a cinética pode ser conduzida por diferentes processos:

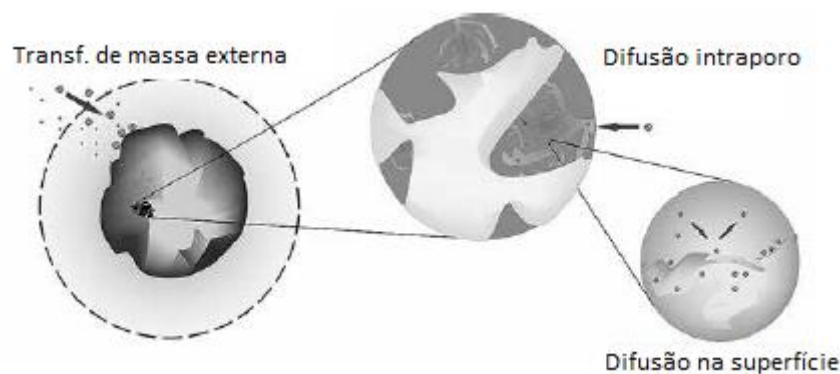
a) Transferência de massa externa: transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula de adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula;

b) Difusão no poro: ocorre pela difusão das moléculas de soluto no fluido para o interior dos poros;

c) Difusão na superfície: corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Estes mecanismos podem ser observados na Figura 3.

Figura 3. Mecanismos cinéticos de adsorção



Fonte: adaptado de Nascimento *et al.* (2014).

O estudo da cinética possibilita estimar o mecanismo ou etapa lenta que controla o processo de adsorção. Neste estudo foram utilizados dois modelos relativamente simples e conhecidos: de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren em 1898, ao estudar a adsorção dos ácidos oxálico e malônico em carvão (HO; MCKAY 1999). O modelo indica que a taxa de adsorção é proporcional à "distância" do equilíbrio, ou seja, à diferença entre a quantidade adsorvida em um dado momento (q_t) e a quantidade máxima adsorvida no equilíbrio (q_e). O modelo apresenta algumas inconsistências teóricas, como a predição de um valor de q_e que pode ser incorreto, mas descreve de forma satisfatória processos em que a etapa determinante do processo precede a difusão superficial (KUMAR; KING; PRASAD, 2006).

A equação 2.1 descreve o modelo.

$$Q_1 = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.1)$$

Onde: k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem; Q_e e Q_1 correspondem, respectivamente, à quantidade de soluto adsorvido (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t , pelo modelo de PPO.

Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) baseia-se no modelo de quimissorção de Langmuir. Assim como o modelo de pseudo-primeira ordem, prevê o comportamento geral ao longo de todo o tempo do processo de adsorção.

O modelo é descrito pela equação 2.2.

$$Q_2 = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (2.2)$$

Onde: k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem; Q_e e Q_2 correspondem, respectivamente, à quantidade de soluto adsorvido ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) no equilíbrio e no tempo t , pelo modelo de PSO.

2.3.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são curvas características construídas através dos dados de equilíbrio (capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e , e concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida, C_e) em temperatura constante. As isotermas fornecem uma estimativa de parâmetros termodinâmicos do processo e têm grande utilidade e importância (HARO, 2013).

Através das isotermas de adsorção pode-se determinar se o processo é termodinamicamente espontâneo, se é regido majoritariamente por contribuições entrópicas ou entálpicas, estimar a capacidade máxima de adsorção pelo adsorvente e obter dados como a heterogeneidade da superfície do adsorvente e a natureza do processo (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Parâmetros como entalpia, energia livre e entropia podem ser estimados a partir da construção de isotermas em pelo menos três diferentes temperaturas (MCQUARRIE; SIMON, 1997). Este último tópico não será abordado no presente trabalho.

Dentre as equações mais utilizadas para ajuste aos dados experimentais pode-se citar os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e SIPS (ALI; HULYA, 2010; MCKAY, 1996; SOUSA NETO, 2011; ZANELLA, 2012). Os modelos mais comumente empregados são Langmuir e Freundlich, devido à capacidade de preverem a capacidade máxima de adsorção do sólido e de descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir (1918) admite os preceitos que a superfície do sólido adsorvente possui um número definido de sítios ativos, e cada sítio pode adsorver uma única molécula; há formação de monocamada na superfície, que estabelece um limite de capacidade de adsorção ($Q_{\text{máx}}$); as moléculas de adsorvato não interagem entre si e todos os sítios são homogêneos e uniformes.

Em geral, o modelo de Langmuir apresenta certas limitações, como a heterogeneidade superficial dos sólidos adsorventes. Entretanto, a equação se ajusta razoavelmente bem a muitos conjuntos de dados experimentais (ZANELLA, 2012). A equação 2.3 descreve o modelo de Langmuir.

$$Q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2.3)$$

Onde: Q_e quantidade sorvida no equilíbrio, expressa em ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); $q_{m\acute{a}x}$ constante de capacidade máxima de sorção, expressa em ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L constante de energia de sorção, expressa em ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); e C_e concentração do íon em equilíbrio, expressa em ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Isoterma de Freundlich

Este modelo descreve o processo de adsorção como reversível, não se restringindo apenas à formação de uma monocamada, mas podendo apresentar camadas sobrepostas de adsorbato. Admite uma superfície heterogênea e uma distribuição não uniforme de calor, podendo ser utilizado para representar sistemas não ideais (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996).

Pode-se observar pela equação 2.4 que não há um valor máximo para a capacidade de sorção, pois a quantidade adsorvida aumenta ilimitadamente conforme a concentração de soluto aumenta (SUZUKI, 2000).

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

Onde: Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio, expressa em ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_F a capacidade de sorção, expressa em ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$); e C_e concentração do adsorbato em equilíbrio, expressa em ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). K_f e $1/n$ são parâmetros empíricos de Freundlich, que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a capacidade de adsorção do adsorvente e com a intensidade de adsorção, respectivamente. O expoente $1/n$ fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou não. Valores de $1/n$ no intervalo $0,1 < 1/n < 1$ representam condições de sorção favorável. Quanto mais próximo de 1 for o valor de $1/n$, mais favorável o processo será.

3 Materiais e Métodos

Todos os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP), situado na UFRGS, entre os meses de agosto e outubro de 2016.

3.1 Especificação dos reagentes e do sólido adsorvente

O ácido acetilsalicílico (AAS) (pureza > 99%) utilizado em todos os experimentos foi obtido pela Sigma-Aldrich. Os ajustes de pH foram realizados com soluções 0,1M de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, a partir dos reagentes P.A. da Sigma-Aldrich.

O sólido adsorvente utilizado foi o carvão ativado comercial de origem vegetal da marca Dinâmica, na granulometria de 14 a 24 mesh-tyler (diâmetro entre 0,71 e 1,17 mm), após peneiramento.

3.2 Soluções aquosas de ácido acetilsalicílico

Preparou-se uma solução *stock* de AAS, na concentração de 1000 mg L⁻¹, utilizando o reagente P.A. e água destilada. A partir desta solução foram preparadas soluções nas concentrações desejadas, com a diluição da mesma obedecendo-se a estequiometria das soluções.

3.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para este trabalho foram: balança analítica Shimadzu modelo AY220, para pesagem de carvão e AAS; medidor de pH Digimed modelo DM20 para ajuste de pH das soluções aquosas; agitador magnético Fisaton, tanto no ajuste de pH quanto no preparo de soluções; agitador de Wagner modelo MA160, da marca Marconi (Figura 4.a) para a realização dos ensaios de adsorção e agitador (*shaker*) de bancada refrigerado Cientec modelo CT -712RN (Figura 4.b) para os ensaios de isoterma de adsorção. Para a análise da concentração de ácido acetilsalicílico, utilizou-se um espectrofotômetro Thermo Scientific, modelo Genesis 10S UV-VS no comprimento de onda de 224 nm.

Figura 4. (a) Agitador de Wagner. (b) Agitador de bancada refrigerado.



(a)



(b)

Fonte: Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP).

3.4 Ensaios de sorção

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando frascos Schott de 250 mL, com 100 mL de solução de AAS (20 mg.L^{-1}), com o pH ajustado em $4 \pm 0,1$. O carvão ativado, previamente pesado em balança analítica, foi adicionado em cada frasco de ensaio e o conjunto colocado sob agitação de $28 \pm 2 \text{ rpm}$, com tempo cronometrado.

Nestes ensaios foi avaliada a influência dos parâmetros pH, então a concentração de sólido adsorvente, e por fim o tempo de residência, a fim de se obter as melhores condições de sorção para o AAS.

Na construção da isoterma de adsorção, por sua vez, variou-se a concentração inicial de AAS, e os frascos foram colocados em um agitador de bancada refrigerado, à temperatura controlada de 25°C e agitação de 200 rpm .

Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

3.4.1 Determinação do pH

Para a determinação do pH de melhor remoção do ASS foram realizados experimentos em pH 2, 4, 6, 8 e 10. Em cada ensaio foram mantidos fixos o tempo de 30 minutos e a concentração de carvão ativado de 1 g.L^{-1} em 100 mL de solução de AAS (20 mg.L^{-1}). Após o ajuste de pH e adição de carvão aos frascos, estes foram colocados em um agitador de Wagner. Ao final do tempo previsto, as soluções foram filtradas e então analisadas.

3.4.2 Determinação da concentração de sólido sorvente

Nesta etapa, foram utilizadas diferentes concentrações de carvão ativado (1; 2; 3; 4; 5; 7,5 e 10 g.L^{-1}) em 100 mL de solução de AAS (20 mg.L^{-1}), pelo tempo de 30 minutos. O pH utilizado nestes ensaios foi o definido na etapa anterior (vide item 3.3.1). Após os ensaios, as soluções foram filtradas e analisadas.

3.4.3 Determinação do tempo de residência

Para este estudo foram utilizados os valores de pH e a concentração de sólido sorvente determinados nas etapas anteriores (vide itens 3.3.1 e 3.3.2). Da mesma forma que os demais ensaios, utilizou-se 100 mL de solução de AAS (20 mg.L^{-1}), e o tempo foi variado nos valores pré-determinados de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90 e 120 minutos. Ao fim dos ensaios, as soluções foram filtradas e analisadas.

3.4.4 Isoterma de adsorção

Com as melhores condições obtidas nos ensaios descritos nos itens 3.4.1, 3.4.2 e 3.4.3, foi construída a isoterma de sorção variando-se a concentração inicial de AAS nos valores de 10, 20, 30, 40, 50, 150, 300, 400, 550, 650, 800 e 1000 mg.L^{-1} . Os experimentos foram realizados em um agitador de bancada refrigerado sob a temperatura constante de 25°C e agitação de 200 rpm , utilizando-se 100 mL de solução por ensaio. As soluções foram

filtradas e analisadas. De posse dos valores de concentração inicial e final em cada ponto foi possível calcular os valores de Q_e , ou seja, a quantidade de soluto adsorvido no carvão, de acordo com a expressão 3.1:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)}{M_s} \times V \quad (3.1)$$

Onde: Q_e é a quantidade de soluto sorvido na fase sólida (mg.L^{-1}); C_i é a concentração de adsorvato inicial (mg.L^{-1}); C_e a concentração final ou de equilíbrio do adsorvato (mg.L^{-1}); V o volume de solução (L) e M_s a massa de sólido sorvente (g).

A isoterma de equilíbrio foi plotada com os dados experimentais q_e (quantidade de soluto adsorvido na fase sólida) em função da concentração de equilíbrio C_e . Realizou-se um ajuste dos dados experimentais a dois modelos conhecidos de isoterma de sorção: Langmuir e Freundlich. Para obtenção dos parâmetros e dos coeficientes de determinação (R^2) dos modelos de isotermas analisados empregou-se o método dos erros mínimos quadráticos para regressão não linear. Utilizou-se a ferramenta *Solver* da planilha Microsoft Excel Office 2010 neste estudo.

O cálculo de R^2 foi realizado fazendo-se uso da equação 3.2.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(q_{e,calc} - q_{e,exp})^2}{\sum(q_{e,exp} - \overline{q_{e,exp}})^2} \quad (3.2)$$

Onde: $q_{e,calc}$ é o valor da quantidade sorvida no equilíbrio calculado pelo modelo; $q_{e,exp}$ o valor da quantidade sorvida no equilíbrio obtido experimentalmente; e $\overline{q_{e,exp}}$ é a quantidade média – pelos valores da duplicata experimental - sorvida no equilíbrio.

A estimativa do desvio padrão foi realizada com a equação 3.3.

$$S = \sqrt{\frac{(q_{e,calc} - q_{e,exp})^2}{N-1}} \quad (3.3.)$$

Onde: $q_{e,calc}$ é o valor da quantidade sorvida no equilíbrio calculado pelo modelo; $q_{e,exp}$ a quantidade sorvida no equilíbrio obtido experimentalmente e N o número de experimentos.

3.4.5 Determinação da concentração de AAS

A concentração de AAS nas soluções antes e após os ensaios de adsorção foi determinada pelo método de espectrofotometria na região do ultravioleta. As leituras foram realizadas com cubetas de quartzo no comprimento de onda (λ) de 224 nm, característico do AAS. A remoção do AAS proporcionada pelos experimentos foi determinada com a diferença entre a concentração inicial de AAS e a concentração final, após a adsorção.

A reta ou curva - como é geralmente denominada - de calibração foi construída a partir de soluções padrão de AAS nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg.L^{-1} , e as

absorbâncias respectivas se relacionaram através de uma equação de reta obtida por regressão linear. Por sua vez, a equação utilizada para relacionar absorbância e concentração de soluto (equação 3.4) é oriunda da Lei de Beer-Lambert (SKOOG, 2015).

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

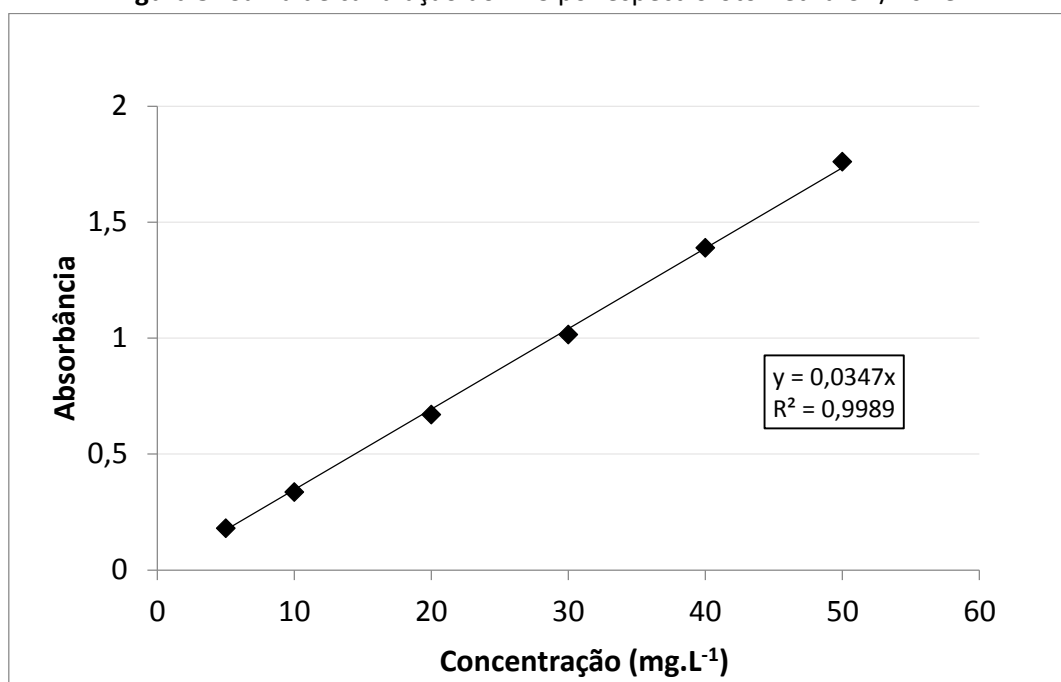
Onde: C é a concentração de soluto em mg.L^{-1} ; A é a absorbância medida em 224 nm; a é o coeficiente angular da reta de calibração.

A reta obtida por regressão linear, com coeficiente de ajuste R^2 no valor de 0,9989, obedece à equação 3.5.

$$A_{224\text{nm}} = 0,0347 * C \quad (3.5)$$

Onde: $A_{224\text{nm}}$ é a absorbância no comprimento de onda de 224 nm; C é a concentração de AAS em solução, em mg.L^{-1} .

Figura 5. Curva de calibração do AAS por espectrofotometria UV/visível.



A remoção percentual é obtida pela equação 3.6.

$$R = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

Onde: R é a remoção percentual de soluto; C_i é a concentração inicial de soluto (nominal); C_f é a concentração final de soluto.

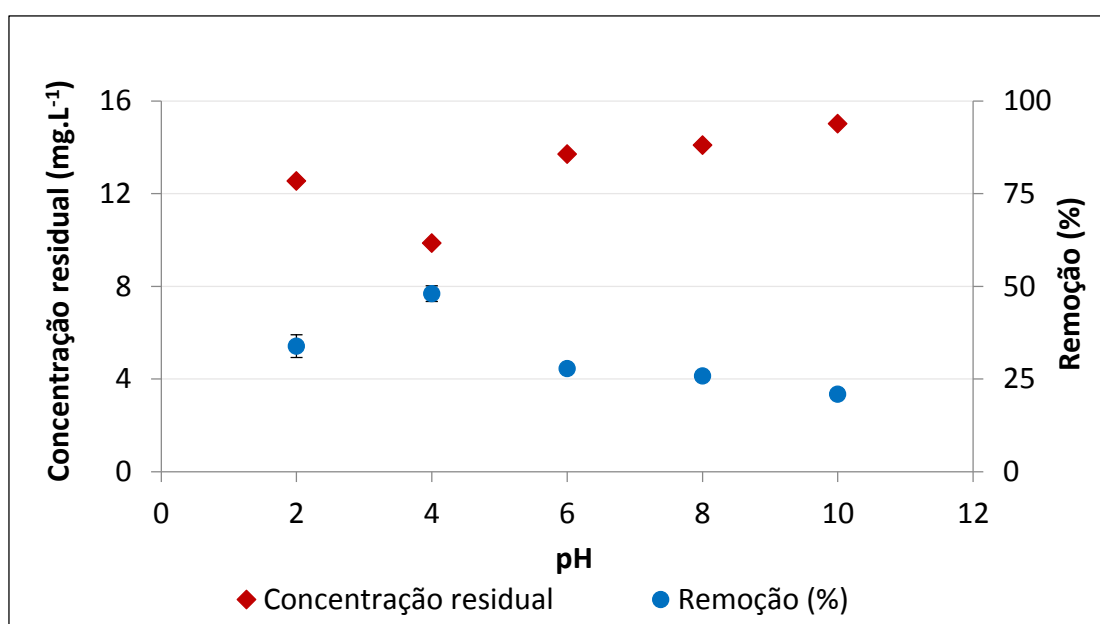
4 Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente, com o objetivo de determinar as condições mais favoráveis para a adsorção do ácido acetilsalicílico, bem como seu comportamento cinético e no equilíbrio.

4.1 Influência do pH

A Figura 6 apresenta a concentração residual (mg.L^{-1}) de AAS em solução (eixo vertical principal, marcadores em vermelho) e a remoção do fármaco (eixo secundário, marcadores em azul) em função da variação de pH, sob tempo de 30 minutos e concentração de 1 g L^{-1} de adsorvente.

Figura 6. Concentração residual (mg.L^{-1}) e remoção (%) do AAS em função do pH.



Pode-se observar que os experimentos realizados em pH 4 (pH natural do AAS em solução) apresentaram maior eficiência na adsorção pelo carvão ativado, com 48% de remoção de AAS. Também é possível observar que, para os demais pHs a remoção de AAS diminuiu. O decréscimo na eficiência em pHs mais básicos pode ser explicado de acordo com a distribuição das espécies químicas do AAS uma vez que, em pHs acima de 4 ocorre a desprotonação do fármaco em espécies carregadas negativamente. Assim, a redução na capacidade de adsorção do carvão em valores de pH mais básicos pode ser devida, em parte, às interações eletrostáticas repulsivas estabelecidas entre a superfície do sólido carregada negativamente e as espécies negativas do AAS (MPHALLELE; ONYANGO; MHLANGA, 2015).

Resultados semelhantes foram encontrados por Mphallele, Onyango e Mhlanga (2015), que estudaram a adsorção de aspirina em nanocompósitos de Fe/N-CNT/ β -ciclodextrina. Ao realizarem a comparação em diferentes valores de pH, concluíram que meios ácidos favorecem uma melhor remoção do AAS por adsorção. Em pH 2, seu melhor resultado, obtiveram uma capacidade de adsorção de $45,4 \text{ mg g}^{-1}$. Rakíc *et al.* (2013) estudou a

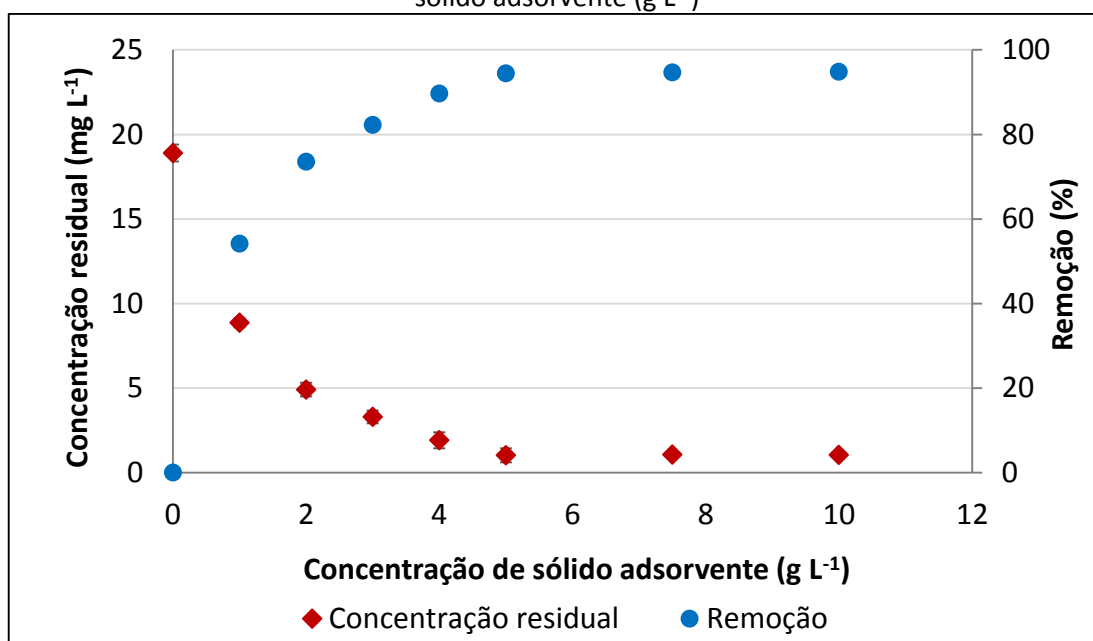
adsorção do AAS em diferentes carvões ativados e optou por também realizar seus experimentos em pH natural, que no seu caso era 3,1.

ARSHADI *et al.* (2016) estudaram a adsorção do ácido salicílico, cuja estrutura é bastante semelhante à do AAS, em nanocompósitos de metais de transição. Concluiu que em um meio fortemente ácido pode ocorrer a protonação em diversos grupos funcionais da molécula do ácido orgânico, assim como nos grupos negativos do carvão, podendo haver repulsão eletrostática pelo excesso de cargas positivas presentes no meio.

4.2 Determinação da concentração de sólido adsorvente

A influência da concentração de carvão ativado na remoção do AAS em solução aquosa por adsorção foi determinada sob as condições de pH 4, 25 °C e tempo de 30 minutos. Os resultados referentes às concentrações residuais (mg L^{-1} , marcadores em vermelho) e remoção (marcadores em azul) podem ser observados na Figura 7.

Figura 7. Concentração residual (mg L^{-1}) e remoção (%) do AAS em função da concentração de sólido adsorvente (g L^{-1})



Observa-se que com o aumento da concentração de sólido adsorvente no sistema, a eficiência na remoção do AAS aumenta gradativamente até a concentração de 5 g L^{-1} , em que é obtida a menor concentração do fármaco ($1,03 \text{ mg L}^{-1}$). Entretanto, a partir de 4 g L^{-1} observa-se que a concentração não diminuiu de forma representativa ($1,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,03 \text{ mg L}^{-1}$ para 4 g L^{-1} e 5 g L^{-1} , respectivamente). Assim, para verificar se os conjuntos de dados (duplicatas de experimentos) são estatisticamente distintos ou não, utilizou-se um teste de variância (ANOVA - fator único) no *software* Excel. A análise foi realizada com os valores da concentração residual, com uma significância (α) igual a 0,05.

Tabela 3. Análise de variância para os ensaios de adsorção de AAS entre as concentrações de 4 e 5 g L⁻¹ de sólido adsorvente ($\alpha = 0,05$).

<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	0,682	1	0,682	87,811	0,011	18,513
Dentro dos grupos	0,016	2	0,008			
Total	0,698	3				

É possível verificar na Tabela 3 que o valor-P é inferior ao valor definido para a significância α . Neste caso, rejeita-se a hipótese nula de que os conjuntos de dados são iguais estatisticamente, ou que não há evidências estatísticas que sustentem a teoria de que os conjuntos sejam distintos entre si. Ou seja, eles apresentam diferença estatística entre si. Outros testes foram realizados com os dados das demais concentrações de adsorvente superiores a 5 g L⁻¹ e evidenciaram de que não mais havia diferença estatística entre os resultados.

Concluiu-se, então, que a partir da concentração de 5 g L⁻¹ a adição de carvão ao sistema não causa melhoria no processo, e, portanto, esta concentração é a mais viável economicamente.

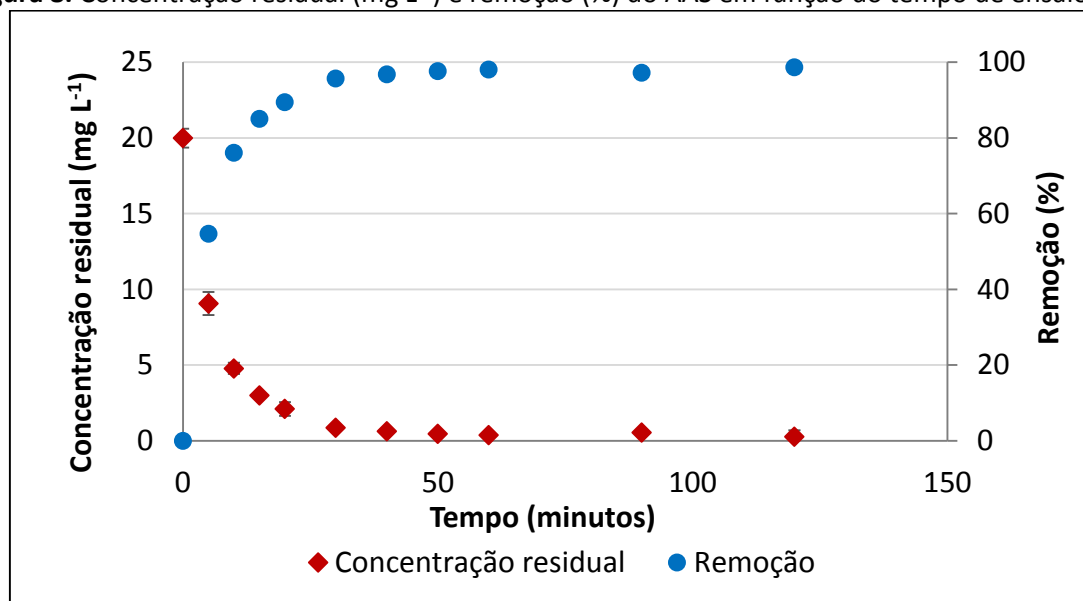
Estes resultados podem ser explicados avaliando-se o comportamento da área total de adsorção. Segundo Zanella (2012), o aumento da quantidade de sólido adsorvente no sistema possibilita um aumento da área total disponível para adsorção, e desta forma a concentração de AAS na solução remanescente diminui gradativamente. Quando um grande número de sítios ativos encontram-se ocupados a concentração de AAS em solução atinge o valor de 1,03 mg L⁻¹, tendendo assintoticamente a zero (e 100% de remoção). Assim, o equilíbrio é atingido, de forma que se a concentração de adsorvente é aumentada, a mesma não exerce influência sobre a remoção, pois a quantidade de soluto adsorvido passa a ser muito pequena.

4.3 Determinação do tempo de residência e cinética

A influência do tempo de contato entre a solução contendo o AAS e o sólido adsorvente foi estudada sob as condições fixas de pH 4 e concentração de sólido de 5 g L⁻¹. Em cada ensaio utilizou-se 100 mL de solução (20mg L⁻¹) e o tempo foi variado de acordo com o item 3.4.3.

4.3.1 Tempo de residência

O tempo de residência é o tempo escolhido para a operação no processo, e pode diferir do tempo de equilíbrio por questões econômicas ou práticas (ZANELLA, 2012). O efeito do tempo de adsorção na adsorção do ASS está representado na Figura 8.

Figura 8. Concentração residual (mg L^{-1}) e remoção (%) do AAS em função do tempo de ensaio

De acordo com a Figura 8, observa-se que nos períodos iniciais a taxa de remoção percentual de AAS é elevada, e decresce lentamente até atingir cerca de 97% de remoção, no tempo de 40 minutos. Analogamente, observa-se o decaimento da concentração residual em solução de AAS, até atingir o tempo de 40 minutos e a concentração de cerca de $0,6 \text{ mg L}^{-1}$. A fim de verificar se o equilíbrio foi, de fato, atingido no tempo de 40 minutos, foi realizado o teste ANOVA – fator único. Foram comparados os dados dos tempos 30 e 40 minutos com a significância (α) de 0,05.

Tabela 4. Análise de variância para os ensaios de adsorção de AAS entre os tempos de 30 e 40 minutos ($\alpha=0,05$).

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0467	1	0,047	34,615	0,028	18,513
Dentro dos grupos	0,0027	2	0,001			
Total	0,0494	3				

Como o valor-P mostrado na tabela 4 apresenta-se menor do que α , infere-se que não há evidências estatísticas que digam que os resultados dos tempos de 30 e 40 minutos são semelhantes entre si. Assim, o tempo ideal para a adsorção do ASS foi de 40 minutos.

Em comparação com outros fármacos, o AAS atinge o equilíbrio em um curto período de tempo. Thurow (2015) encontrou um tempo de 90 minutos para o tempo de residência da adsorção de amoxicilina, e Rheinheimer (2016), no seu estudo com paracetamol (2016), encontrou o tempo de residência de 180 minutos, concluindo-se que a cinética de adsorção do AAS é rápida, se comparada com outras moléculas. Rakíc *et al.* (2015) utilizou o tempo de 60 minutos para a adsorção de AAS em carvão ativado comercial, um valor condizente com o resultado encontrado.

4.3.2 Cinética de adsorção

Com o intuito de investigar o mecanismo e a cinética de adsorção do AAS em carvão ativado comercial, uma curva da quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente, Q_t (mg g^{-1}) em função do tempo foi construída.

Diversos modelos cinéticos são utilizados para a análise do mecanismo controlador do processo de adsorção, contudo, os modelos empregados com maior frequência são os pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) (ROCHA *et al.*, 2012). A curva de cinética é construída com os valores de Q_t em relação ao tempo. Na figura 9 constam os pontos obtidos experimentalmente e as curvas teóricas, para comparação, referentes aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Figura 9. Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) em função do tempo: dados experimentais e ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

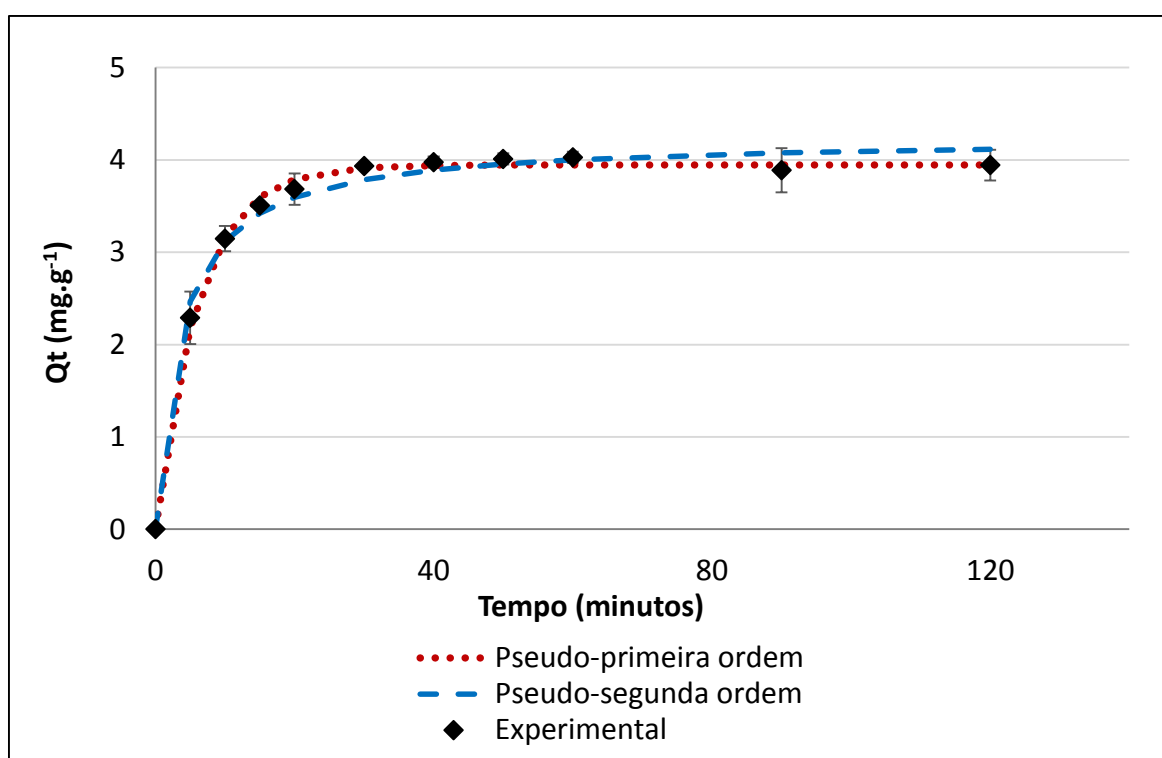


Tabela 5. Parâmetros cinéticos e coeficientes de ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
$Q_1 = 3,94 \text{ mg g}^{-1}$	$Q_2 = 4,24 \text{ mg L}^{-1}$
$K_1 = 0,16 \text{ min}^{-1}$	$K_2 = 0,07 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,94$

É possível observar pela Figura 9 e pelos dados apresentados na Tabela 5 que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-primeira ordem. Este modelo apresentou um coeficiente de determinação superior (R^2 igual a 0,98) ao encontrado pelo modelo PSO (R^2 igual a 0,94). Observa-se que o ajuste do modelo é mais expressivo entre os tempos de 10 e 40 minutos, quando a cinética de pseudo-primeira ordem propõe taxas mais rápidas de adsorção do que a de pseudo-segunda ordem até a proximidade de um patamar, no valor da capacidade máxima de adsorção (Q_1).

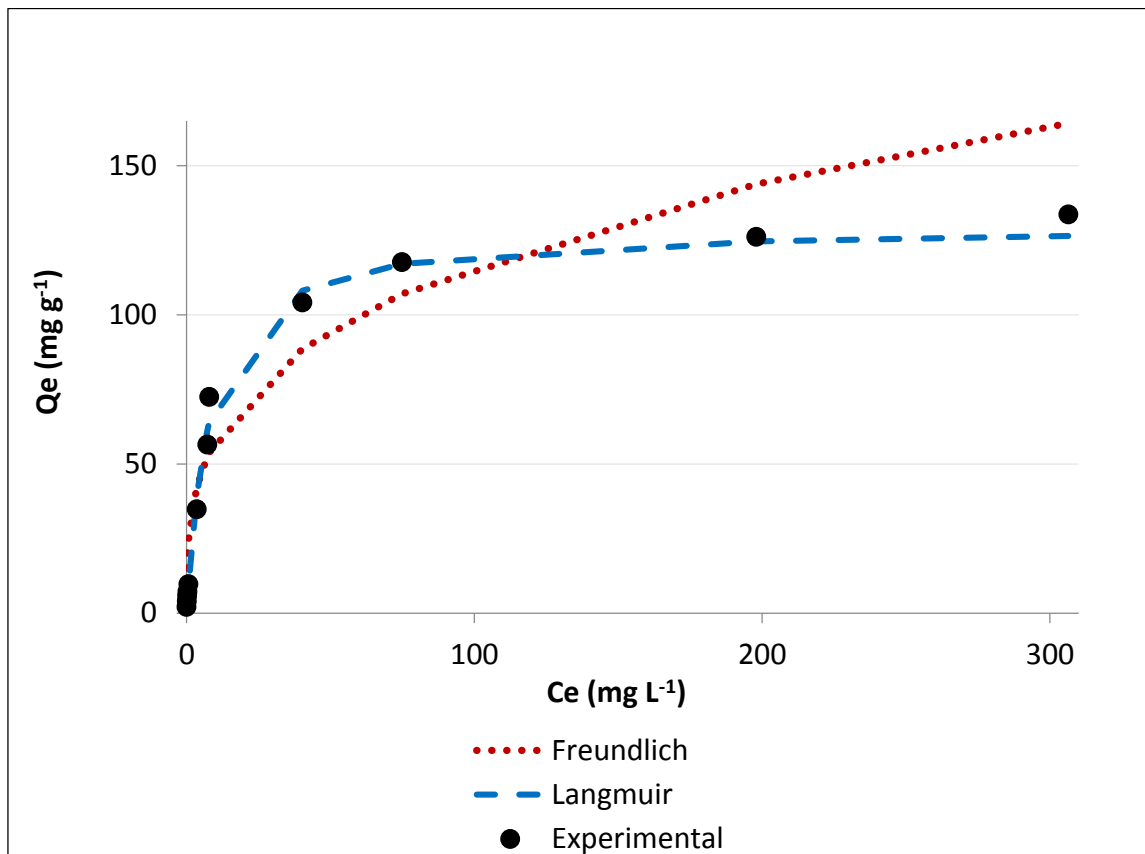
Os parâmetros cinéticos obtidos para os modelos, presentes na tabela 5, corroboram para validar a hipótese de cinética de pseudo-primeira ordem. Analisando a capacidade de adsorção (Q_t) é possível observar que no tempo de 120 minutos, o Q_t experimental obtido tem o valor de $3,9434 \text{ mg g}^{-1}$, e o Q_1 , calculado pelo modelo, apresenta um valor quase idêntico de $3,9455 \text{ mg g}^{-1}$. O modelo de PPO prevê que a cinética de adsorção está baseada na capacidade máxima de adsorção do sólido, e, portanto, quando se atinge este valor máximo (Q_1), ele não mais se altera e a taxa de adsorção passa a ser nula pois o equilíbrio é atingido (HO; MACKAY, 2000). Portanto, este modelo (PPO) se ajusta melhor aos dados experimentais.

Outros estudos com o AAS encontraram coeficientes de determinação relativamente melhores para o modelo de PSO. No trabalho de Mphallele, Onyango e Mhlanga (2015), com a adsorção de aspirina em nanocompósitos de Fe/N-CNT/ β -ciclodextrina, encontraram um R^2 igual a 0,96 para PPO e $R^2 = 0,99$ para PSO, enquanto Mestre *et al.* (2014) obtiveram um ajuste de $R^2=0,99$ com o modelo de PSO, para a adsorção de AAS em carvões ativados sintetizados a partir de cortiça. Esta discrepância pode ser devido às diferenças entre o carvão ativado estudado e os sólidos adsorventes utilizados nestes estudos, bem como às diferentes interações com as moléculas de AAS.

4.4 Isoterma de sorção

Isotermas de sorção são curvas que representam a relação de equilíbrio entre o soluto na solução e o adsorvato concentrado na superfície do adsorvente à temperatura constante (LANGMUIR, 1918). Pode-se visualizar o comportamento no equilíbrio com a construção de uma curva Q_e (capacidade de adsorção no equilíbrio) *versus* C_e (concentração da solução no equilíbrio) a partir dos dados experimentais.

Na Figura 10 está representada a isoterma de adsorção obtida para o AAS bem como o ajuste dos modelos de Freundlich e Langmuir. Os valores estimados dos parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir e os valores da análise estatística para a adsorção do fármaco são apresentados na Tabela 6.

Figura 10. Isoterma de sorção: dados experimentais e ajuste aos modelos de Freundlich e Langmuir**Tabela 6.** Parâmetros dos modelos de Freundlich e Langmuir para adsorção de AAS a 25 °C

Freundlich	Langmuir
$n = 3,29$	$Q_{\text{máx}} = 129,70 \text{ mg g}^{-1}$
$K_F = 28,80 \text{ L mg}^{-1}$	$K_L = 0,12 \text{ L mg}^{-1}$
$R^2 = 0,93$	$R^2 = 0,99$

De acordo com a Figura 10 é possível verificar que a isoterma apresenta forma favorável ao processo de adsorção conforme descrito por Giles *et al.* (1960). Segundo o autor, as isotermas podem ser lineares, côncavas para cima ou côncavas para baixo em relação ao eixo C_e . Neste último caso a isoterma é dita favorável pois ela indica que a massa de adsorvato retida por grama de adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

Pela análise gráfica (vide Figura 10) e pela análise dos parâmetros estatísticos é possível verificar que o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais do que o modelo de Freundlich. Para este modelo o valor do R^2 obtido foi de 0,99. O modelo de Langmuir prevê que o fenômeno que ocorre é a quimissorção em monocamada, além de cada sítio ativo comportar apenas uma molécula.

De acordo com Langmuir (1918), no equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção se igualam, e a capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$) é atingida pelo adsorvente. Pelo modelo, o parâmetro $Q_{máx}$ calculado foi de 129,7 mg g⁻¹ (vide Tabela 6) e experimentalmente atingiu-se o valor de 133,7 mg g⁻¹, com um erro relativo de 3%, ainda assim indicando um bom ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais.

Ainda, o valor de K_L (constante de energia de sorção ou afinidade) indica se o processo é favorável e a afinidade entre o adsorvente e adsorvato. O valor de K_L , conforme demonstrado por Langmuir (1918), depende da massa molar do adsorvato, do tempo, temperatura e área superficial do adsorvente. Quanto maior o valor de K_L , maior a força motriz para a adsorção (ZANELLA, 2012). O valor de K_L em geral não ultrapassa 1, a exemplo dos trabalhos de Rakíc *et al.* (2015) e Teo, Siah e Yuliati (2016), que obtiveram, respectivamente, valores de K_L de 0,96 e 0,016 L mg⁻¹, indicando que o valor encontrado de 0,1241 L mg⁻¹ é adequado, com afinidade e alta energia de adsorção entre adsorvato e adsorvente.

O ajuste ao modelo de Langmuir condiz com diversos trabalhos de adsorção de AAS em diferentes sólidos adsorventes. Rakíc *et al.* (2015) encontraram melhor ajuste do modelo de Langmuir para a adsorção do AAS em carvão ativado comercial, assim como Teo, Siah e Yuliath (2016), ao utilizarem compósitos de sílica mesoporosa como adsorvente, e Mphallele, Onyango e Mhlanga (2015), com a adsorção de aspirina em nanocompósitos de Fe/N-CNT/ β -ciclodextrina, o que reforça que os resultados encontrados neste trabalho são coerentes.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Este trabalho teve como objetivo estudar a remoção do ácido acetilsalicílico de soluções aquosas em processo batelada, utilizando-se carvão ativado comercial como sólido adsorvente.

Foi estudada a influência dos parâmetros pH, concentração de sólido adsorvente e tempo de contato entre as fases. Os ensaios de variação de pH determinaram que maiores remoções de AAS foram atingidas em pH 4 (pH natural das soluções sintéticas). A concentração de sólido sorvente em que se assumiu a melhor condição de sorção foi 5 g L⁻¹ e o tempo de residência mais adequado encontrado foi 40 min com remoção de 97% de AAS.

Nos estudos cinéticos, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,98$) indicando que a taxa de adsorção é proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida em um dado momento (q_t) e a quantidade máxima adsorvida no equilíbrio (q_e).

Nos estudos de equilíbrio, o modelo teórico de Langmuir se ajustou de forma satisfatória os dados experimentais, com coeficiente de determinação muito próximo de 1 ($R^2 = 0,9934$). Com este resultado pode-se concluir que o mecanismo de adsorção é químico (quimissorção), ocorrendo fortes ligações entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, e formação de monocamada.

Por fim, conclui-se que a adsorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado comercial nas condições estudadas é favorável obtendo-se índices de remoção de 97%. Desta forma, a adsorção apresentou-se como uma operação interessante para o tratamento de águas contaminadas com fármacos como o ácido acetilsalicílico.

Considerando que a abrangência deste estudo pode ser expandida, são propostas sugestões de trabalhos futuros complementares:

- ◆ Caracterização do sólido adsorvente por meio de análises físico-químicas;
- ◆ Estudo do processo contínuo de adsorção em coluna de leito fixo;
- ◆ Estudo da regeneração do carvão ativado utilizado, bem como o número de ciclos sorção-regeneração que podem ser realizados, diferentes métodos para regeneração e análise de custos para o processo, em comparação com o uso de carvão ativado virgem;
- ◆ Emprego de diferentes materiais adsorventes;
- ◆ Avaliação da influência da temperatura no processo, pela construção de isotermas em diferentes temperaturas e estudo termodinâmico;

- ◆ Proposta de um *scale-up*, com estudo e otimização dos resultados encontrados, com o objetivo de uma aplicação real a uma estação de tratamento de água ou efluentes, visto que as condições encontradas apresentam limitações operacionais (longo tempo de residência para grandes vazões e ajuste de pH).
- ◆ Estudo do processo de adsorção multicomponente e com efluentes reais, como os de origem hospitalar, bem como a caracterização e quantificação por componente dos mesmos.

6 Referências

ALI, R. K.; HULYA, K. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 332-339, 2010.

ALYGIZAKIS, N. A. et al. Occurrence and spatial distribution of 158 pharmaceuticals, drugs of abuse and related metabolites in offshore seawater. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 1097–1105, 2016.

ARSHADI, M. et al. Journal of Colloid and Interface Science Adsorption of methyl orange and salicylic acid on a nano-transition metal composite : Kinetics , thermodynamic and electrochemical studies. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 483, p. 118–131, 2016.

BHADRA, B. N.; SEO, P. W.; JHUNG, S. H. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 301, p. 27–34, 2016.

BILA, D. et al. Estrogenic activity removal of 17 β -estradiol by ozonation and identification of by-products. **Chemosphere**, v. 69, p. 736–746, 2007.

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

BUENO, M. J. M. et al. Simultaneous measurement in mass and mass / mass mode for accurate qualitative and quantitative screening analysis of pharmaceuticals in river water. **Journal of Chromatography**, v. 1256, p. 80–88, 2012.

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

CUI, Y. et al. Fabrication of platinum nano-crystallites decorated TiO₂ nano-tube array photoelectrode and its enhanced photoelectrocatalytic performance for degradation of aspirin and mechanism. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 43, p. 177–184, 2016.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 442–448, 2011.

ESPLUGAS, S. et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 3, p. 631–642, 2007.

EVGENIDOU, E. N.; KONSTANTINOOU, I. K.; LAMBROPOULOU, D. A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 905–926, 2015.

FENG, L. et al. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 944–964, 2013.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, p. 122–159, 2006.

GARZA-CAMPOS, B. et al. Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, p. 34–42, 2015.

GUEDES MANIERO, M.; MAIA BILA, D.; DEZOTTI, M. Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 1, p. 105–115, 2008.

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

HE, Y. et al. Anodic oxidation of aspirin on PbO₂, BDD and porous Ti/BDD electrodes: Mechanism, kinetics and utilization rate. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 124–131, 2015.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, n. 1–2, p. 5–17, 2002.

HERNANDO, M. D. et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, v. 69, n. 2 SPEC. ISS., p. 334–342, 2006.

KERMIA, A. E. B.; FOUIAL-DJEBBAR, D.; TRARI, M. Occurrence, fate and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) discharging in the coastal environment of Algiers. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, n. 8, p. 963–970, 2016.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 402–417, 2009.

KUMAR, Y. P.; KING, P.; PRASAD, V. S. R. K. Equilibrium and kinetic studies for the biosorption system of copper (II) ion from aqueous solution using Tectona grandis L . f . leaves powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1211–1217, 2006.

LI, D. et al. Preparation and characterization of TiO₂-based nanosheets for photocatalytic degradation of acetylsalicylic acid: Influence of calcination temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 994–1003, 2015.

LI, W. C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. **Environmental Pollution**, v. 187, p. 193–201, 2014.

LIN, H. et al. Cold incineration of sucralose in aqueous solution by electro-Fenton process. **Separation and Purification Technology**, v. 173, p. 218–225, 2017.

LUO, Y. et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 619–641, 2014.

MAGRO, R. D. **Remoção de Bisfenol A de Águas Contaminadas através de Processos de Separação por Membranas e de Sorção**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

MCENEFF, G. et al. Science of the Total Environment A year-long study of the spatial occurrence and relative distribution of pharmaceutical residues in sewage effluent, receiving marine waters and marine bivalves. **Science of the Total Environment**, v. 476–477, p. 317–326, 2014.

MEISCHL, F. et al. Synthesis and evaluation of a novel molecularly imprinted polymer for the selective isolation of acetylsalicylic acid from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4083–4090, 2016.

MESTRE, A. S. et al. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. **Carbon**, v. 45, n. 10, p. 1979–1988, 2007.

MESTRE, A. S. et al. Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, n. 106637, p. 408–417, 2014.

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

MPHAHLELE, K.; ONYANGO, M. S.; MHLANGA, S. D. Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe / N-CNT / β -cyclodextrin nanocomposites synthesized via a benign microwave assisted method. **Biochemical Pharmacology**, v. 3, n. 4, p. 2619–2630, 2015.

MURRAY, K. E.; THOMAS, S. M.; BODOUR, A. A. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 12, p. 3462–3471, 2010.

NAPOLEÃO, D. C. **Avaliação e Tratamento dos Contaminantes Emergentes (Ácido Acetilsalicílico, Diclofenaco e Paracetamol) utilizando Processos Oxidativos Avançados**. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2011.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, CE. Editora UFC, 2014.

PATIÑO, Y. et al. Adsorption of emerging pollutants on functionalized multiwall carbon nanotubes. **Chemosphere**, v. 136, p. 174–180, 2015.

PRASSE, C. et al. Spoilt for choice: A critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies. **Water Research**, v. 87, p. 237–270, 2015.

PUCKOWSKI, A. et al. Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment: A review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 127, p. 232–255, 2015.

RAKIC et al. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions

- onto activated carbons. **Journal of Hazardous Materials**, v.282, p. 141–149, 2015.
- RAKIĆ, V. et al. The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 166 p. 185–194, 2013.
- REHMAN, M. S. U. et al. Global risk of pharmaceutical contamination from highly populated developing countries. **Chemosphere**, v. 138, p. 1045–1055, 2015.
- RHEINHEIMER, M. O. **Remoção de Paracetamol por Adsorção em Carvão Ativado : Processo em Batelada e Coluna de Leito Fixo**. Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.
- RITU, N.; ASHEESH, S.; DINESH, B. Aspirin : An Overview of Randomized Controlled Trials ABSTRACT. **International Journal of Research in Pharmacy and Science**, v. 2, n. March, p. 53–66, 2012.
- RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013.
- SALMAN, J. M.; HAMEED, B. H. Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. **DES**, v. 256, n. 1–3, p. 129–135, 2010.
- SOTELO, J. L. et al. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 7, p. 967–974, 2012.
- SOTELO, J. L. et al. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 443–453, 2014.
- SZABÓ, L. et al. Hydroxyl radical induced degradation of salicylates in aerated aqueous solution. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 97, p. 239–245, 2014.
- TEO, H. T.; SIAH, W. R.; YULIATI, L. Enhanced adsorption of acetylsalicylic acid over hydrothermally synthesized iron oxide-mesoporous silica MCM-41 composites. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 65, p. 591–598, 2016.
- TERNES, T. A. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 20, n. 8, p. 419–434, 2001.
- TEWARI, S. et al. Major pharmaceutical residues in wastewater treatment plants and receiving waters in Bangkok , Thailand , and associated ecological risks. **Chemosphere**, v. 91, p. 697–704, 2013.
- THUROW, E. P. **Estudo do processo de adsorção de amoxicilina utilizando carvão ativado como sólido sorvente**. Trabalho de conclusão de curso. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.
- TIAN, M. et al. Photoelectrochemical oxidation of salicylic acid and salicylaldehyde on titanium dioxide nanotube arrays. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 14, p. 3799–3805, 2009.
- 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**, v. 198, n. 2–3, p. 215–220, 2008.

VERLICCHI, P.; ZAMBELLO, E. Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: Occurrence and environmental risk in the case of application on soil - A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 538, p. 750–767, 2015.

VILLOTA, N.; LOMAS, J. M.; CAMARERO, L. M. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry Study of the paracetamol degradation pathway that generates color and turbidity in oxidized wastewaters by photo-Fenton technology. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 329, p. 113–119, 2016.

WANG, N. et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering. **Journal of Environmental Management**, v.182, p. 620-640, 2016.

WEN, Z. H. et al. Occurrence and human health risk of wastewater-derived pharmaceuticals in a drinking water source for Shanghai, East China. **Science of the Total Environment**, v. 490, p. 987–993, 2014.

XIA, Y.; DAI, Q.; CHEN, J. Electrochemical degradation of aspirin using a Ni doped PbO₂ electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 744, p. 117–125, 2015.

YU, F. et al. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. **Chemosphere**, v. 153, p. 365–385, 2016.

ZANELLA, O. **Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl₂: Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração**. Dissertação De Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

ZANELLA, O. **Produção de carvão ativado a partir do engaço da uva e estudo da regeneração eletroquímica do mesmo em um reator desenvolvido em escala laboratorial**. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.

ZHANG, S. et al. Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 325–334, 2016.