

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ADSORÇÃO DE FÁRMACOS EM CARVÃO ATIVADO: processo em batelada,
leito fixo e modelagem das curvas de ruptura**

Tese de Doutorado

Marcela Andrea Espina de Franco

Porto Alegre, RS

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ADSORÇÃO DE FÁRMACOS EM CARVÃO ATIVADO: processo em batelada,
leito fixo e modelagem das curvas de ruptura**

Marcela Andrea Espina de Franco

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadores:

Prof^a. Dr^a. Liliana Amaral Féris

Prof^o Dr. Rafael de Pelegrini Soares

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos.

Porto Alegre, RS

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura*, elaborada por Marcela Andrea Espina de Franco como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Englert – IQ/UFRGS

Dra. Luci Kelin de Menezes Quines – UFRGS

Dra. Fernanda Abreu dos Santos – PUCRS

"If I have seen further, it is by standing upon the shoulders of giants"

"Se enxerguei mais longe foi porque me apoiei nos ombros de gigantes"

Sir Isaac Newton em carta para Robert Hooke, 5 de fevereiro de 1676.

Dedico este trabalho a minha família, o bem mais precioso que tenho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, minha força maior, por todas as bênçãos concedidas.

Aos meus pais, Marta e Elnio, às minhas irmãs engenheiras, Luiza e Marina, e aos meus avós Iara e Manoel, pelo apoio irrestrito e amor incondicional em todas as etapas da minha educação que culminaram em mais esta vitória.

Ao Tiago, meu companheiro de todos os momentos, pelo amor, cumplicidade e suporte emocional que foram fundamentais para mim, principalmente nos momentos finais da escrita desta tese.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de realizar o meu Doutorado em uma das universidades mais prestigiadas do país.

À CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro, que viabilizou a concretização deste trabalho.

À minha orientadora, Prof^a Liliana, agradeço imensamente pela amizade, os ensinamentos transmitidos e a maturidade que adquiri ao longo desses quatro anos.

Ao meu orientador, Prof^o Rafael, pela dedicação, orientação e confiança no meu trabalho.

Aos membros da banca, Dr^a Kelin, Dr^a Fernanda, Prof^o Dr. Alexandre por aceitarem o convite e pela disposição em avaliar o meu trabalho.

Às bolsistas de iniciação científica Cassandra e Mariana, pela dedicação, comprometimento e parceria que me ajudaram a alcançar tão bons resultados. Aos meus amigos e colegas do LASOP, pela ajuda e a amizade que vivenciamos dentro e fora do laboratório. Agradeço especialmente a Fernanda, Nathalia, Barbara, Deizi, Paola, Nathali, Júlia e Dafne, por todos os momentos maravilhosos, risadas, conversas e experiências vividas!

À Prof^a Nathalie Tufenkji da Universidade McGill, pela oportunidade ímpar em trabalhar no seu grupo de pesquisa e aos demais colegas do *Biocolloids and Surfaces Laboratory* pelo carinho e receptividade durante a realização do meu doutorado sânduíche.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a concretização desta importante etapa da minha vida.

RESUMO

O presente trabalho estuda a remoção dos fármacos amoxicilina (AMX), diclofenaco sódico (DCF) e paracetamol (PAR) em solução aquosa pelos processos de adsorção em batelada e coluna de leito fixo utilizando o carvão ativado granulado (CAG) como adsorvente. Os experimentos foram realizados para cada fármaco de forma independente. Na adsorção em batelada foram avaliadas as influências do pH (2 – 10), concentração de adsorvente (5 – 20 g L⁻¹) e tempo de contato (5 – 350 min). Foi realizada a investigação da cinética de adsorção e também do equilíbrio de adsorção através de isothermas nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. A adsorção em leito fixo foi estudada através de planejamentos experimentais, onde foram avaliados os efeitos da concentração inicial do poluente (C_0 : 20 – 100 mg L⁻¹), massa do leito (W : 0,5 – 1,5 g) e vazão (Q : 3 – 5 mL min⁻¹) sobre o tempo de saturação (t_{sat}) e a quantidade adsorvida (q_{sat}). Os modelos de Thomas, Bohart-Adams e Yan, além de um modelo desenvolvido no software EMSO foram utilizados para análise das curvas de ruptura. O CAG utilizado apresentou área BET de 463 m² g⁻¹ e maior volume de microporos, de 0,20 cm³ g⁻¹. Os experimentos em batelada mostraram que o pH não teve influência significativa sobre a remoção dos três fármacos. O equilíbrio de adsorção da AMX e do DCF foi atingido após 150 min e do PAR após 180 min. O modelo de PSO foi o que melhor representou a cinética de adsorção dos três fármacos. A isoterma de Langmuir descreveu o equilíbrio da AMX a 25 e 35 °C, e o modelo de Sips a 45 °C. Já a adsorção do DCF foi representada pela isoterma de Freundlich e o PAR pela de Redlich-Peterson. O estudo termodinâmico indicou que a adsorção dos três fármacos foi espontânea e favorável, além de aumentar com o aumento da temperatura. Na adsorção em leito fixo, foi observado menores valores de t_{sat} com o aumento de C_0 e de Q e diminuição de W . Foi verificado que q_{sat} aumentou com o aumento de C_0 e diminuição da Q para o planejamento do PAR, onde essa variável foi significativa. Já o aumento de W aumentou q_{sat} no planejamento do PAR e diminuiu nos casos da AMX e DCF. A AMX foi o poluente que apresentou os menores tempos de saturação, seguido do DCF e do PAR, na adsorção em leito fixo. Foi constatado que o modelo de Yan foi o que melhor reproduziu o comportamento das curvas de ruptura para os três fármacos, na comparação com os outros modelos analíticos e com o modelo numérico proposto no software EMSO. De forma geral, foi verificado que os processos de adsorção tanto em batelada quanto em leito fixo apresentam potencial de aplicação como alternativa de tratamento avançado de água e efluentes que contenham fármacos.

Palavras-chave: adsorção, carvão ativado, coluna de leito fixo, contaminantes emergentes, amoxicilina, diclofenaco sódico, paracetamol.

ABSTRACT

The present work studies the removal of amoxicillin (AMX), sodium diclofenac (DCF), and paracetamol (PAR) from water by adsorption onto granular activated carbon in batch process and fixed bed column. Batch adsorption experiments were performed to evaluate the influence of pH (2 – 10), adsorbent concentration (5 – 20 g L⁻¹) and contact time (5 – 350 min). Pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models were evaluated in the kinetics investigation. Equilibrium adsorption was investigated using Langmuir, Freundlich, Sips and Redlich-Peterson equations. Fixed bed adsorption was studied through experimental design to evaluate initial contaminant concentration (C_0 , 20 – 100 mg L⁻¹), amount of adsorbent (W , 0.5 – 1.5 g) and feed flow rate (Q , 3 – 5 mL min⁻¹) effects. The analytical models of Thomas, Bohart-Adams and Yan were selected to investigate the breakthrough curves behavior. In addition, a numerical model was developed and solved using EMSO software. The granular activated carbon (GAC) used had BET surface area of 463 m² g⁻¹ and volume of 0.20 cm³ g⁻¹ of micropores. The pH had no significant effect on the adsorption removal of the three drugs. Adsorption equilibrium of AMX and DCF was reached after 150 min and 180 min for PAR. Pseudo second order model best represented kinetic adsorption of the three compounds. At best conditions in batch process, adsorbent concentration was 12.5 g L⁻¹ for AMX and DCF and 10 g L⁻¹ for PAR. Langmuir isotherm best described AMX adsorption equilibrium at 25 and 35 °C, and Sips model at 45 °C. DCF and PAR adsorption followed the Freundlich isotherm and Redlich-Peterson model, respectively. Thermodynamic study indicated that the three drugs adsorption were spontaneous and favorable processes. In addition, adsorption increased at higher temperatures. In fixed bed adsorption experiments, saturation time (t_{sat}) decreased with the increase of initial concentration and flow rate for both drugs. W had positive effect on t_{sat} . The amount adsorbed (q_{sat}) was enhanced at higher C_0 and lower Q . q_{sat} was higher at higher Q for AMX and DCF and lower Q for PAR adsorption. Yan model best reproduced breakthrough curves behavior for all drugs among the analytical models and the numerical model developed on EMSO software. Thus, adsorption processes in batch mode and fixed bed column showed to be effective for the removal of drugs of different therapeutic classes from water.

Keywords: adsorption, activated carbon, fixed bed column, emerging contaminants, amoxicillin, sodium diclofenac, paracetamol.

SUMÁRIO

Lista de figuras.....	xvi
Lista de tabelas	xx
Lista de abreviaturas e siglas	xxii
Lista de símbolos	xxiii
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Justificativa do tema	1
1.2 OBJETIVOS	3
Capítulo 2 – Revisão bibliográfica	5
2.1 Contaminantes emergentes do meio ambiente.....	5
2.1.1 HISTÓRICO E DEFINIÇÃO	5
2.1.2 PRESENÇA E REMOÇÃO DE FÁRMACOS EM CORPOS HÍDRICOS E EFLUENTES.....	7
2.1.3 REMOÇÃO DE FÁRMACOS POR PROCESSOS DE TRATAMENTO AVANÇADO DE EFLUENTES	13
2.1.4 LEGISLAÇÃO	20
2.2 FÁRMACOS	21
2.2.1 AMOXICILINA	22
2.2.2 DICLOFENACO SÓDICO.....	23
2.2.3 PARACETAMOL	24
2.3 PROCESSOS DE ADSORÇÃO.....	26
2.3.1 ADSORÇÃO: DEFINIÇÕES E MECANISMOS.....	26
2.3.2 MATERIAIS ADSORVENTES.....	29
2.3.3 PROCESSO EM BATELADA.....	33
2.3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	35
2.3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	38
2.3.6 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO.....	44
2.4 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	45
2.4.1 CURVAS DE RUPTURA	48
2.4.2 PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA DA COLUNA	49
2.4.3 MODELOS ANALÍTICOS DAS CURVAS DE RUPTURA.....	52
2.4.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DAS CURVAS DE RUPTURA	55

Capítulo 3 – Materiais e métodos	57
3.1 PLANO DE TRABALHO	57
3.2 MATERIAIS	59
3.2.1 REAGENTES	59
3.2.2 EQUIPAMENTOS	61
3.3 SÓLIDO ADSORVENTE	61
3.3.1 DENSIDADE APARENTE	61
3.3.2 ÁREA BET	62
3.3.3 PONTO DE CARGA ZERO	62
3.3.4 ANÁLISE DE POROSIMETRIA	62
3.3.5 POTENCIAL ZETA	63
3.4 METODOLOGIA ANALÍTICA	63
3.5 ADSORÇÃO EM BATELADA	63
3.5.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES	64
3.5.2 INFLUÊNCIA DO PH	65
3.5.3 TEMPO DE CONTATO	65
3.5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	65
3.5.5 CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDO ADSORVENTE	65
3.5.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	66
3.5.7 ESTUDO TERMODINÂMICO	66
3.6 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	66
3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	67
3.8 COLUNA DE LEITO FIXO	67
3.9 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	68
3.9.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	69
3.9.2 CARACTERIZAÇÃO DO LEITO	69
3.9.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	70
3.9.4 VARIÁVEIS-RESPOSTA	71
3.9.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA	71
3.9.6 MODELAGEM ANALÍTICA DAS CURVAS DE RUPTURA	71
Capítulo 4 – Resultados e discussão	77
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	77

4.1.1 ANÁLISE DE POROSIMETRIA.....	78
4.1.2 POTENCIAL ZETA.....	79
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO LEITO.....	80
4.3 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS FÁRMACOS	81
4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA	82
4.4.1 EFEITO DO PH.....	83
4.4.2 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO.....	85
4.4.4 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDO ADSORVENTE	99
4.4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	101
4.4.6 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E ESTUDO TERMODINÂMICO	110
4.5 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	113
4.5.1 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS	113
4.5.2 TEMPO DE SATURAÇÃO (T_{SAT})	116
4.5.3 QUANTIDADE ADSORVIDA ATÉ A SATURAÇÃO (Q_{SAT}).....	119
4.5.4 COMPARAÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA: AMX, DCF E PAR.....	122
4.6 MODELAGEM ANALÍTICA DAS CURVAS DE RUPTURA.....	123
4.6.1 MODELO DE THOMAS	124
4.6.2 MODELO DE BOHART-ADAMS	126
4.6.3 MODELO DE YAN.....	128
4.6.4 COMPARAÇÃO DOS MODELOS ANALÍTICOS	130
4.7 MODELAGEM MATEMÁTICA NO SOFTWARE EMSO.....	133
Capítulo 5 – Conclusão.....	137
APÊNDICE A	141
APÊNDICE B	147
APÊNDICE C	159
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	161

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura molecular da amoxicilina.	22
Figura 2.2 – Estrutura molecular do diclofenaco sódico.	24
Figura 2.3 – Estrutura molecular do paracetamol.	25
Figura 2.4 – Fenômenos de adsorção e absorção.	27
Figura 2.5 – Isotermas de adsorção em solução aquosa segundo a classificação feita por GILES et al. (1960).	39
Figura 2.6 – Classificação das isotermas.	41
Figura 2.7– Esquema geral da adsorção em partículas sólidas presentes em um leito fixo e os mecanismos de transferência de massa envolvidos: 1- difusão no poro; 2- difusão intrapartícula; 3- cinética da reação de adsorção; 4- transferência de massa externa; e 5- mistura do fluido.	47
Figura 2.8 – Curva de ruptura de uma coluna de leito fixo e representação da zona de transferência de massa.	49
Figura 2.9 – Ponto de ruptura e ponto de saturação em uma curva de ruptura.	50
Figura 3.1 – Estrutura do trabalho.	58
Figura 3.2 – Estrutura molecular e diâmetro das moléculas: (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol.	60
Figura 3.3 – Agitador de Wagner para os experimentos de adsorção em batelada.	64
Figura 3.4 – Agitador de bancada para os experimentos de isotermas.	64
Figura 3.5 – Coluna de vidro utilizada no presente trabalho empacotado com carvão ativado.	68
Figura 3.6 – Sistema de adsorção em coluna de leito fixo.	68
Figura 3.7 – Elemento de discretização na direção axial.	72
Figura 4.1 – Gráfico do potencial zeta do carvão ativado pelo pH.	79
Figura 4.2 – Absorbância das soluções de amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol na concentração de 20 mg L ⁻¹ entre os comprimentos de onda de 200 a 300 nm.	81
Figura 4.3 – Influência do pH na adsorção em batelada da amoxicilina, diclofenaco sódico paracetamol em carvão ativado (C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , C _{carvão} = 10 g L ⁻¹ e tempo de 60 min).	83

Figura 4.4 – Influência do tempo de contato na adsorção em batelada da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol em carvão ativado ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).	86
Figura 4.5 – Quantidade adsorvida pelo tempo na adsorção da amoxicilina em carvão ativado e ajuste dos modelos cinéticos de PPO e PSO aos dados experimentais ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).....	90
Figura 4.6 – Ajuste do modelo cinético de DIP aos dados experimentais da quantidade adsorvida pelo tempo na adsorção da amoxicilina em carvão ativado ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).....	91
Figura 4.7 – Quantidade adsorvida pelo tempo na adsorção do diclofenaco em carvão ativado e ajuste aos modelos cinéticos de PPO e PSO aos dados experimentais ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).....	93
Figura 4.8 – Ajuste do modelo cinético de DIP aos dados experimentais de quantidade adsorvida pelo tempo na adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).....	95
Figura 4.9 – Quantidade adsorvida pelo tempo na adsorção do paracetamol em carvão ativado e ajuste dos modelos cinéticos de PPO e PSO aos dados experimentais ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).....	96
Figura 4.10 – Ajuste do modelo cinético de DIP aos dados experimentais de quantidade adsorvida pelo tempo na adsorção do paracetamol em carvão ativado ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).....	96
Figura 4.11 – Remoção de amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol por adsorção como função da concentração de carvão ativado ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ e pH natural; AMX e DCF: $t = 180 \text{ min}$; PAR: $t = 240 \text{ min}$).	99
Figura 4.12 – Quantidade adsorvida de amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol como função da concentração de carvão ativado ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ e pH natural; AMX e PAR: $t = 180 \text{ min}$; PAR: $t = 240 \text{ min}$).	101
Figura 4.13 – Isotermas de adsorção da amoxicilina em carvão ativado e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para a temperatura de: (a) $25 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $35 \text{ }^\circ\text{C}$; e (c) $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ($C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$, $t = 24 \text{ h}$ e pH natural).	102

Figura 4.14 – Isotermas de adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a temperatura de: (a) 25 °C; (b) 35 °C; e (c) 45 °C ($C_{\text{carvão}} = 12,5 \text{ g L}^{-1}$, $t = 24 \text{ h}$ e pH natural).....	105
Figura 4.15 – Isotermas de adsorção do paracetamol em carvão ativado e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a temperatura de: (a) 25 °C; (b) 35 °C; e (c) 45 °C ($C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$, $t = 24 \text{ h}$ e pH natural).....	108
Figura 4.16 – Isotermas das temperaturas de 25, 35 e 45 °C da adsorção da(o): (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol em carvão ativado granulado.	111
Figura 4.17 – Diagramas de Pareto do tempo de saturação para os planejamentos da(o): (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol.....	114
Figura 4.18 – Diagramas de Pareto da quantidade adsorvida até a saturação para os planejamentos da(o): (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol....	115
Figura 4.19 – Superfícies de reposta do tempo de saturação pela massa de adsorvente e concentração inicial de poluente na adsorção da(o): (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol em carvão ativado ($Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$).	116
Figura 4.20 – Gráficos de contorno do tempo de saturação pela vazão e a massa de carvão ativado no leito na adsorção da(o): (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol em carvão ativado ($C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$).	118
Figura 4.21 – Superfícies de reposta da quantidade adsorvida pela massa de adsorvente e concentração inicial de poluente na adsorção da(o): (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol em carvão ativado ($Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$).	119
Figura 4.22 – Gráficos de contorno da quantidade adsorvida pela vazão e a massa de carvão ativado no leito na adsorção do paracetamol em carvão ativado ($C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$).	121
Figura 4.23 – Curvas de ruptura no ponto central do planejamento experimental: (a) amoxicilina e diclofenaco sódico; (b) amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol ($C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$, $W = 1,0 \text{ g}$ e $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$).	122
Figura 4.24 – Modelagem das curvas de ruptura nos pontos centrais dos planejamentos da(o): (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol....	132

Figura 4.25 – Ajustes do modelo numérico proposto no software EMSO aos experimentos na condição do ponto central dos planejamentos da(o): (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol..... 133

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Quadro-resumo da detecção de amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol em matrizes ambientais e sua remoção por processos convencionais e complementares.	9
Tabela 2.2 – Quadro-resumo da remoção de amoxicilina, diclofenaco e paracetamol em soluções aquosas por processos alternativos.	14
Tabela 2.3 – Características da adsorção física e química.....	28
Tabela 2.4 – Classificação comum de adsorventes.....	30
Tabela 2.5 – Tipos básicos de adsorventes industriais.....	30
Tabela 2.6 – Valores típicos de tamanho de poros e sua classificação.....	32
Tabela 3.1 – Informações sobre os fármacos utilizados no trabalho.....	59
Tabela 3.2 – Diâmetro, área e volume dos fármacos utilizados no trabalho.....	60
Tabela 3.3 – Quadro-resumo dos experimentos de adsorção em batelada realizados.	67
Tabela 3.4 – Caracterização do leito de adsorvente da coluna.	69
Tabela 3.5 – Valores das variáveis de estudo do planejamento experimental 2 ³	70
Tabela 3.6 – Parâmetros utilizados na modelagem numérica da coluna de leito fixo.	75
Tabela 4.1 – Caracterização do carvão ativado granulado comercial.....	78
Tabela 4.2 – Volume e tamanho médio de poros do carvão ativado.	79
Tabela 4.3 – Caracterização do leito de adsorvente da coluna.	80
Tabela 4.4 – Fatores de calibração da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol.	82
Tabela 4.5 – Parâmetros dos ajustes dos modelos de PPO, PSO e DIP aos dados experimentais da cinética de adsorção da amoxicilina em carvão ativado.....	92
Tabela 4.6 – Parâmetros dos ajustes dos modelos de PPO, PSO e DIP aos dados experimentais da cinética de adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado. ..	94
Tabela 4.7 – Parâmetros dos ajustes dos modelos de PPO, PSO e DIP aos dados experimentais da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado.	98

Tabela 4.8 – Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson das isotermas de adsorção da amoxicilina em carvão ativado nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.	103
Tabela 4.9 – Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson das isotermas de adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.	106
Tabela 4.10 – Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson das isotermas de adsorção do paracetamol em carvão ativado nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.	109
Tabela 4.11 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol em carvão ativado granulado.	110
Tabela 4.12 – Planejamentos experimentais da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol.....	113
Tabela 4.13 – Parâmetros do modelo de Thomas das curvas de ruptura da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol.	125
Tabela 4.14 – Parâmetros do modelo de Bohart-Adams das curvas de ruptura da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol.....	127
Tabela 4.15 – Parâmetros do modelo de Yan das curvas de ruptura da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol.	129
Tabela 4.16 – Média dos coeficientes de determinação e das quantidades adsorvidas dos modelos de Thomas, Bohart-Adams e Yan para os experimentos com amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol.	130
Tabela 4.17 – Estimação de parâmetros relativa à modelagem numérica da coluna de leito fixo para a amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol.	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de metileno
AMX	Amoxicilina
BET	Brunauer– Emmett–Teller
CAG	Carvão ativado granulado
CGTRQ	Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos da UFRGS
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DCF	Diclofenaco sódico
DIP	Modelo de difusão intrapartícula
DQO	Demanda química de oxigênio
HOG	Hidrogel de óxido de grafeno
LDF	<i>Linear driving force model</i> Modelo de força motriz linear
OECD	<i>Organization for Economic Co-operation and Development</i> Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OI	Osmose inversa
OG	Óxido de grafeno
PAR	Paracetamol
PCZ	Ponto de Carga Zero, ou ponto isoelétrico
pK _a	Constante de dissociação ácida
POA	Processo oxidativo avançado
PPO	Modelo de pseudoprimeira ordem
PSO	Modelo de pseudosegunda ordem
TGA	<i>Australian Therapeutic Goods Administration</i> Administração Australiana de Mercadorias Terapêuticas
UE	União Europeia
UF	Ultrafiltração
U.S.EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV	Radiação ultravioleta
ZTM	Zona de transferência de massa

LISTA DE SÍMBOLOS

a_R	constante da isoterma de Redlich-Peterson, em $(L \text{ mg}^{-1})^\beta$
a_Y	constante do modelo de Yan
A_0	absorbância da solução
A_{BET}	área superficial pelo método BET, em $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
β	expoente da isoterma de Redlich-Peterson
C	constante de taxa de difusão intrapartícula, mg g^{-1}
C_0	concentração inicial, em mg L^{-1}
C_e	concentração no equilíbrio, em mg L^{-1}
C_f	concentração final, em mg L^{-1}
C_m	concentração inicial máxima, em mg L^{-1}
C_{rup}	concentração do ponto de ruptura na coluna de leito fixo, em mg L^{-1}
C_{sat}	concentração do ponto de saturação na coluna de leito fixo, em mg L^{-1}
d_a	densidade aparente, em g cm^{-3}
d_L	densidade do leito, em g cm^{-3}
D_L	diâmetro do leito, em cm
f	fator de calibração
ε	porosidade
γ	constante de heterogeneidade na isoterma de Sips
H	altura do leito, em cm
H_{ZTM}	altura da zona de transferência de massa, em cm
k_1	constante de taxa de adsorção do modelo de pseudoprimeira ordem, em min^{-1}
k_2	constante de taxa de adsorção do modelo de pseudosegunda ordem, em $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
k_{BA}	constante de Bohart-Adams, em $\text{L min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$
k_c	constante de taxa de adsorção na coluna, em min^{-1}
k_{in}	constante de taxa de adsorção do modelo de difusão intrapartícula, em $\text{g mg L}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

k_{th}	constante de Thomas, em mL min ⁻¹ mg ⁻¹
K_F	constante de Freundlich, em (mg g ⁻¹)/(1 mg ⁻¹) ^{1/n}
K_L	constante de Langmuir no equilíbrio, em L mg ⁻¹
K_R	constante da isoterma de Redlich-Peterson, em L g ⁻¹
K_S	constante de equilíbrio na isoterma de Sips, em L mg ⁻¹
K_p	coeficiente de transferência de massa intrapartícula (min ⁻¹)
m	massa de adsorvente, em g
$m_{\text{água}}$	massa de água, em g
n	constante da isoterma de Freundlich
N_0	máxima capacidade volumétrica de adsorção, em mg L ⁻¹
pH_{PCZ}	pH no ponto de carga zero
q_1	quantidade adsorvida no equilíbrio no modelo de pseudoprimeira ordem, em mg g ⁻¹
q_2	quantidade adsorvida no equilíbrio no modelo de pseudosegunda ordem, em mg g ⁻¹
q_e	quantidade adsorvida no equilíbrio, em mg g ⁻¹
$q_{\text{máx}}$	quantidade máxima adsorvida, em mg g ⁻¹
q_{rup}	quantidade adsorvida no tempo de ruptura, em mg g ⁻¹
q_s	quantidade adsorvida na coluna de leito fixo, em mg g ⁻¹
q_{sat}	quantidade adsorvida no tempo de saturação, em mg g ⁻¹
q_t	quantidade adsorvida no tempo t, em mg g ⁻¹
q_{th}	capacidade de adsorção no modelo de Thomas, em mg g ⁻¹
q_Y	capacidade de adsorção no modelo de Yan, em mg g ⁻¹
Q	vazão, em mL min ⁻¹
ρ	massa específica, em mg cm ⁻³
R^2	coeficiente de determinação
Ra	taxa de adsorção na coluna, em mg g ⁻¹ min ⁻¹
t	tempo, em min
t_{rup}	tempo de ruptura da coluna de leito fixo, em min
t_{sat}	tempo de saturação da coluna de leito fixo, em min
v	taxa de fluxo linear, em cm min ⁻¹

V	volume, em L
V_L	volume do leito, em cm^3
V_V	volume de vazios do leito, em cm^3
W	massa de adsorvente no leito, em g

Capítulo 1

Introdução

1.1 Justificativa do tema

A partir da última década, o advento de tecnologias analíticas mais avançadas permitiu que substâncias químicas que apresentam baixas concentrações em corpos hídricos e efluentes fossem detectadas (VALCÁRCEL *et al.*, 2011; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013). Esses poluentes, denominados de contaminantes emergentes do meio ambiente, compreendem fármacos, hormônios, produtos de higiene pessoal, surfactantes, drogas ilícitas, entre outros compostos (CABRERA-LAFAURIE; ROMÁN; HERNÁNDEZ-MALDONADO, 2014; GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015; SOTELO *et al.*, 2014).

Devido ao seu amplo consumo, os fármacos representam uma parcela cada vez maior desta classe de poluentes. Embora a sua detecção em ambientes aquáticos seja na ordem de nano a microgramas por litro (HUERTA-FONTELA *et al.*, 2011), eles são continuamente introduzidos no meio ambiente, em especial nos mananciais de água. Essas substâncias podem apresentar efeitos nocivos para a saúde humana e para os ecossistemas, principalmente devido ao seu potencial de bioacumulação e biomagnificação (GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015).

Os fármacos podem ser classificados como anti-inflamatórios, analgésicos, antibióticos, antidepressivos, antiepiléticos, beta-bloqueadores, hipolipemiantes, anti-histamínicos, entre outras classes. Dentre estes, os analgésicos e anti-inflamatórios são os medicamentos que apresentam maior frequência de detecção em efluentes

domésticos, assim como os antibióticos. A remoção dos mesmos através de processos convencionais de tratamento muitas vezes não atinge índices satisfatórios. Apesar da aplicação de tratamentos secundários, os efluentes ainda podem apresentar uma grande quantidade de contaminantes, que posteriormente são lançados em corpos hídricos (BUENO *et al.*, 2012).

Entre as diversas técnicas existentes para a remoção de fármacos presentes em água e efluentes encontra-se a adsorção. Entre os adsorventes mais utilizados em processos industriais destaca-se o carvão ativado, devido à sua grande capacidade de adsorção para remoção de uma grande variedade de contaminantes orgânicos, inorgânicos e metais. A sua elevada área superficial, bem como sua estabilidade térmica são características favoráveis à sua utilização.

A investigação das condições operacionais no processo em batelada tem sido o foco de muitos trabalhos que visam a remoção de poluentes emergentes da água e outras matrizes aquosas, como efluentes domésticos e industriais, águas subterrâneas e de rios (AHMED *et al.*, 2015; LUO *et al.*, 2014; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013). No que se refere à sua aplicação em maior escala, o processo contínuo exibe uma vantagem sobre o conduzido em batelada, embora este último seja importante para fornecer dados sobre a cinética e os mecanismos que regem a adsorção (REYNEL-AVILA *et al.*, 2015).

A adsorção em coluna de leito fixo tem demonstrado ser um processo atrativo e viável, sendo aplicada a várias classes de fármacos como antibióticos (YAGHMAEIAN *et al.*, 2014), anti-inflamatórios (SOTELO *et al.*, 2012) e analgésicos (GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015) presentes em água e efluentes. É importante observar que, para que seja possível realizar o *scale-up* do sistema são necessárias informações com relação aos parâmetros de projeto da coluna, assim como a identificação das melhores condições operacionais. Neste caso, a predição de tais parâmetros é possível com a modelagem matemática apropriada dos ensaios em escala de laboratório (REYNEL-AVILA *et al.*, 2015).

Com isso, muitos modelos são reportados pela literatura com objetivo de descrever o comportamento das curvas de ruptura de colunas de adsorção de leito fixo. Esses modelos podem ser tanto de resolução analítica, como os modelos de Thomas, Bohart-Adams e Yan, quanto de resolução numérica (BORBA, 2006).

Dependendo do sistema formado entre a natureza química do adsorvato (corante, metal, fármaco, etc.) e os mais diversos sólidos adsorventes (carvão ativado, zeólita, biomassa, entre outros), um determinado modelo se ajusta melhor aos dados experimentais em detrimento de outro, dependendo das considerações que são feitas pelos mesmos.

Neste contexto, o presente trabalho se propõe a estudar a adsorção em batelada e em coluna de leito fixo de fármacos de três diferentes classes: o antibiótico amoxicilina, o anti-inflamatório diclofenaco sódico e o analgésico paracetamol. Esses compostos foram selecionados devido à grande frequência de detecção em água e efluentes domésticos. O carvão ativado granulado comercial foi selecionado como sólido adsorvente.

Este estudo tem como principal contribuição a investigação das principais variáveis que influenciam os processos de adsorção em batelada e em coluna de leito fixo dos fármacos citados. A originalidade do trabalho reside na avaliação do comportamento das curvas de ruptura dos três poluentes selecionados através de modelos analíticos reportados pela literatura e na proposição de um modelo de solução numérica no software EMSO (*Environment for Modeling, Simulation, and Optimization*).

1.2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a eficiência de remoção dos fármacos amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol pelo processo de adsorção em batelada e em coluna de leito fixo, utilizando carvão ativado comercial granulado como sólido adsorvente.

Os objetivos específicos consistem no (a):

- estudo da adsorção dos fármacos no processo em batelada e avaliação da influência das variáveis: pH do meio, concentração de sólido em solução e tempo de contato;
- estudo da cinética e das condições do equilíbrio de adsorção que regem o processo em batelada para cada fármaco, de forma independente, através de modelos cinéticos conhecidos;

- investigação da influência das variáveis concentração inicial do poluente, vazão de alimentação e massa de adsorvente na adsorção em coluna de leito fixo sobre o tempo de saturação e a quantidade adsorvida;
- análise da aplicação de modelos analíticos das curvas de ruptura aos dados experimentais obtidos; e
- desenvolvimento e implementação de um modelo matemático com resolução numérica para as curvas de ruptura no software EMSO.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

Este capítulo faz uma revisão da literatura científica sobre a detecção de fármacos em fontes de água e efluentes e a discussão acerca da sua remoção por processos convencionais. É feita também uma revisão sobre as diversas classes de fármacos, com ênfase aos estudados neste trabalho.

Os principais fundamentos da adsorção e seus mecanismos são contemplados na sequência. Por fim, faz-se uma abordagem sobre o processo contínuo de adsorção realizado em coluna de leito fixo, os principais parâmetros de operação e a modelagem matemática das curvas de ruptura.

2.1 Contaminantes emergentes do meio ambiente

2.1.1 Histórico e definição

Tradicionalmente, o impacto da poluição química no meio ambiente tem como foco principal contaminantes de caráter tóxico e carcinogênico, além de poluentes industriais, metais pesados, hidrocarbonetos provenientes do petróleo e poliaromáticos, entre outros (DAUGHTON, C. G.; TERNES, 1999; NAIDU *et al.*, 2016). A partir da década de 90, trabalhos que demonstravam a preocupação em detectar a presença de outros tipos de contaminantes em água potável começaram a surgir

devido ao melhoramento das técnicas analíticas existentes (STUART *et al.*, 2012; VALCÁRCEL *et al.*, 2011).

Desde as publicações pioneiras de Daughton e Ternes (1999) e Ternes (1998), um grupo de substâncias químicas bioativas tem recebido maior atenção devido à sua frequente detecção em mananciais de água e efluentes. Esses compostos, chamados de contaminantes emergentes do meio ambiente, constituem-se de mais de 80.000 substâncias orgânicas que incluem fármacos, produtos de cuidado pessoal, surfactantes, hormônios, drogas ilícitas, entre outros (DIAMOND *et al.*, 2011; RAMAKRISHNAN *et al.*, 2015; NAIDU *et al.*, 2016). No geral, essas moléculas apresentam baixa massa molar (abaixo de 500 Da), além de serem moderadamente solúveis em água e também lipofílicas, sendo biodisponíveis e biologicamente ativas (GABARRÓN *et al.*, 2016).

Os poluentes emergentes, juntamente com seus metabólitos, podem entrar no meio ambiente através das estações de tratamento de esgoto, por exemplo, uma vez que eles são oriundos de efluentes municipais, industriais e também resultantes de atividades agrícolas (HUERTA-FONTELA; GALCERAN; VENTURA, 2011; STUART *et al.*, 2012). Muitos estudos relatam a presença de compostos farmacologicamente ativos em rios (MARTÍNEZ BUENO *et al.*, 2010; VALCÁRCEL *et al.*, 2011), águas subterrâneas (GODFREY; WOESSNER; BENOTTI, 2007; STUART *et al.*, 2012), água potável (GABARRÓN *et al.*, 2016; HUERTA-FONTELA; GALCERAN; VENTURA, 2011), plantas de tratamento de efluentes (BUENO *et al.*, 2012; ROSAL *et al.*, 2010), além de oceanos, solo e sedimentos (HALLING-SORENSEN *et al.*, 1998).

A preocupação devido à presença desses contaminantes em matrizes ambientais está associada principalmente ao seu consumo em grandes quantidades e pelo fato de suas características físicas e químicas contribuírem para a sua disseminação indiscriminada no meio ambiente. Apesar de muitos desses compostos serem estáveis, eles apresentam potencial de bioacumulação nos seres humanos, além de biomagnificação na fauna e flora afetadas (GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015).

Mesmo em pequenas quantidades, a presença de poluentes emergentes na água está associada à toxicidade crônica, disfunção endócrina e desenvolvimento de resistência patogênica nos seres vivos (HUERTA-FONTELA; GALCERAN; VENTURA, 2011; ROSAL *et al.*, 2010). A sua eliminação ou transformação é

compensada pela introdução contínua no meio, devido a descartes da indústria farmacêutica, hospitais, residências e outras fontes (GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015).

2.1.2 Presença e remoção de fármacos em corpos hídricos e efluentes

Segundo o último relatório publicado pela Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD, 2015), o gasto com medicamentos entre os 34 países membros da Organização, incluindo o Brasil, alcançou cerca de 800 bilhões de dólares em 2013. Na União Europeia, é estimado que cerca de 3000 diferentes fármacos sejam utilizados pelo homem, entre analgésicos, anti-inflamatórios, betabloqueadores, reguladores lipídicos, antibióticos, antiepiléticos, antidepressivos, entre outros (GABARRÓN *et al.*, 2016; TERNES *et al.*, 2002; VALCÁRCEL *et al.*, 2011).

Os fármacos, depois de consumidos e metabolizados pelo corpo humano, são lançados no meio ambiente através do descarte doméstico de efluentes. Além disso, efluentes provenientes de hospitais e da própria indústria farmacêutica se juntam a este contexto (HUERTA-FONTELA; GALCERAN; VENTURA, 2011; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013). Gabarrón *et al.* (2016), em investigação sobre a presença de fármacos em amostras de água de uma estação de tratamento na Espanha, concluíram que as maiores concentrações encontradas foram de medicamentos analgésicos e anti-inflamatórios, com valores reportados acima de 100 ng L⁻¹.

O diclofenaco é o anti-inflamatório que possui a toxicidade aguda mais elevada entre as drogas não esteroides (ÁLVAREZ *et al.*, 2015). No estudo realizado por Ginebreda *et al.* (2010), ele apresentou uma frequência de detecção de 100% em amostras de água do rio Llobregat, na Espanha, e também em efluentes de plantas de tratamento no Reino Unido (ASHTON; HILTON; THOMAS, 2004; KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009).

Entre os analgésicos, o paracetamol foi o composto detectado em maior concentração em amostras de efluente de cinco estações de tratamento da Espanha em um período de monitoramento de dois anos (BUENO *et al.*, 2012). Por ser uma das drogas mais prescritas no Reino Unido, o paracetamol é considerado também um

indicador de contaminação no efluente bruto (BENOTTI; BROWNAWELL, 2007; BOUND; VOULVOULIS, 2006).

Já os antibióticos constituem uma gama de contaminantes que oferecem efeitos adversos quando presente em ambientes aquáticos. O aumento do consumo dessa classe de medicamentos é frequentemente associado ao aumento da resistência bacteriana e à toxicidade crônica (KÜMMERER, 2009). Entre os antibióticos mais consumidos no mundo se encontra a amoxicilina, um derivado semissintético da penicilina que possui propriedades antimicrobianas devido à presença de um anel beta-lactâmico (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2009b; PUTRA *et al.*, 2009).

A Tabela 2.1 apresenta um resumo de estudos publicados sobre a presença da amoxicilina, do diclofenaco sódico e do paracetamol em água e efluentes. O levantamento contempla os intervalos de detecção desses fármacos, assim como percentuais de remoção obtidos através da aplicação de processos convencionais de tratamento de efluentes e outras tecnologias de tratamento terciário, como a ozonização e a adsorção.

De forma geral, os fármacos investigados exibem concentrações na ordem de nano a microgramas por litro em matrizes ambientais, como estações de efluente doméstico, águas subterrâneas e águas de superfície, como rios e lagos (CABAN *et al.*, 2015; GABARRÓN *et al.*, 2016; GINEBREDÁ *et al.*, 2010; KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009). Já na quantificação dos três compostos em efluentes oriundos da indústria farmacêutica, verifica-se que as concentrações reportadas são da ordem de miligramas por litro (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2011; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2014; PUTRA *et al.*, 2009)

No Brasil foram encontradas concentrações na ordem de ng L^{-1} de diclofenaco sódico e paracetamol em amostras de água coletadas na baía de Santos (PEREIRA *et al.*, 2016). Stumpf *et al.* (1999) encontraram uma concentração de $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de diclofenaco em amostras de água do rio Paraíba do Sul, no estado do Rio de Janeiro. O tratamento posterior com lodo ativado exibiu uma vantagem expressiva quando comparado ao tratamento biológico convencional, sendo observadas eficiências de remoção de 75 e 9 %, respectivamente.

Tabela 2.1 – Quadro-resumo da detecção de amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol em matrizes ambientais e sua remoção por processos convencionais e complementares. (continua)

Classe	Nome/CAS	Matriz	Local	Concentração (ng L ⁻¹)	Tratamento	Remoção (%)	Referência
Antibiótico	Amoxicilina (26787-78-0)	Estação de tratamento de efluente	Itália	18	Fotólise UV	100	(ZUCCATO <i>et al.</i> , 2010)
		Estação de tratamento de efluente	Austrália	280	Microfiltração e Osmose inversa	nd	(WATKINSON; MURBY; COSTANZO, 2007)
		Estação de tratamento de efluente	Itália	120	-	-	(ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2004)
		Efluente da indústria farmacêutica	Indonésia	317 10 ⁶	Adsorção em bentonita	88	(PUTRA <i>et al.</i> , 2009)
					Adsorção em carvão ativado	94,7	
		Efluente da indústria farmacêutica	Egito	138 10 ⁶ ± 5	Fotocatálise heterogênea	100	(ELMOLLA; CHAUDHURI, 2011)
Efluente hospitalar	Brasil	2,5 10 ³ ± 400	Foto-Fenton	100	(PERINI <i>et al.</i> , 2018)		
Anti-inflamatório	Diclofenaco sódico (15307-86-5)	Costa marítima	Brasil	19,4	-	-	(PEREIRA <i>et al.</i> , 2016)
		Rios	Brasil	800	Filtro biológico	9	(STUMPF <i>et al.</i> , 1999)
					Lodo ativado	75	
		Rios	Espanha	80 – 18740	-	-	(GINEBREDA <i>et al.</i> , 2010)
		Estação de tratamento de efluente	França/Grécia/Itália/Suécia	680	-	-	(Andreozi <i>et al.</i> , 2000 ¹ <i>apud</i> PETROVIĆ <i>et al.</i> , 2005)
		Estação de tratamento de efluente	Alemanha	810	-	-	(TERNES, 1998)
			Espanha	0 – 561	Tratamento biológico	5	(ROSAL <i>et al.</i> , 2010)

¹ ANDREOZZI, R. *et al.* Final activity report the EU project REMPHAR- MAWATER (EVK1-CT 2000-00048), 2000.

(continuação)

		Estação de tratamento de efluente			Tratamento biológico + Ozonização	100	
		Estação de tratamento de efluente	Espanha	3500	-	65	(BUENO <i>et al.</i> , 2012)
		Estação de tratamento de efluente	Reino Unido	57 – 1161	Biológico + Lodo ativado	0	(KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009)
		Rios		< 0,5 – 261	-	-	
		Estação de tratamento de efluente	Reino Unido	< 20 – 2349	-	-	
		Efluente doméstico antes da desinfecção	Itália	2500	Ultrassom	<10	(NADDEO <i>et al.</i> , 2009)
		Água de superfície	Polônia	12,9 ± 3,1	-	-	(CABAN <i>et al.</i> , 2015)
Analgésico	Paracetamol (103-90-2)	Costa marítima	Brasil	17,4 – 34,6	-	-	(PEREIRA <i>et al.</i> , 2016)
		Rios	Espanha	60 – 2420	-	-	(GINEBREDA <i>et al.</i> , 2010)
		Rios	Espanha	178 ± 204	Coagulação/ Floculação/ Sedimentação/ Filtro de areia/ Carvão ativado	100	(GABARRÓN <i>et al.</i> , 2016)
		Estação de tratamento de efluente	Espanha	1571 – 37458	Tratamento biológico + Ozonização	100	(ROSAL <i>et al.</i> , 2010)
		Estação de tratamento de efluente	Espanha	19300 – 180500	-	100	(BUENO <i>et al.</i> , 2012)
		Estação de tratamento de efluente	Reino Unido	69 – 281	-	-	(BOUND; VOULVOULIS, 2006)
		Rios		46 – 555			

		Estação de tratamento de efluente	Reino Unido	68107 – 482687	Biológico + Lodo ativado	100	(KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009)
		Rios			< 1,5 – 716	-	
		Estação de tratamento de efluente	Estados Unidos	61000 ± 19000	-	99	
		Água subterrânea	Polônia	32,5 ± 9,8	-	-	(CABAN <i>et al.</i> , 2015)
		Água de superfície		71 ± 8,6			

(conclusão)

Na avaliação da eficiência de remoção da amoxicilina em amostras de água e efluentes, verificou-se que é possível obter remoção total desse antibiótico dependendo da tecnologia de tratamento avançado complementar utilizada, como os processos de fotólise (ZUCCATO *et al.*, 2010) e fotocatalise heterogênea (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2011). Já na aplicação da adsorção como alternativa de tratamento, Putra *et al.* (2009) avaliaram a eficiência do processo com o uso de carvão ativado e relataram uma remoção próxima a 95%.

Rosal *et al.* (2010) demonstraram que apenas 5% do diclofenaco presente em efluente doméstico foi removido através do tratamento biológico. No entanto, quando se aplicou a ozonização como etapa complementar ao tratamento convencional, este percentual atingiu 100% de eficiência com apenas 2 minutos de processo.

Kasprzyk-Hordern, Dinsdale e Guwy (2009) concluíram que o diclofenaco, diferente de outros medicamentos anti-inflamatórios, não é removido durante o tratamento com lodo ativado, nem com filtração. Além disso, os resultados indicaram que sua concentração pareceu aumentar durante o processo de tratamento quando comparado ao efluente bruto. Tal fenômeno foi observado também no estudo de outros fármacos, como a carbamazepina e a eritromicina, e pode ser resultado de diversos fatores, como a ocorrência de hidrólise das moléculas, conforme reportado pelos mesmos autores.

Stumpf *et al.* (1999) em avaliação da presença de diclofenaco em efluente doméstico no Rio de Janeiro, observaram que, para uma concentração inicial na ordem de microgramas por litro, uma remoção de cerca de 75% do composto foi obtida quando utilizado o tratamento com lodo ativado. O uso de filtro biológico, no entanto, não demonstrou resultado satisfatório, apresentando apenas 5% de remoção do fármaco.

Na investigação da remoção do paracetamol em efluente real, alguns pesquisadores relatam total remoção desse composto por processo de tratamento convencional (BENOTTI; BROWNAWELL, 2007; BUENO *et al.*, 2012). Outros citam a necessidade de aplicação de processos complementares de tratamento como a adsorção em carvão ativado (GABARRÓN *et al.*, 2016), ozonização (ROSAL *et al.*, 2010), filtração e lodo ativado (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009).

2.1.3 Remoção de fármacos por processos de tratamento avançado de efluentes

A diminuição da concentração de compostos farmacologicamente ativos presentes em efluentes quando lançados em corpos receptores pode ser consequência tanto da degradação dos mesmos pelos processos de tratamento quanto pela ligação com a matéria orgânica natural ou com o solo ao longo das margens dos rios. A ocorrência destas substâncias na água potável aumenta a discussão sobre a eficiência dos processos de tratamentos convencionais que são aplicados à água e aos efluentes (BOLONG *et al.*, 2009).

Muitos desses compostos são parcialmente removidos e/ou degradados pelo tratamento biológico convencional, no qual sua remoção pelo tratamento de efluentes é a maior preocupação (MANSOURI *et al.*, 2015; ROSAL *et al.*, 2010). Dentro deste contexto, muitas tecnologias têm sido desenvolvidas e aplicadas ao tratamento de água contendo contaminantes como os fármacos (SONG *et al.*, 2016; SOTELO *et al.*, 2012).

A Tabela 2.2 apresenta um quadro-resumo de estudos que investigaram a remoção dos fármacos amoxicilina, diclofenaco e paracetamol por processos avançados de tratamento de efluentes. Entre estes, podem ser citados: processos oxidativos avançados, como a ozonização, a fotocatalise heterogênea e reagente de Fenton, e a separação por membranas. A remoção dos poluentes citados por processo de adsorção, tema central deste trabalho, será avaliada e comparada ao longo da discussão dos resultados.

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado (POA) que se caracteriza pela oxidação de poluentes orgânicos em consequência da fotoativação de um catalisador, no caso um semicondutor inorgânico. Assim que ativado, o catalisador pode reagir com o(s) contaminante(s) diretamente em sua superfície (mecanismo direto), ou com os radicais hidroxila OH^\cdot (mecanismo indireto) presentes na solução. O uso do catalisador em suspensão requer um processo adicional de separação, sendo esta uma desvantagem associada ao processo (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009)

Tabela 2.2 – Quadro-resumo da remoção de amoxicilina, diclofenaco e paracetamol em soluções aquosas por processos alternativos.

(continua)

Poluente	Processo	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	Condições experimentais	Máx. remoção (%)	Referência
Amoxicilina	Fotocatálise heterogênea	5 – 40	Nanotubos de TiO ₂ com grafeno e 0,20 g L ⁻¹ de KBrO ₃ , Tempo de 150 min	≅100	(SONG <i>et al.</i> , 2016)
		60	Nanopartículas de Fe/Ni suportadas em argila, Tempo de 60 min	94	(WENG <i>et al.</i> , 2014)
		104	TiO ₂ (1 g L ⁻¹), pH = 5, Tempo de 300 min	59	(ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010a)
		104	ZnO (0,5 g L ⁻¹), pH = 8, Tempo de 300 min	< 80	(ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010b)
		36,54*	TiO ₂ (0,5 g L ⁻¹), pH natural, Tempo de 20 min	100	(MOREIRA <i>et al.</i> , 2015)
		2,5 – 30	Tempo de 90 min, pH = 5, [TiO ₂] = 250 mg L ⁻¹ para 10 mg L ⁻¹ de amoxicilina	100	(DIMITRAKOPOULOU <i>et al.</i> , 2012)
	Fotólise	36,54*	Tempo de irradiação de 60 min, pH natural	> 5	(MOREIRA <i>et al.</i> , 2015)
		104	Tempo de irradiação de 300 min, pH = 5	3	(ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010b)
		36,54*	Tempo de irradiação de 60 min, pH = 7	< 20	(JUNG <i>et al.</i> , 2012)
	Fotólise + H ₂ O ₂	36,54*	[H ₂ O ₂] ₀ = 10 mmol L ⁻¹ , Tempo de 20 min	99	(JUNG <i>et al.</i> , 2012)
	Fenton	10 – 500	pH = 3, razão molar: 1:3:0,30 (DQO/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺), Tempo de reação de 2 min	100	(ELMOLLA; CHAUDHURI, 2009a)
		0,45	[H ₂ O ₂] ₀ = 3,50 – 4,28 mg L ⁻¹ , [Fe ²⁺] ₀ = 254 – 350 µg L ⁻¹ , pH = 3,5, Tempo de reação de 30 min	100	(HOMEM; ALVES; SANTOS, 2010)
		10 – 200	Razão = 255/25/105 mg L ⁻¹ (H ₂ O ₂ /Fe/Amox), Tempo de reação de 2,5 min	100	(AY; KARGI, 2010)
	Foto-Fenton	50	Tempo de irradiação de 5 min, [H ₂ O ₂] ₀ = 120 mg L ⁻¹ , [Fe ²⁺] ₀ = 0,05 mmol L ⁻¹	100	(TROVÓ <i>et al.</i> , 2011)

(continuação)

	Fenton + micro-ondas	0,45	Tempo de reação de 5 min, Potência de 162 W, $[H_2O_2]_0 = 2,35 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}]_0 = 95 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	100	(HOMEM; ALVES; SANTOS, 2013)
	Ozonização	18,27 10^{3^*}	1,6 10^{-4} M de O_3 , pH de 2 a 7, Tempo de reação de 4 min	90	(ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2005)
		36,54 [*]	50 g $O_3 \text{ Nm}^{-3}$, pH natural, Tempo de reação de 5 min	100	(MOREIRA <i>et al.</i> , 2015)
Diclofenaco	Fotocatálise heterogênea	31,81 [*]	TiO_2 (0,5 g L^{-1}), pH natural, Tempo de irradiação de 20 min	100	(MOREIRA <i>et al.</i> , 2015)
		5	TiO_2 (104 mg L^{-1}), pH natural, Tempo de irradiação de 30 min	>45	(CALZA <i>et al.</i> , 2006)
		5	UV = 276 nm, TiO_2 (104 mg L^{-1}), pH natural, Tempo de irradiação de 120 min	100	(RIZZO <i>et al.</i> , 2009)
		50	Luz solar, TiO_2 (0,2 g L^{-1}), Tempo de irradiação de 180 min	100	(PÉREZ-ESTRADA <i>et al.</i> , 2005)
		200	Luz solar, TiO_2 (0,1 g L^{-1}), Tempo de irradiação de 240 min	80	(MÉNDEZ-ARRIAGA; ESPLUGAS; GIMÉNEZ, 2008)
	Fotólise	31,81 [*]	Tempo de irradiação de 20 min, luz, UV, pH natural	100	(MOREIRA <i>et al.</i> , 2015)
		50	Luz solar, pH = 7,2, Tempo de irradiação de 62 h	85	(PÉREZ-ESTRADA <i>et al.</i> , 2005)
		200	Luz solar, Tempo de irradiação de 120 min	75	(MÉNDEZ-ARRIAGA; ESPLUGAS; GIMÉNEZ, 2008)
	Fotólise + H_2O_2	5 – 10	UV = 300 – 700 $mJ \text{ cm}^2$, $[H_2O_2]_0 = 0 – 10 \text{ mg L}^{-1}$	100	(LEKKERKERKER-TEUNISSEN <i>et al.</i> , 2012)
		2,8	UV $I_0 = 2,52 \cdot 10^{-6} \text{ E s}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 5 – 10 \text{ mmol L}^{-1}$, pH = 7,6, Tempo de 2 min	100	(ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2004b)
		318,13 [*]	UV $I_0 = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ E s}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7, Tempo de reação de 90 min	95	(VOGNA <i>et al.</i> , 2004)
	Fenton	38,18 [*]	Tempo de reação de 60 min, $[H_2O_2]_0 = 340 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}]_0 = 14 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 2,8	35	(RAVINA; CAMPANELLA; KIWI, 2002)
	Foto-Fenton	38,18 [*]	Tempo de irradiação de 50 min, 400 W, $[H_2O_2]_0 = 340 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}]_0 = 14 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 2,8	100	(RAVINA; CAMPANELLA; KIWI, 2002)

(continuação)

Paracetamol		50	Luz solar, $[Fe^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, Tempo de irradiação de 150 min	100	(PÉREZ-ESTRADA <i>et al.</i> , 2005)
	Ozonização	31,81*	50 g O ₃ Nm ⁻³ , pH natural, Tempo de reação de 5 min	100	(MOREIRA <i>et al.</i> , 2015)
		318,13*	Vazão de O ₃ = 36 L h ⁻¹ , pH = 7, Tempo de 10 min	100	(VOGNA <i>et al.</i> , 2004)
	Membranas	38 10 ⁻⁶	Ultrafiltração	<3	(SNYDER <i>et al.</i> , 2007)**
		26 10 ⁻⁶	Osmose inversa	<4	
		16 10 ⁻⁶	Biorreator com membranas	<40	
		37 10 ⁻⁶	Ultrafiltração + Osmose inversa	>97	
		5,6 10 ⁻⁶	Biorreator com membranas + Osmose inversa	>82	
	Fotocatálise heterogênea	604,64*	TiO ₂ (0,4 g L ⁻¹), pH = 5,6, Tempo de irradiação de 300 min	100	(YANG; YU; RAY, 2008)
		7,56*	TiO ₂ (0,5 g L ⁻¹), pH = 9, Tempo de irradiação de 100 min	95	(ZHANG <i>et al.</i> , 2008)
		5	Luz visível, La/ZnO (3%, 10 g L ⁻¹), pH = 7, Tempo de irradiação de 180 min	80	(SHAKIR <i>et al.</i> , 2016)
		40	TiO ₂ (2 g L ⁻¹), UV ($\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$), pH = 7,9, Tempo de irradiação de 180 min	100	(MOCTEZUMA <i>et al.</i> , 2012)
	Fotólise	604,6*4	UV = 254 nm, pH = 5,6, Tempo de irradiação de 300 min	<50	(YANG; YU; RAY, 2008)
		5	Luz visível, 300 W, lâmpadas de xenônio, Tempo de irradiação de 180 min	0	(SHAKIR <i>et al.</i> , 2016)
		50	UV ($\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$), Tempo de irradiação de 300 min	0	(MOCTEZUMA <i>et al.</i> , 2012)
		3,02*	UV = 254 nm, Tempo de 3000 s	75	(FENG; ZHANG; LIU, 2015)
		15	UV = 250 W m ⁻² , pH = 4,2, Tempo de 300 min	0	(TROVÓ <i>et al.</i> , 2012)
	Fotólise + H ₂ O ₂	1,5 10 ^{-3*}	UV = 254 nm, $[H_2O_2]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 5	100	(ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003)
		3,02*	UV = 254 nm, $[H_2O_2]_0 = 200 \mu\text{mol L}^{-1}$, Tempo de 500 s	100	(FENG; ZHANG; LIU, 2015)
Fenton	100	$[H_2O_2]_0 = 153 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Fe^{2+}]_0 = 1 - 6 \text{ g L}^{-1}$, Temperatura de 60 °C, pH = 2,6, Tempo de 400 min	100	(VELICHKOVA <i>et al.</i> , 2013)	

	755,8*	[H ₂ O ₂] ₀ = 15 mmol L ⁻¹ , [Fe ²⁺] ₀ = 0,01 mmol L ⁻¹ , pH = 2 – 4, Tempo de 90 min	99	(SU <i>et al.</i> , 2012)
Foto-Fenton	20	UV (λ _{máx} = 365 nm), [H ₂ O ₂] ₀ = 50 mmol L ⁻¹ , [Fe ²⁺] ₀ = 0,2 g L ⁻¹ , Temperatura de 45 °C, pH = 3, Tempo de 60 min	100	(RAD; HARIRIAN; DIVSAR, 2015)
	151,16*	UV = 32 W m ⁻² , [H ₂ O ₂] ₀ = 17,7 – 26,5 mmol L ⁻¹ , [Fe ²⁺] ₀ = 0,36 mmol L ⁻¹ , pH = 2,8, Tempo de 2 h	<80	(CABRERA REINA <i>et al.</i> , 2015)
Ozonização	50	UV = 250 W m ⁻² , [H ₂ O ₂] ₀ = 120 mg L ⁻¹ , [Fe ²⁺] ₀ = 0,05 mmol L ⁻¹ , pH = 2,5, Tempo de 120 min	100	(TROVÓ <i>et al.</i> , 2012)
	1,5 10 ⁻³ *	Vazão de O ₃ = 36 cm ³ h ⁻¹ , pH = 7	100	(ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003)
	157	Vazão de O ₃ = 60 L h ⁻¹ , Tempo de 60 min, pH = 3	80	(SKOUMAL <i>et al.</i> , 2006)
Membranas	1,8 10 ⁻⁵	Ultrafiltração	<6	(SNYDER <i>et al.</i> , 2007)**
	<10 ⁻⁵	Biorreator com membranas	0	
	< 10 ⁻⁵	Ultrafiltração + Osmose inversa	>90	
	4,095 10 ⁻³	Biorreator com membranas + Osmose inversa	>99	

* Valores convertidos utilizando dados da massa molar, conforme Tabela 3.1.

** Efluente real.

(conclusão)

A degradação da amoxicilina por fotocatalise com o emprego do óxido de zinco (ZnO) ou dióxido de titânio (TiO₂) obteve índices de remoção expressivos. A degradação total da molécula depende das condições experimentais, sendo verificada maior eficiência em menores concentrações (DIMITRAKOPOULOU *et al.*, 2012; MOREIRA *et al.*, 2015; SONG *et al.*, 2016).

Foram obtidos percentuais de 80% a 100% quando empregada luz solar na fotocatalise heterogênea do diclofenaco (MÉNDEZ-ARRIAGA; ESPLUGAS; GIMÉNEZ, 2008; PÉREZ-ESTRADA *et al.*, 2005) e remoção total quando utilizada radiação ultravioleta (MOREIRA *et al.*, 2015; RIZZO *et al.*, 2009). No caso do paracetamol, remoções de 95 a 100% foram encontradas por muitos autores com o uso do TiO₂ (YANG; YU; RAY, 2008; ZHANG *et al.*, 2008) e índices inferiores quando empregados outros catalisadores (SHAKIR *et al.*, 2016).

A fotólise é um processo onde a molécula é degradada pela irradiação de luz. A degradação da amoxicilina por radiação ultravioleta apresentou baixa eficiência, não atingindo percentuais superiores a 20% (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010b; JUNG *et al.*, 2012; MOREIRA *et al.*, 2015). No caso do paracetamol, Shakir *et al.* (2016), Trovó *et al.* (2012) e Moctezuma *et al.* (2012) não observaram degradação da molécula por fotólise, enquanto que Feng, Zhang e Liu (2015) e Yang, Yu e Ray (2008) obtiveram resultados mais expressivos, entre 50 e 75%, quando utilizaram irradiação no comprimento de onda de 254 nm. No caso do diclofenaco, a fotólise sob luz UV atingiu um índice de 100% em condições otimizadas (LEKKERKERKER-TEUNISSEN *et al.*, 2012), e entre 75 e 85% de degradação utilizando luz solar (MÉNDEZ-ARRIAGA; ESPLUGAS; GIMÉNEZ, 2008; PÉREZ-ESTRADA *et al.*, 2005).

Outro POA que demonstrou grande eficiência, com índices próximos a 100% de degradação do poluente, foi a associação da fotólise com a oxidação por peróxido de hidrogênio (H₂O₂) na remoção de amoxicilina (JUNG *et al.*, 2012), diclofenaco (ANDREOZZI *et al.*, 2004b; LEKKERKERKER-TEUNISSEN *et al.*, 2012; VOGNA *et al.*, 2004) e paracetamol (ANDREOZZI *et al.*, 2003; FENG; ZHANG; LIU, 2015).

O reagente de Fenton é outro processo oxidativo avançado que consiste na oxidação de um composto orgânico em presença de uma combinação de H₂O₂ com íons de Fe(II). A reação é baseada na decomposição do H₂O₂ em meio ácido, sendo catalisada pela presença dos íons Fe²⁺. É considerado um dos mais efetivos POAs e muito utilizado na degradação de poluentes recalcitrantes e não biodegradáveis (AY;

KARGI, 2010; ELMOLLA; CHAUDHURI, 2009a). No entanto, a maior limitação associada a esse processo é a necessidade de acidificação do meio, pois a reação é melhor conduzida em pH próximo a 3,0. Fora dessa condição, os íons de ferro precipitam na forma de hidróxido, aumentando a turbidez da solução e diminuindo a transmissão de radiação ao sistema (TAMIMI *et al.*, 2008).

A utilização do processo Fenton na degradação de amoxicilina em solução aquosa atingiu completa remoção da molécula, conforme reportado por muitos autores (AY; KARGI, 2010; ELMOLLA; CHAUDHURI, 2009a; HOMEM; ALVES; SANTOS, 2010), assim como para o paracetamol (SU *et al.*, 2012; VELICHKOVA *et al.*, 2013). No caso do diclofenaco, uma remoção de apenas 35% foi observada por Ravina, Campanella e Kiwi (2002).

Outro sistema muito empregado na degradação de poluentes de difícil remoção é a associação do processo Fenton com a fotólise, chamado de Foto-Fenton. Índices de remoção total foram encontrados para os três fármacos investigados: amoxicilina (TROVÓ *et al.*, 2011), diclofenaco (PÉREZ-ESTRADA *et al.*, 2005; RAVINA; CAMPANELLA; KIWI, 2002) e paracetamol (RAD; HARIRIAN; DIVSAR, 2015). Outras associações de processos também são possíveis, como no caso da reação Fenton com micro-ondas, que demonstrou ser eficiente na degradação da amoxicilina (HOMEM; ALVES; SANTOS, 2013).

A ozonização é um POA que se caracteriza pela oxidação das moléculas orgânicas através da reação com o ozônio. Por ser um oxidante potente, ele tem sido bastante utilizado no tratamento de água potável (LITTER, 2005). Segundo Esplugas *et al.* (2007), a ozonização é o método não fotoquímico mais utilizado para a remoção de contaminantes emergentes.

A aplicação da ozonização para a degradação da amoxicilina (ANDREOZZI *et al.*, 2005; MOREIRA *et al.*, 2015), do diclofenaco (MOREIRA *et al.*, 2015; VOGNA *et al.*, 2004) e do paracetamol (ANDREOZZI *et al.*, 2003; SKOUMAL *et al.*, 2006) demonstrou ser um processo eficaz, demandando um curto tempo de aplicação para total remoção do poluente.

A principal desvantagem dos processos oxidativos avançados, de forma geral, está associada à possibilidade de mineralização incompleta do composto orgânico. As reações geram intermediários que podem apresentar toxicidade igual ou maior que o poluente original. Logo, os POAs requerem monitoramento constante e estudos

ecotoxicológicos de forma a investigar e controlar a formação desses subprodutos (MICHAEL *et al.*, 2013).

A separação por membranas é outro tipo de processo que tem sido aplicado à remoção de fármacos em águas. SNYDER *et al.* (2007) investigaram a aplicação de diversos tipos de membranas na eliminação de diclofenaco e paracetamol de amostras de efluente de uma estação de tratamento municipal. Em seu estudo, verificaram que o uso de membranas de ultrafiltração (UF) e osmose inversa (OI) não foram eficientes na eliminação dos dois fármacos. Já as associações de processos entre UF + OI e biorreator com membranas + OI demonstraram eficiências entre 82 e 97 %, respectivamente, para o diclofenaco, e entre 90 a 100%, para o paracetamol.

2.1.4 Legislação

Segundo Liu e Wong (2013), regulamentações para a presença de fármacos em efluentes são estabelecidas em alguns países, como nos Estados Unidos, Suíça, Austrália, China e entre os membros da União Europeia.

Nos Estados Unidos, a avaliação de risco ambiental de compostos farmacêuticos é exigida pela USFDA (em inglês *Food and Drug Administration*), órgão responsável pelo controle dos alimentos e medicamentos, sob a Lei Nacional de Política Ambiental (NEPA, em inglês *National Environmental Policy Act*) de 1969 (U.S.FDA, 1969). Em 1998, a Agência de Proteção Ambiental americana (EPA, em inglês *Environmental Protection Agency*) promulgou regulamentos revisados para a indústria farmacêutica de forma a controlar a descarga de efluentes, assim como emissões atmosféricas (U.S.EPA, 1998). Recentemente, em seu Plano de Diretrizes, a EPA afirmou que tem como alvo novas fontes de dados sobre contaminantes emergentes, assim como informações sobre avanços em tecnologias de tratamento e práticas de prevenção da poluição (U.S.EPA, 2016).

Desde 1970, como resultado das diretivas propostas pela União Europeia (UE), a qualidade das águas de superfície na Europa aumentou significativamente. Entre os estados membros da UE, a qualidade química da água é controlada pelo Quadro Diretivo da Água (WFD, em inglês *Water Framework Directive*). Neste contexto, a principal estratégia adotada foi a Diretiva 105/EC de 2008 que estabeleceu um padrão de qualidade de água com relação à presença de substâncias prioritárias e outros

poluentes preocupantes, de forma a garantir uma proteção adequada do ambiente aquático e da saúde humana. Nela, uma lista de 33 substâncias foi apresentada e continham compostos aromáticos, pesticidas e fármacos. Tais compostos foram considerados prioridade, e recebendo atenção especial devido à sua persistência, toxicidade, bioacumulação e presença generalizada em rios, lagos e outros mananciais de água (BUENO *et al.*, 2012).

Segundo Naidu *et al.* (2016), estudos têm sido realizados e reportados pela OECD (BOXALL *et al.*, 2012) e pela EPA (U.S.EPA, 2015) de forma buscar maior entendimento com relação a toxicidade de alguns contaminantes emergentes nos ecossistemas. Resultados indicaram que a presença de fármacos e medicamentos veterinários em mananciais de água podem causar danos hormonais em peixes e crustáceos (DAUGHTON, C. G.; TERNES, 1999), além de comprometer o desenvolvimento na fisiologia de insetos e invertebrados (PASCOE; KARNTANUT; MÜLLER, 2003; SOMMER; BIBBY, 2002).

No que se refere ao Brasil, a Resolução CONAMA 357 de 2005, que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, não faz menção à fármacos, apesar de contemplar outros contaminantes emergentes como alguns pesticidas (CONAMA, 2005). Posteriormente, a Resolução 430 foi publicada em 2011 com o objetivo de alterar e complementar a Resolução 357/2005. No entanto, nenhum parâmetro com relação à presença de fármacos em água e efluentes foi estabelecido pela legislação (CONAMA, 2011). Ainda, segundo a Portaria 2.914 do Ministério da Saúde de 2011, entre os critérios estipulados de potabilidade da água não há nenhuma referência aos limites permitidos para essa classe de poluentes (BRASIL, 2011).

2.2 Fármacos

Os compostos farmacologicamente ativos, ou fármacos, são moléculas complexas que apresentam diferentes propriedades físico-químicas e biológicas e funcionalidades. Eles são desenvolvidos e utilizados de acordo com sua atividade biológica específica e, ainda, pela sua natureza iônica. Sua massa molar varia entre 200 a 1000 Da. Em sua maioria são polares e capazes de atuar no organismo-alvo

em concentrações relativamente baixas (KÜMMERER, 2004; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013).

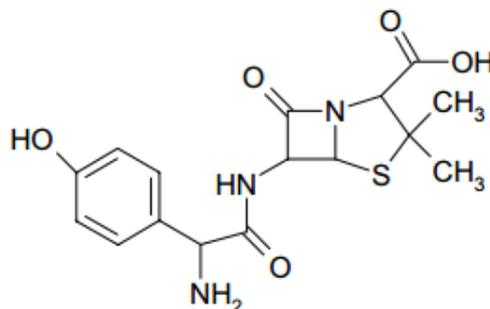
Os fármacos são usualmente classificados de acordo com seus efeitos terapêuticos em analgésicos, anti-inflamatórios, betabloqueadores, reguladores lipídicos, antibióticos, antiepiléticos, antidepressivos, entre outros (GABARRÓN *et al.*, 2016; TERNES *et al.*, 2002; VALCÁRCEL *et al.*, 2011). O foco deste trabalho será o estudo de três diferentes fármacos, um de cada uma das principais classes: o antibiótico amoxicilina, o anti-inflamatório diclofenaco e o analgésico paracetamol.

A seguir, é apresentada uma revisão da literatura sobre cada um desses compostos.

2.2.1 Amoxicilina

A amoxicilina (nome químico ácido (2S, 5R, 6R)-6-[[[(2R)-2-amino-2-(4-hidroxifenil)-acetil]amino]-3,3-dimetil-7-oxo-4-tia-1-azabicyclo[3.2.0]heptano-2-carboxílico hidratado) é um antibiótico derivado da penicilina que possui amplo espectro de atuação no tratamento de infecções bacterianas, sendo utilizado em seres humanos e também na medicina veterinária (AKSU; TUNC, 2005; KLAUSON *et al.*, 2010; PUTRA *et al.*, 2009; TROVÓ *et al.*, 2011). Ele possui duas partes fundamentais em sua estrutura molecular (Figura 2.1), um anel betalactâmico e uma cadeia lateral chamada d-hidroxifenilglicina (ADRIANO *et al.*, 2005).

Figura 2.1 – Estrutura molecular da amoxicilina.



Fonte: BABIC *et al.*, 2007.

Segundo Babic *et al.* (2007), o estado de ionização de uma molécula é controlado tanto pelo pH do meio quanto pela constante de dissociação ácida (pK_a)

do composto. As diferentes especiações químicas (catiônicas, aniônicas e neutras) apresentam propriedades distintas com relação à solubilidade em água, volatilidade, absorção UV e reatividade com espécies oxidantes.

A amoxicilina possui três valores de pK_a : 3,39, 6,71 e 9,41 (BABIC *et al.*, 2007). Em soluções aquosas, ela pode se apresentar da forma neutra, aniônica ou, ainda, em formas intermediárias chamadas de *zwitterions*, devido à presença de grupos carboxílicos e amina (MSAGATI; NINDI, 2007).

Por outro lado, alguns autores têm estudado a natureza ácida do grupo amino em compostos derivados da penicilina, como a amoxicilina, e têm reportado que em valores de pH abaixo de 7, os grupos são ionizados e protonados, resultando em uma molécula de carga positiva. Quando em pHs mais elevados, acima de 7, os grupos ionizados não são protonados, resultando em uma carga negativa (HOU; POOLE, 1969² *apud* ADRIANO *et al.*, 2005).

Segundo García-Reiriz; Damiani e Olivieri (2007), depois de ingerida pelo homem a amoxicilina é excretada pelo corpo na forma quase inalterada, sendo 86 (\pm 8) % detectada na urina humana. Logo, é mais provável que ela seja detectada na sua forma original em vez da forma de seus metabólitos (MORSE; JACKSON, 2004).

2.2.2 Diclofenaco sódico

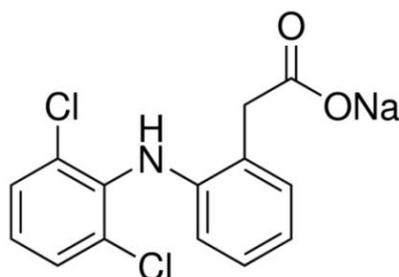
O diclofenaco é um fármaco ácido pertencente ao grupo das drogas anti-inflamatórias não esteroides. Ele geralmente se apresenta na forma de sal, que pode ser formado tanto com sódio, forma mais recorrente, ou potássio (AHMAD; IQBAL; MURTAZA, 2010; ÁLVAREZ *et al.*, 2015).

O diclofenaco sódico (nome químico {2-[(2,6-diclorofenil)amino]fenil}acetato de sódio (Figura 2.2) é um medicamento muito utilizado para o tratamento de inflamações e dor em patologias como artrite reumatoide e pós-operatórios (ÁLVAREZ *et al.*, 2015; PINTO, 2013). Ele possui propriedades anti-inflamatórias, analgésicas e antipiréticas (DREVE *et al.*, 2009). Como analgésico, é cerca 40 vezes mais potente que a aspirina e, como antipirético, cerca de 350 vezes mais eficiente em ensaios de febre induzidas

² HOU, J.P.; POOLE, J.W. The amino acid nature of ampicillin and related penicillins. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 58, n. 12, p. 1510–1515, 1969.

em ratos (VAN GOGH; VAN MIERT, 1977³ *apud* AHMAD; IQBAL; MURTAZA, 2010; MUNIR; ENANY; ZHANG, 2007).

Figura 2.2 – Estrutura molecular do diclofenaco sódico.



Fonte: Sigma-Aldrich, 2014.

Segundo Torrellas *et al.* (2015), a molécula do diclofenaco sódico possui dimensões de 0,97 por 0,96 nm. Ele apresenta um valor de pK_a, que varia entre 4,03 e 4,21 conforme autores (BABIC *et al.*, 2007; BACCAR *et al.*, 2012). Sua solubilidade em água é de 50 mg mL⁻¹ (Sigma-Aldrich, 2014).

Por ser extensamente consumido, é um dos 10 compostos mais detectados em ambientes aquáticos (SOTELO *et al.*, 2014). Após administração oral, o diclofenaco é eliminado em um curto período de tempo, sendo que cerca de 65% da dose é excretada na urina. Desse percentual, cerca de 5 a 15% é excretado de forma inalterada e o restante é eliminado na forma de metabólitos como o 4-hidroxi-diclofenaco (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2008; ZHANG; GEISSEN; GAL, 2008).

2.2.3 Paracetamol

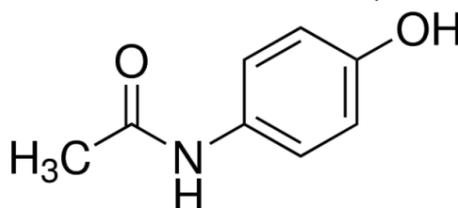
O acetaminofeno (nome químicos 4'-hidroxiacetanilida, 4-acetamidofenol, N-Acetil-4-aminofenol, N-(4-hidroxifenil)etanamida), ou paracetamol, é uma das drogas mais utilizadas no tratamento de dores e febre. O fato de não apresentar efeitos fisiológicos colaterais imediatos, como sonolência e irritação gástrica, faz com que ele ocupe uma posição única entre os medicamentos analgésicos. Entretanto, diferente

³ VAN GOGH, H.; VAN MIERT, A. S. The absorption of sulphonamides from gastrointestinal tract during pyrogen induced fever in kids and goats. *Zentralblatt für Veterinärmedizin, Reihe A*. v. 24, p. 503-510, 1977.

de outros fármacos da mesma classe, o paracetamol não apresenta atividade anti-inflamatória (Sigma-Aldrich, 2014; BERTOLINI *et al.*, 2006).

A temperatura ambiente apresenta-se na forma sólida, de coloração branca e cristalina, sendo pouco solúvel em água, facilmente solúvel em álcool e quase insolúvel em éter. Sua estrutura molecular consiste em um anel benzênico substituído por um grupo hidroxila e uma etanamida nas posições 1 e 4, conforme ilustrado Figura 2.3 (Sigma-Aldrich, 2012; BALES; NICHOLSON; SADLER, 1985).

Figura 2.3 – Estrutura molecular do paracetamol.



Fonte: Sigma-Aldrich, 2012.

O paracetamol foi sintetizado em 1878 por Morse e usado clinicamente pela primeira vez por Mering em 1887. Na década de 50, esse medicamento foi redescoberto e utilizado como substituto da fenacetina. Preocupações com relação ao seu uso dificultaram a sua aceitação até meados de 1970. A partir de então, o paracetamol se tornou uma das drogas mais populares e consumidas no mundo, sendo comumente prescritas a crianças (BERTOLINI *et al.*, 2006).

Apesar de ser considerada uma droga segura, com dose tóxica entre 7,5 a 10 gramas por dia para um indivíduo adulto (FARRELL; DEFENDI, 2016), 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). Estudos recentes concluíram que pode haver relação do uso recorrente de paracetamol ao risco de morte por efeitos adversos decorrentes de problemas cardiovasculares, gastrointestinais e renais, além da formação de tumores e doenças no sangue (ROBERTS *et al.*, 2015; WALTER *et al.*, 2011).

2.3 Processos de adsorção

Os processos de separação por adsorção possuem muitas aplicações industriais, particularmente nas indústrias de refino do petróleo e petroquímicas (RUTHVEN, 1984). Além disso, devido ao alto grau de purificação que pode ser atingido, a adsorção é constantemente utilizada nas indústrias alimentícia, farmacêutica, entre outros processos (MORENO-CASTILLA, 2004). Ela também pode ser aplicada na recuperação de produtos de reações químicas que não são separadas facilmente pelos processos de destilação e cristalização (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

A adsorção como tecnologia para controle da poluição é aplicada no tratamento de água e efluentes para remoção de compostos orgânicos e inorgânicos. Entre as aplicações mais recorrentes estão a remoção de corantes têxteis (DE OLIVEIRA, 2003; PINTO, 2012), metais como o cromo, cobre, níquel e cádmio (CALERO *et al.*, 2009; GONG *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2013; PETRONI, 2004; VEIT; DA SILVA; FAGUNDES-KLEN, 2008), íons inorgânicos como o nitrato (ZANELLA, 2012) e fosfato (SUN *et al.*, 2014), além de poluentes orgânicos como compostos fenólicos (HANK *et al.*, 2014; HARO, 2013; KUMAR *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2009; YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011), nicotina (LAZAREVIC; ADNADJEVIC; JOVANOVIC, 2011; RAKIĆ *et al.*, 2010; SHIN; PARK; HA, 2011), hormônios (LIMA, 2013; UNRUH, 2011) e diversas classes de fármacos (AHMED *et al.*, 2015; ÁLVAREZ-TORRELLAS *et al.*, 2016; ÁLVAREZ *et al.*, 2015; GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015; LLADÓ *et al.*, 2015; POURETEDAL; SADEGH, 2014; YAGHMAEIAN; MOUSSAVI; ALAHABADI, 2014).

A seguir, é apresentada uma revisão teórica sobre a adsorção, seus diferentes mecanismos, características dos sólidos adsorventes e uma discussão detalhada dos processos em batelada e em coluna de leito fixo.

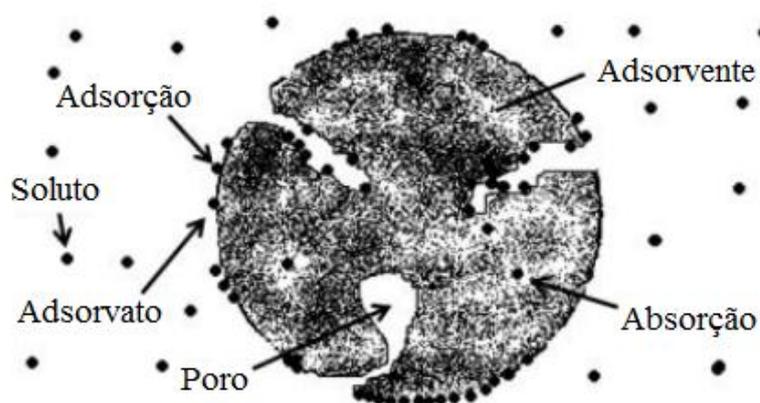
2.3.1 Adsorção: definições e mecanismos

A adsorção é o processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente. Para completar a separação, o constituinte adsorvido deve ser removido do sólido (FOUST; CLUMP,

1982; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Já o fenômeno em que ocorre a penetração de um soluto em um sólido é chamado de absorção. Tanto a adsorção quanto a absorção são processos abrangidos de forma geral pelo termo sorção (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997).

Adsorvato é o termo que se refere à espécie química no seu estado adsorvido, enquanto que o composto na fase fluida (antes da adsorção) é chamado de soluto. A fase sólida onde ocorrem os fenômenos de sorção é denominada adsorvente. Além do sistema sólido-líquido, a adsorção também pode ocorrer entre as interfaces gás-líquido e gás-sólido (DĄBROWSKI, 2001). A Figura 2.4 traz uma ilustração dos processos de adsorção e absorção e ainda elucida os conceitos de soluto, adsorvato e adsorvente.

Figura 2.4 – Fenômenos de adsorção e absorção.



Fonte: Adaptado de MONTANHER *et al.* (2007).

O fenômeno de adsorção ocorre em decorrência do fato dos átomos da superfície terem uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido, pois seu número de coordenação é inferior ao dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera

uma energia superficial, a qual é responsável pelo fenômeno de adsorção (CIOLA, 1981⁴ *apud* VASQUES, 2008).

O tipo de ligação que se forma a partir desta energia superficial pode ser fraca ou forte. As moléculas são atraídas para a superfície do adsorvente como resultado da ação de dois tipos de força: forças de dispersão-repulsão, chamadas de forças de London ou de van der Waals, que são descritas pelo potencial de Lennard-Jones para interações molécula-molécula, e forças eletrostáticas, que existem como resultado de um dipolo elétrico permanente ou momento de quadrupolo ou, ainda, de carga elétrica de uma molécula ou grupo superficial (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997).

Se a ligação for fraca, ao nível de forças de van der Waals, como a atração de moléculas presentes em um líquido, a adsorção é dita física e chamada de fisissorção. Já quando a ligação formada é forte e ocorre através das interações eletrostáticas, ela é chamada de adsorção química ou quimissorção (RUTHVEN, 1984). A Tabela 2.3 apresenta as principais especificidades de cada mecanismo.

Tabela 2.3 – Características da adsorção física e química.

Adsorção Física (Fisissorção)	Adsorção Química (Quimissorção)
Baixo calor de adsorção (< 2 a 3 vezes o calor latente de evaporação)	Alto calor de adsorção (> 2 a 3 vezes o calor latente de evaporação)
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamada	Apenas monocamada
Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Apenas significativa em temperaturas relativamente baixas	Possível de ocorrer em uma ampla faixa de temperaturas
Rápida, não-ativada, reversível	Ativada, podendo ser lenta, irreversível
Nenhuma transferência de elétrons embora possa ocorrer a polarização do adsorvato	Transferência de elétrons levando à formação de uma camada entre a superfície e o adsorvato

Fonte: RUTHVEN, 1984.

A capacidade de adsorção de um adsorvato em um determinado adsorvente está diretamente relacionada à área superficial disponível do sólido. Quanto maior for a superfície de contato, maior quantidade de sítios ativos estarão disponíveis para que a adsorção ocorra. Além dela, outras características do adsorvente influenciam o

⁴ CIOLA, R. **Fundamentos de catálise**. 1. ed. São Paulo: Editora da USP, 1981.

processo de adsorção, como a estrutura dos poros, tamanho das partículas, distribuição granulométrica, além da sua carga superficial.

As propriedades físicas e químicas do adsorvato, como sua massa molar e o tamanho da molécula, determinam a capacidade de adsorção que será obtida no processo, uma vez que ela define a quantidade de moléculas que terão acesso aos poros do sólido adsorvente (MORENO-CASTILLA, 2004). A solubilidade do soluto na fase fluida é outro fator relevante, pois ele está intimamente ligado à existência de interações hidrofóbicas (ZANELLA, 2012). A adsorção também é fortemente afetada pelo estado de ionização da molécula presente na solução, que é capaz de variar conforme sua constante de dissociação ácida (pK_a) e o pH do meio em que ela se encontra (BABIC *et al.*, 2007; CABRERA-LAFAURIE; ROMÁN; HERNÁNDEZ-MALDONADO, 2014).

2.3.2 *Materiais adsorventes*

A maioria dos adsorventes utilizados são materiais de alta porosidade, onde o processo de adsorção ocorre primeiramente nas paredes dos poros, ou ainda em sítios específicos da partícula. Devido ao fato do tamanho dos poros serem muito pequenos, a área superficial interna possui uma ordem de magnitude maior do que a área externa, sendo muitas vezes superior a $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Adsorventes comerciais apresentam áreas entre 500 a $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2011).

A maioria dos sólidos adsorventes possui uma complexa estrutura porosa, que consiste em poros de diferentes tamanhos e formatos. Se os poros são em forma de fendas, então é possível referir-se à sua largura. No entanto, caso os poros tenham formato cilíndrico, o termo frequentemente utilizado é o diâmetro (DĄBROWSKI, 2001).

A estrutura dos poros do sólido adsorvente é um fator relevante, pois somente aqueles que possuem diâmetro superior ao tamanho da molécula a ser adsorvida poderão ser efetivos no processo. Além disso, é essencial dispor de informações como a análise granulométrica para a determinação do melhor tamanho de partícula a ser aplicado, levando em consideração tanto fatores técnicos quanto econômicos (FÉRIS, 2008).

Perry, Green e Maloney (1997) fazem uma classificação dos adsorventes mais utilizados de acordo com o tipo de sua estrutura e quanto a sua afinidade com a água, conforme apresentado pela Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Classificação comum de adsorventes.

Característica	Amorfo	Estruturado
<i>Hidrofóbica</i>	Carvão ativado Alguns polímeros	Peneiras moleculares Silicalita
<i>Hidrofílica</i>	Sílica gel Alumina ativada	Zeólitas comuns: 3A (KA), 4A (NaA), 5A (CaA), 13X (NaX), modernita, etc.

Fonte: PERRY; GREEN; MALONEY, 1997.

A busca por um adsorvente adequado é geralmente o primeiro passo no desenvolvimento de um processo de adsorção (RUTHVEN, 1984). Os sólidos porosos que possuem essa aplicação são um grupo que cresce rapidamente, podendo ser compostos inorgânicos, como a sílica e as zeólitas, e também orgânicos, como é o caso dos biossorventes (DĄBROWSKI, 2001).

A Tabela 2.5 apresenta os tipos básicos de adsorventes utilizados em aplicações industriais.

Tabela 2.5 – Tipos básicos de adsorventes industriais.

Adsorventes orgânicos	Adsorventes minerais	Outros adsorventes
	Sílica gel	
Carvões ativados	Alumina ativada	
Fibras de carvão ativado	Óxidos de metais	
Peneiras moleculares	Hidróxido de metais	Polímeros sintéticos
Fulerenos	Zeólitas	Adsorventes compósitos
Heterofulerenos	Argilas minerais	Adsorventes mistos
Materiais carbonáceos	Argilas porosas heteroestruturadas	
Biossorventes	(PCHs)	
	Materiais inorgânicos	

Fonte: Adaptado de DĄBROWSKI, 2001.

Dessa forma, observa-se que uma vasta gama de materiais sólidos pode ser aplicada em processos de separação por sorção. No entanto, as tecnologias que são aplicadas atualmente visam aliar a redução de custos com uma elevada eficiência de operação (FÉRIS, 2001). Esses sólidos podem ser utilizados uma única vez e serem descartados, ou então serem reutilizados após passarem por processo de regeneração, o qual lhe confere uma nova capacidade de sorção, ainda que essa

muitas vezes não seja idêntica à capacidade original (YAGHMAEIAN; MOUSSAVI; ALAHABADI, 2014).

Carvão ativado

Segundo Dąbrowski (2001), desde os primórdios da história antiga, o carvão ativado foi o primeiro sólido adsorvente utilizado. A aplicação de um carvão vegetal proveniente de madeira carbonizada é datado de meados de 3750 a.C. e descrito em papiros no Egito antigo no processo de redução de cobre, zinco e estanho para a fabricação de bronze.

Os carvões ativados são usualmente a primeira escolha nas aplicações no tratamento de água onde a adsorção competitiva não é um desafio devido ao seu relativo baixo custo (CABRERA-LAFAURIE; ROMÁN; HERNÁNDEZ-MALDONADO, 2015). Além disso, a adsorção em carvão ativado é citada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S.EPA) como uma das melhores alternativas disponíveis entre as tecnologias de controle ambiental (DERBYSHIRE *et al.*, 2001).

O carvão ativado é preparado através da realização de dois processos consecutivos: a carbonização (pirólise) e a ativação. A carbonização corresponde ao aquecimento da matéria-prima carbonácea a temperaturas elevadas (até 700 °C), com um fornecimento insuficiente de oxigênio a fim de evitar combustão completa do material. Posteriormente, as partículas carbonizadas devem ser “ativadas”, podendo essa ativação ser física ou química (METCALF; EDDY, 2003).

A ativação física envolve essencialmente a remoção de produtos de carbonização de alcatrão formados durante a pirólise, o que acaba permitindo a abertura dos poros. O processo é geralmente realizado com vapor ou dióxido de carbono (CO₂) em elevadas temperaturas, entre 700 e 1100 °C (RUTHVEN, 1984). A grande vantagem da ativação física em relação à química é que, na primeira, a degradação do meio ambiente é menor, pois os subprodutos são gases como CO₂ e CO, em baixos teores (ZANELLA, 2012).

Já na ativação química, agentes químicos como ácidos, bases e outros (NaOH, H₂SO₄, ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, K₂CO₃, etc.) agem no desenvolvimento da porosidade por meio de desidratação e degradação. Entre as vantagens desse tipo de ativação está a obtenção de rendimentos superiores do que os obtidos na ativação física,

resultantes do fato de a ativação química se processar em uma única etapa. Além disso, pode ser realizada em temperaturas inferiores ao do processo físico. No entanto, o processo químico exige uma lavagem posterior do sólido de forma que o agente de ativação assim como os produtos da degradação seja eliminado, gerando um efluente líquido que necessita de tratamento.

A estrutura do carvão ativado consiste em um empilhamento de microcristalitos elementares com orientação randômica, sendo que os espaços entre os cristais formam os microporos. Através de determinados procedimentos durante a síntese, é possível preparar carvões ativados de elevada porosidade, área superficial e capacidade adsortiva (RUTHVEN, 1984). A Tabela 2.6 apresenta a classificação quanto ao tamanho de poro em micro, meso e macroporos.

Tabela 2.6 – Valores típicos de tamanho de poros e sua classificação.

	Microporos	Mesoporos	Macroporos
Diâmetro (Å)	<20	20 – 500	> 500
Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	0,15 – 0,5	0,02 – 0,1	0,2 – 0,5
Área superficial (m ² g ⁻¹)	100 – 1000	10 – 100	0,5 – 2
Densidade de partícula: 0,6 – 0,9 g cm ⁻³ ; Porosidade: 0,4 – 0,6			

Fonte: Adaptado de RUTHVEN (1984).

A superfície heterogênea do carvão ativado é geralmente caracterizada por três principais zonas: planos basais do carbono, grupos funcionais heterogêneos (principalmente grupos contendo oxigênio) e cinzas inorgânicas. A maioria dos sítios ativos de adsorção se localiza nos planos basais, que representa mais de 90% da superfície do carvão. No entanto, a atividade muito mais elevada dos grupos heterogêneos pode resultar em efeitos mais significativos com relação à capacidade de adsorção (FRANZ; ARAFAT; PINTO, 2000).

A capacidade de adsorção dos carvões ativados depende intrinsecamente de suas características físico-químicas como a área superficial e o tamanho de poro, conforme mencionado anteriormente, e também pela presença de grupos funcionais (MOHAMED *et al.*, 2011). A superfície do carvão é essencialmente não polar, embora uma ligeira polaridade possa surgir na superfície oxidada. Como resultado, os adsorventes carbonáceos tendem a serem hidrofóbicos e organofílicos (RUTHVEN, 1984).

A efetividade da aplicação de carvões ativados como adsorventes para uma vasta gama de contaminantes é bastante documentada e pesquisas sobre a modificação da superfície dos carvões ativados tem ganhado espaço (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2011). Segundo Franz, Arafat e Pinto (2000), a superfície dos carvões ativados podem ser alteradas através de tratamentos químicos. Esses processos visam aumentar a afinidade entre o carvão ativado a um determinado composto, seja ele orgânico, inorgânico ou metal, acrescentando diferentes grupos reativos na superfície do sólido para conferir uma maior capacidade de adsorção (MOUSSAVI *et al.*, 2013; RAKIĆ *et al.*, 2014).

É essencial, portanto, estudar os diversos fatores que influenciam a capacidade de adsorção do carvão ativado antes de propor a sua modificação, para que ele possa ser adaptado exatamente às especificidades físicas e químicas desejadas (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2011).

2.3.3 Processo em batelada

Os experimentos de adsorção em batelada servem para investigar o desempenho de um adsorvente em determinadas condições experimentais, além de estimar parâmetros como a cinética e a termodinâmica do processo. Tais informações são relevantes e podem ser úteis na predição do desempenho de um processo de adsorção em leito fixo (GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015).

Um conceito muito importante no processo em batelada diz respeito à capacidade total de adsorção (equação 1), usualmente expressa em mg de soluto por grama de adsorvente (mg g^{-1}).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \cdot V \quad (1)$$

onde q_t é a quantidade total adsorvida (em mg g^{-1}), C_0 é a concentração inicial do soluto (em mg L^{-1}), C_f é a concentração final do composto (em mg L^{-1}), m é a massa de adsorvente (em g) e V é o volume da solução (em L).

Diversos fatores são capazes de influenciar a adsorção de um determinado composto em um sólido adsorvente. Entre os mais importantes estão a solubilidade

do soluto, o pH do meio, a temperatura, competição com outros adsorvatos e/ou compostos orgânicos e a presença de oxigênio dissolvido na solução (CANIZARES *et al.*, 2006; VASQUES, 2008).

A seguir, é feita uma abordagem sobre os principais fatores que influenciam no processo de adsorção em batelada e que serão tratados neste estudo, como o pH, a concentração de sólido adsorvente na solução e o tempo de contato entre soluto e adsorvente.

Influência do pH

Segundo Moreno-Castilla (2004), o pH da solução determina tanto a carga superficial do carvão quanto o grau de dissociação ou protonação do soluto (eletrólito). Dessa forma, ele é capaz de controlar as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato e também entre as próprias moléculas do soluto.

A carga superficial do adsorvente em solução aquosa varia conforme o pH da solução dependendo do ponto de carga zero (PCZ, ou ponto isoelétrico) do sólido e é capaz de afetar significativamente a adsorção do contaminante (CONRAD; BRUUN, 2007). Quando o pH da solução está próximo ao valor do PCZ, a superfície do sólido apresenta-se numa condição neutra. Para valores de pH inferiores, ela apresenta uma carga positiva e, em pHs mais alcalinos, carga negativa (AKSU; TUNC, 2005; NAZARI; ABOLGHASEMI; ESMAIELI, 2016).

Muitos estudos têm investigado a influência do pH na capacidade de adsorção de compostos em carvão ativado. Entre estes, podemos citar o fenol (EL-NAAS; AL-ZUHAIR; ALHAIJA, 2010; KUMAR *et al.*, 2011), bisfenol-A (HARO, 2013), fármacos como a tetraciclina, amoxicilina (MOUSSAVI *et al.*, 2013; POURETEDAL; SADEGH, 2014), diclofenaco (BHADRA; SEO; JHUNG, 2016), cefalexina (NAZARI; ABOLGHASEMI; ESMAIELI, 2016) e corantes como o violeta reativo 5 (RIBAS *et al.*, 2014).

Efeito da concentração de sólido adsorvente

A quantidade de sólido adsorvente é uma variável importante do processo em batelada, pois ele tem influência direta sobre a capacidade de adsorção de um

sistema. De forma geral, quanto mais sólido estiver presente em solução, mais sítios ativos estarão disponíveis para que a adsorção ocorra e, conseqüentemente, maior será a capacidade obtida.

Por outro lado, o excesso de material adsorvente pode causar a aglomeração das partículas sólidas, levando a diminuição da quantidade adsorvida. Este efeito pode estar relacionado à sobreposição dos sítios ativos, o que dificulta a estabilização das moléculas adsorvidas que podem migrar de uma superfície à outra (OLADIPO; GAZI, 2015; SHUKLA *et al.*, 2002).

Tempo de contato

Para que o processo de separação por adsorção seja efetivo, o tempo de contato entre o adsorvato e o sólido adsorvente deve ser suficiente para que o equilíbrio do fenômeno seja atingido. O equilíbrio de adsorção corresponde ao instante onde não há mais transferência de massa entre as fases e pode ser usado para determinar a distribuição do adsorvato entre a fase fluida e a fase adsorvida no sólido (BORBA, 2006).

Dessa forma, um estudo da capacidade de adsorção como função do tempo para cada processo é necessário, de forma a avaliar em que condições é estabelecido o equilíbrio (OLADIPO; GAZI, 2015; SADAF; BHATTI, 2014). Tempos de contato muito longos, no entanto, podem acabar prejudicando a eficiência da remoção por favorecer o processo de dessorção (KANNAN; SUNDARAM, 2001)

2.3.4 Cinética de adsorção

Segundo Ahmaruzzaman (2008), em um processo de adsorção sólido-líquido, a transferência do soluto é geralmente caracterizada pelos processos de transferência de massa externa e pela difusão intrapartícula ou, ainda, pela concomitância dos dois fenômenos. A dinâmica da adsorção pode ser descrita por três etapas consecutivas:

1º transporte do soluto da fase fluida para a camada mais próxima a superfície externa do sólido;

2º difusão do soluto para dentro dos poros do adsorvente, com exceção de uma pequena quantidade já adsorvida na superfície mais externa da partícula e, paralelamente, ocorre o mecanismo de transporte de massa intrapartícula;

3º adsorção do soluto na superfície dos poros interiores e espaços capilares do adsorvente.

O início da adsorção apresenta uma taxa de transferência de massa mais alta, o que pode ser explicada pela grande disponibilidade de sítios ativos. Após o estágio inicial, forças de caráter repulsivo começam a existir entre as moléculas do adsorvato na fase fluida e o adsorvente após um determinado tempo. Nessa última etapa, a adsorção ocorre de forma mais lenta do que o início devido ao fato do processo ser controlado pela diminuição da disponibilidade de sítios de adsorção. À medida que a superfície do sólido atinge a saturação, a taxa de adsorção começa a ser controlada pela velocidade de transferência do adsorvato para os sítios ativos localizados no interior do adsorvente (POURETEDAL; SADEGH, 2014). A última etapa é considerada uma reação em equilíbrio. Entre as três etapas, a terceira é a que ocorre de forma mais rápida e é, portanto, negligenciável. Logo, assume-se que a taxa global de adsorção seja controlada pela etapa mais lenta, que pode ser tanto a difusão no filme líquido quanto a que ocorre dentro dos poros.

Vários modelos cinéticos têm sido sugeridos e estudados de forma a obter maiores informações sobre o mecanismo principal que rege a cinética de um determinado processo de adsorção (VASQUES, 2008). Dentre os muitos modelos, os principais são: a cinética de pseudoprimeira ordem, cinética de pseudosegunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula.

Modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem (PPO) foi proposto por Lagergren em 1898 para descrever sistemas de adsorção para sistemas sólido-líquido, tendo sido a primeira equação de taxa a descrever este tipo de fenômeno. Desde então, tem sido o modelo cinético mais utilizado para descrever a adsorção de um adsorvato de uma solução aquosa (HO, 2004). É definido pela seguinte equação:

$$q_t = q_1 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (2)$$

onde q_1 e q_t são as quantidades adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, k_1 é a constante de taxa de adsorção (min^{-1}) e t é o tempo em minutos.

Modelo de pseudosegunda ordem

O modelo de pseudosegunda ordem (PSO) se baseia na capacidade de adsorção do sólido. Sua principal premissa está na consideração da adsorção como reação química, ou seja, a ocorrência de quimissorção. Dessa forma, é capaz de prever o comportamento de uma vasta gama de compostos (HO; MCKAY, 1998; POURETEDAL; SADEGH, 2014). Segundo Ho (2006), a cinética de PSO está intimamente ligada à concentração inicial de soluto. Em baixas concentrações, esse tipo de cinética é favorecida. Sua equação é dada por:

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 \cdot q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (3)$$

onde q_2 e q_t são as quantidades adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, k_2 é a constante de taxa de adsorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e t é o tempo em minutos.

Modelo de difusão intrapartícula

O modelo cinético de difusão intrapartícula (DIP) assume que a etapa limitante do processo de adsorção seja o mecanismo de difusão do soluto dentro da partícula do adsorvente, por ela ser considerada muito lenta frente às demais etapas do processo. A etapa de adsorção na superfície interna pode ser considerada instantânea (HO; MCKAY, 1998). Neste caso, a adsorção pode ser descrita por um único estágio, dado pela equação:

$$q_t = k_{in} \cdot t^{1/2} + C \quad (4)$$

onde q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}) e k_{in} é a constante de taxa de adsorção ($\text{mg L}^{-1/2} \text{min}^{-1/2}$), t é o tempo em minutos e C é a constante de taxa de difusão intrapartícula (mg g^{-1}). A constante C também fornece um indício sobre a espessura da camada limite (NAZARI; ABOLGHASEMI; ESMAIELI, 2016).

O modelo de difusão intrapartícula ainda faz as seguintes considerações (LLADÓ *et al.*, 2015):

- condições isotérmicas através do sistema batelada e pelo tempo;
- geometria planar e perpendicular da difusão através do sólido são utilizadas para realizar as derivadas das equações do modelo;
- a resistência na interface sólido-líquido é negligenciável;
- o equilíbrio na interface sólido-líquido é descrito pela isoterma de Langmuir.

É possível estimar a velocidade da difusão intrapartícula pela linearização da curva:

$$q_t = f(t^{1/2})$$

Os gráficos obtidos apresentam múltiplas linearidades, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção (VASQUES, 2008). A primeira etapa representa a adsorção instantânea, que ocorre na superfície externa; a segunda etapa é o estágio de adsorção gradual, onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. Em alguns casos, existe uma terceira etapa que corresponde ao estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorvato na solução (CHAYID; AHMED, 2015).

2.3.5 Isotermas de adsorção

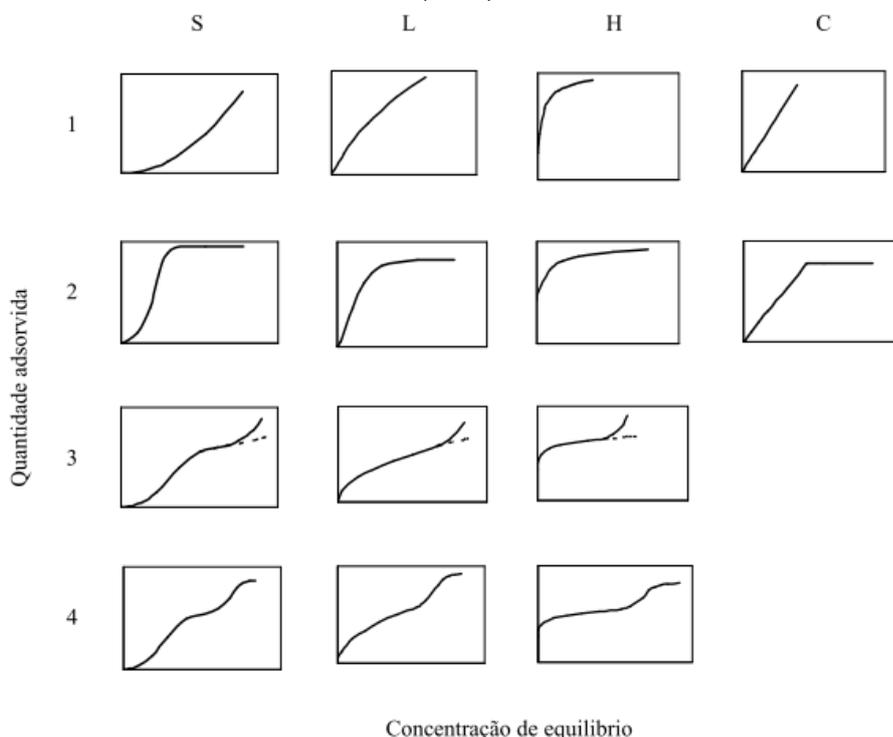
O estudo do equilíbrio de adsorção fornece uma estimativa da capacidade de um determinado adsorvente, sendo uma informação necessária para a análise bem como o projeto de um processo de separação.

Nos processos de adsorção, o soluto presente na solução adsorve na superfície do adsorvente, fazendo com que a concentração do mesmo em solução decresça com

o tempo. A relação da quantidade de adsorvato que é retida pelo sólido com a concentração residual do soluto na solução pode ser descrita através de modelos matemáticos chamados de isotermas de adsorção, que representam a condição de equilíbrio entre adsorvato-adsorvente em uma determinada temperatura (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Giles *et al.* (1960) fizeram uma classificação para as isotermas de adsorção em solução aquosa em quatro classes principais de acordo com a inclinação da porção inicial da curva, conforme apresentado na Figura 2.5. Os autores também propuseram outras quatro subdivisões de acordo com a formação de um ou dois *plateaus*.

Figura 2.5 – Isotermas de adsorção em solução aquosa segundo a classificação feita por GILES *et al.* (1960).



Fonte: Adaptado de GILES *et al.*, 1960.

As classes foram nomeadas de isotermas S, L (tipo “Langmuir”), H (alta afinidade) e C (partição constante). Suas características são descritas a seguir.

- Isoterma S – É caracterizada por uma inclinação inicial com tendência a verticalização conforme o aumento da concentração de soluto na solução e conseqüente aumento das moléculas adsorvidas, o que sugere que a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato a baixas concentrações é menor que a afinidade entre o soluto e solvente.

- Isoterma L (Langmuir) – apresenta uma concavidade para o eixo x. É caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração de soluto na solução, indicando uma alta afinidade do adsorvente pelo soluto a baixas concentrações e a diminuição da superfície livre do adsorvente. As moléculas são adsorvidas na superfície, às vezes os íons adsorvidos apresentam atração intermolecular particularmente forte.
- Isoterma H (alta afinidade, *high affinity*) – corresponde a um sistema em que as interações entre adsorvato e adsorvente são muito fortes, sendo associada a ocorrência de quimissorção. É caracterizada por uma inclinação inicial muito grande (vertical) seguida por uma região quase horizontal.
- Isoterma C (partição constante, *constant partition*) – apresenta uma faixa inicial linear que indica a partição do adsorvato entre a solução e o sólido. Este tipo de isoterma é comum em adsorventes microporosos.

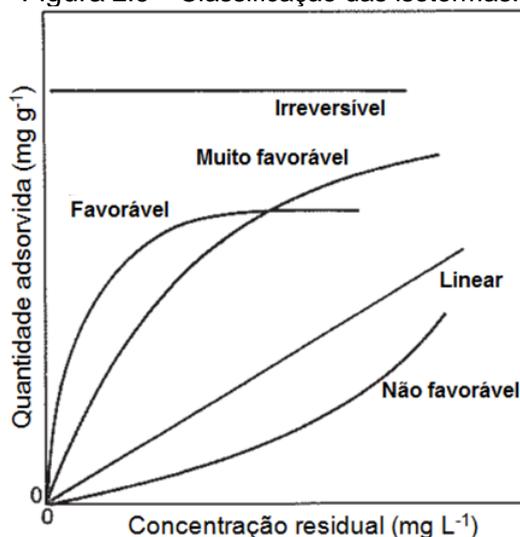
McCabe, Smith e Harriott (1993) fizeram uma avaliação gráfica das isotermas, conforme apresentado na Figura 2.6 de forma a classificá-las como: favorável, muito favorável, não favorável, linear e irreversível.

A isoterma linear passa pela origem, sendo a quantidade adsorvida proporcional à concentração do soluto no fluido. Isotermas que são convexas para baixo são as chamadas favoráveis, devido à alta carga de soluto que fica adsorvida e relativa baixa concentração que fica no fluido.

A isoterma de Langmuir é classificada como uma isoterma favorável. Entre as isotermas muito favoráveis, destaca-se a isoterma de Freundlich, que prevê um crescimento acentuado da quantidade adsorvida pela concentração de equilíbrio. O limite da isoterma muito favorável é a adsorção irreversível, onde a quantidade adsorvida independe da concentração residual, quando esta é muito baixa (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Já a isoterma que apresenta concavidade para cima são ditas não favoráveis, devido à baixa quantidade adsorvida que pode ser obtida em consequência da extensa zona para a transferência de massa. Isotermas desse tipo são raras, mas geralmente são estudadas para entender o processo de dessorção.

Figura 2.6 – Classificação das isotermas.



Fonte: Adaptado de MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993.

Na sequência, é apresentada uma revisão teórica sobre os modelos de isotermas que serão contemplados neste trabalho: isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips e de Redlich-Peterson.

Isoterma de Langmuir

O primeiro modelo de adsorção foi proposto por Langmuir (1918) em seu estudo para descrever a adsorção de gases em superfícies planas de vidro, mica e platina, tendo como base a teoria cinética dos gases. É um dos modelos teóricos de isotermas mais simples e também um dos mais utilizados. Sua equação é dada por:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (5)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir no equilíbrio relacionada a afinidade dos sítios e a energia de adsorção (L mg^{-1}) e C_e é a concentração da solução no equilíbrio (mg L^{-1}).

O modelo de Langmuir foi desenvolvido para representar a adsorção química em diferentes sítios de adsorção. Entre as suas considerações estão (RUTHVEN, 1984):

- adsorção restrita à uma monocamada;
- moléculas adsorvidas por um número finito de sítios bem definidos;
- cada sítio ativo pode adsorver apenas uma molécula;
- todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- não há interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A isoterma de Langmuir em muitos aspectos apresenta limitações, a maioria delas devido à heterogeneidade da superfície do adsorvente. No entanto, em muitos casos a equação apresenta bom ajuste dos dados experimentais.

As características da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termo de um fator de separação (R_L), ou parâmetro de equilíbrio, que é uma constante adimensional definida da seguinte forma:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_m} \quad (6)$$

onde C_m é a maior concentração inicial do soluto na solução (mg L^{-1}).

Pela análise do fator R_L é possível obter informações importantes do processo de adsorção, como afirmar se o mesmo é favorável ou não, fazendo a seguinte análise (CHAYID; AHMED, 2015):

- $R_L > 1$ a isoterma é desfavorável;
- $R_L = 1$ o modelo de isoterma é linear;
- $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável;
- $R_L = 0$ a adsorção é irreversível.

Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma proposto por Freundlich em 1932 é caracterizado por uma equação empírica (equação 7) aplicável a sistemas caracterizados por sua

heterogeneidade (CUEVAS, 2011). Ela descreve uma relação não ideal, não restrito à formação de uma monocamada e um processo reversível.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), K_F é a constante de Freundlich que mede a capacidade de adsorção ($(\text{mg g}^{-1})/(\text{1 mg}^{-1})^{1/n}$), n é a constante de Freundlich que estima a intensidade da adsorção e C_e é a concentração do soluto no equilíbrio (mg L^{-1}).

A análise do parâmetro empírico $1/n$ fornece um indício se a isoterma é favorável ou não. Quanto mais próximo o valor for de 1, mais favorável é o processo de adsorção.

A teoria da isoterma de Freundlich é baseada na inexistência de um limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende ao infinito por não prever a ocorrência de saturação. Dessa forma, ela se aproxima da Lei de Henry em baixas concentrações de soluto (EL-NAAS; AL-ZUHAIR; ALHAIJA, 2010). Além disso, ela prevê que a adsorção pode ocorrer em múltiplas camadas, pois considera que as superfícies sejam energeticamente heterogêneas. Para isotermas fortemente favoráveis, a equação de Freundlich geralmente apresenta um bom ajuste de dados experimentais, particularmente na adsorção sólido-líquido (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Isoterma de Sips

A isoterma de Sips (equação 8) é uma equação de três parâmetros que combina os modelos de Langmuir e Freundlich. Ela foi proposta por Sips em 1948 para estudar a distribuição energética nos sítios do sólido quando a adsorção das moléculas de adsorvato acontece em um sítio específico e sem interação entre eles (SIPS, 1948). Sua contribuição ajuda a contornar a limitação de Langmuir para a adsorção em sistemas heterogêneos, além do aumento crescente da concentração de adsorvato associado à isoterma de Freundlich (HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_S \cdot C_e^\lambda}{1 + K_S \cdot C_e^\lambda} \quad (8)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1}), K_S é a constante de equilíbrio (L mg^{-1}) $^\lambda$, C_e é a concentração do soluto no equilíbrio (mg L^{-1}) e λ é o parâmetro de heterogeneidade do sistema.

Em baixas concentrações de adsorvato, ou seja, C_e próximo a zero, a equação se reduz a isoterma de Freundlich. Já em concentrações mais elevadas, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada, característica da isoterma de Langmuir ($\lambda = 1$) (EL-NAAS; AL-ZUHAIR; ALHAIJA, 2010).

Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é uma equação empírica de três parâmetros, que combina elementos das isotermas de Langmuir e Freundlich. Dessa forma, seu mecanismo de adsorção é híbrido – o comportamento inicial tende ao modelo de Langmuir, porém, ele não assume que a adsorção seja restrita a uma monocamada ideal, se aproximando da principal premissa do modelo de Freundlich (REDLICH; PETERSON, 1959). É descrita pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^\beta} \quad (9)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), K_R (L g^{-1}) e a_R (L mg^{-1}) $^\beta$ são constantes da isoterma de Redlich-Peterson, C_e é a concentração do soluto no equilíbrio (mg L^{-1}) e β é um expoente que varia entre 0 e 1.

2.3.6 Termodinâmica de adsorção

Através da análise da termodinâmica de adsorção é possível determinar se o processo de adsorção ocorre de forma espontânea, se é de natureza física ou química e, ainda, se é endotérmico ou exotérmico. Para tanto, são calculadas as variações de

entalpia (ΔH^0), de entropia (ΔS^0) e da energia livre de Gibbs (ΔG^0) através de parâmetros obtidos de isotermas em diferentes temperaturas.

A variação da entalpia indica se o processo de adsorção é endotérmico ($\Delta H^0 > 0$) ou exotérmico ($\Delta H^0 < 0$). Ainda, valores de ΔH^0 inferiores a 40 kJ mol^{-1} indicam a ocorrência de adsorção de natureza física (JODEH *et al.*, 2014). Já os processos onde ΔH varia entre 40 e 400 kJ mol^{-1} são considerados de natureza química.

A energia de Gibbs indica a espontaneidade do processo. Quando $\Delta G^0 < 0$, o processo é espontâneo e termodinamicamente favorável, indicando que o adsorvato apresenta alta afinidade com o sólido adsorvente (NAZARI; ABOLGHASEMI; ESMAIELI, 2016; SALMAN; NJOKU; HAMEED, 2011).

Já a variação da entropia fornece um indício sobre o grau de desorganização na interface adsorvato/adsorvente. Quando $\Delta S^0 > 0$ há um aumento no grau de desordem na interface (MIAO *et al.*, 2016).

Os parâmetros ΔH^0 e ΔS^0 são calculados através da seguinte equação:

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (10)$$

onde K é a constante de equilíbrio de adsorção (L mol^{-1}), que corresponde à constante da isoterma convertida em unidades do SI pela massa molar do composto (CHANG; LU; LIN, 2015; RIBAS *et al.*, 2014), R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta, em K.

Os valores de ΔH^0 e ΔS^0 são determinados através dos coeficientes angular e linear, respectivamente, do ajuste linear de $\ln K$ por $1/T$. Com esses valores, é possível calcular ΔG^0 através da equação:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (11)$$

2.4 Adsorção em coluna de leito fixo

Os processos de adsorção em colunas de leito fixo são aplicados industrialmente com diferentes objetivos como a purificação de correntes na indústria

alimentícia e farmacêutica, recuperação de solutos, separação de componentes de uma mistura e para o tratamento de efluentes (HOMEM, 2001).

De forma geral, a adsorção em leito fixo pode ser definida como a propagação de ondas de concentração de uma espécie química em uma coluna empacotada com partículas de sólido adsorvente. A fase fluida atravessa o leito recheado com um suporte e transfere calor e massa com o mesmo até que se atinja a saturação, condição na qual o processo é finalizado (CUEVAS, 2011).

Entre as principais variáveis do processo de adsorção em regime contínuo estão o tamanho de partícula, a velocidade que o fluido atravessa do leito (vazão) e as dimensões do leito. Tais fatores determinam não só a eficiência de separação como também a queda de pressão a coluna, a dispersão axial e as propriedades de transferência de calor, tendo um impacto importante no custo do processo (RUTHVEN, 1984).

O projeto de leitos fixos para adsorção pode ser um procedimento complexo em virtude da interação de diversos mecanismos físicos envolvidos na adsorção, além do fato dos cálculos serem realizados para uma quantidade finita de adsorvente que opera ciclicamente. A eficiência do processo é determinada pela dinâmica global do sistema, em vez de apenas considerações sobre o equilíbrio de adsorção (FOUST; CLUMP, 1982; GEANKOPLIS, 1993).

O desempenho do processo depende da combinação de efeitos termodinâmicos com outros fatores como taxas de transferência de massa, limitações cinéticas e das condições hidrodinâmicas. O perfil de velocidade existente entre os limites da coluna e da mistura do fluido nos espaços vazios entre as partículas pode gerar dispersão no sentido axial ao escoamento (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997).

A Figura 2.7 ilustra a natureza e a localização dos mecanismos de transferência e dispersão que ocorrem nas partículas do adsorvente. Cada mecanismo envolve uma força motriz distinta e, em geral, conduz a um resultado matemático diferente.

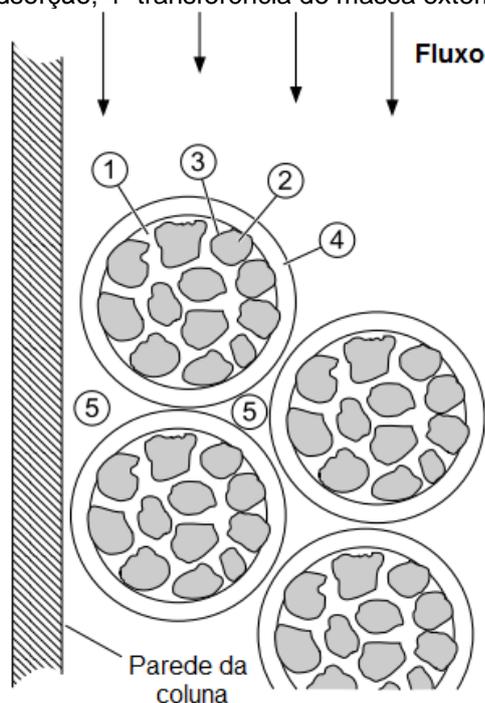
Segundo Perry, Green e Maloney (1997), o transporte intrapartícula no sistema de adsorção sólido-líquido está compreendido em três mecanismos:

1. difusão nos poros preenchidos de fluido – nos poros que são suficientemente grandes (macroporos), a molécula adsorvida escapa do campo de forças da superfície do adsorvente. A força motriz de tal processo nesse caso pode ser um gradiente de fração molar ou,

se a concentração molar for constante, um gradiente de concentração das espécies difusivas entre os poros.

2. difusão na fase sólida – a difusão em poros pequenos, diferentemente do que ocorre nos macroporos, não permite que a molécula se desvencilhe do campo de força da superfície do sólido. Neste caso, o transporte pode ocorrer por um processo ativado que envolve saltos entre os sítios de adsorção. Tal processo é chamado de difusão superficial (ou microporosa). A força motriz pode ser aproximada a um gradiente de concentração das espécies no estado adsorvido.
3. cinética de reação nos limites de fase – As taxas de adsorção-dessorção em adsorventes porosos são controladas pela transferência de massa no interior dos poros, em vez da cinética de adsorção na superfície. As exceções são os casos em que ocorre quimissorção e sistemas de adsorção por afinidade em separações biológicas, onde a cinética é extremamente lenta.

Figura 2.7– Esquema geral da adsorção em partículas sólidas presentes em um leito fixo e os mecanismos de transferência de massa envolvidos: 1- difusão no poro; 2-difusão intrapartícula; 3- cinética da reação de adsorção; 4- transferência de massa externa; e 5- mistura do fluido.



Fonte: Adaptado de PERRY; GREEN; MALONEY, 1997.

A convecção intrapartícula também pode ocorrer em leitos fixos quando as partículas do adsorvente possuem poros muito grandes e muito interconectados. No entanto, o fluxo de massa através dos poros do sólido é apenas uma pequena fração do fluxo total, portanto a convecção intrapartícula pode afetar o transporte de espécies de difusão muito lenta, como é o caso de macromoléculas.

2.4.1 Curvas de ruptura

A concepção de sistemas de adsorção está baseada em alguns princípios importantes, entre eles a seleção do material adsorvente adequado, levando em consideração a sua capacidade e seletividade, bem como o conhecimento do equilíbrio de adsorção entre o soluto da fase fluida e o sólido adsorvente.

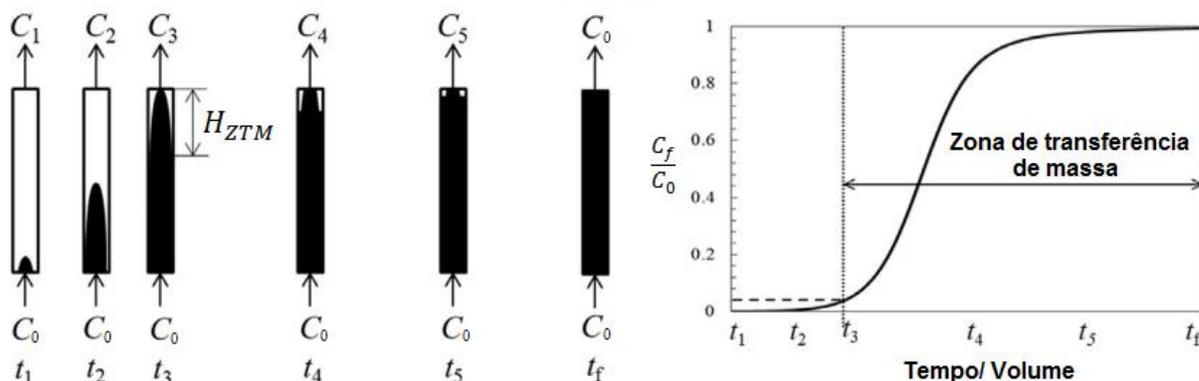
A adsorção em regime contínuo é mais complexa quando comparada à adsorção realizada em tanque agitado, pois as resistências à transferência de massa são importantes e o processo ocorre em estado não estacionário. Neste caso, a dinâmica do sistema é a que determina a eficiência do processo e não apenas as considerações de equilíbrio. No entanto, os testes de equilíbrio de adsorção em batelada ainda são importantes para o projeto da coluna de leito fixo (GEANKOPLIS, 1993; MORENO-CASTILLA, 2004; PERRY; GREEN; MALONEY, 1997).

A dinâmica de uma coluna de leito fixo é representada pelas curvas de rupturas de sua operação, as quais são obtidas através do monitoramento da concentração do efluente na saída da coluna, após ter atravessado o leito empacotado de adsorvente. Elas são influenciadas diretamente pela geometria da coluna, assim como pelas condições operacionais e os dados de equilíbrio. (HINES e MADDOX, 1985⁵ *apud* BORBA, 2006).

Uma curva de ruptura típica, apresentada na Figura 2.8, é traçada utilizando a razão da concentração de soluto na saída (C_f) pela sua concentração inicial (C_0) *versus* o tempo, ou ainda, o volume de efluente tratado.

⁵ HINES, A. L., MADDOX, R. N. **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**, Prentice-Hall PTR, New Jersey, 542 p., 1985.

Figura 2.8 – Curva de ruptura de uma coluna de leito fixo e representação da zona de transferência de massa.



Fonte: Adaptado de GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015.

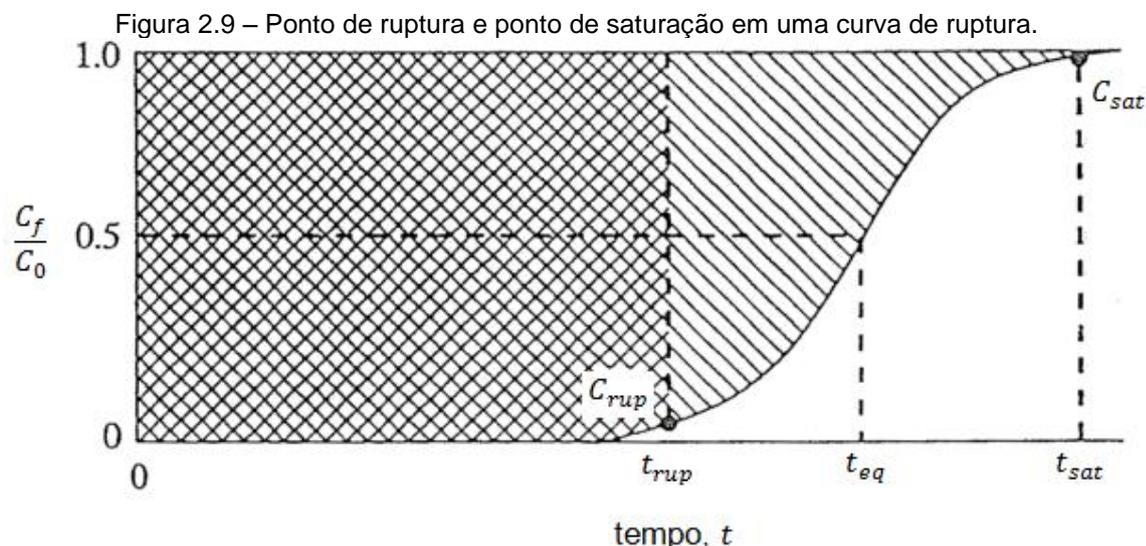
O perfil de concentração inicia em um tempo t_1 . A primeira camada de adsorvente é responsável por praticamente toda a transferência de massa, fazendo com que a concentração do soluto no fluido diminua, sendo próxima a zero durante o restante da coluna. Conforme o fluido atravessa o leito, esta camada começa a saturar e, conseqüentemente, a maior parte da transferência de massa passa a ocorrer em uma camada seguinte, até que atinja a altura total do leito. Assim, a concentração do soluto no fluido é uma função do tempo e da posição na coluna. A concentração na saída aumenta gradativamente com o tempo até que, no instante t_f , ela seja muito próxima à concentração inicial (C_0) e a operação é encerrada. Esta faixa na qual ocorre, majoritariamente, a adsorção, é denominada Zona de Transferência de Massa (ZTM) (GEANKOPLIS, 1993).

Segundo Aksu e Gonen (2006), a curva de ruptura na condição ideal pode ser considerada uma função degrau para separações favoráveis, isto é, há um salto instantâneo da concentração do efluente de zero para a concentração de alimentação no momento em que a capacidade da coluna é alcançada. Na prática, conforme visualizado na Figura 2.8, ela apresenta um formato característico em S.

2.4.2 Parâmetros de eficiência da coluna

São muitas as informações que podem ser obtidas através da operação em uma coluna de leito fixo e algumas delas podem ser utilizadas como parâmetro para avaliar a eficiência do processo. Entre os principais conceitos estão: o tempo de

ruptura e de saturação e a quantidade adsorvida. A Figura 2.9 apresenta uma ilustração desses conceitos, que serão definidos na sequência.



Tempo de ruptura

O tempo de ruptura (t_{rup}) pode ser definido como o tempo necessário para que seja atingida a concentração de ruptura (C_{rup}) na saída da coluna. A maioria dos autores considera que o ponto de ruptura de uma coluna seja correspondente a 5% da concentração inicial (ALLAHDIN *et al.*, 2013; CABRERA-LAFAURIE; ROMÁN; HERNÁNDEZ-MALDONADO, 2015; GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; REYNEL-AVILA *et al.*, 2015). Assim:

$$C_{rup} = 0,05 \cdot C_0 \quad (12)$$

onde C_{rup} é a concentração do soluto na saída da coluna no ponto de ruptura (mg L^{-1}) e C_0 é a concentração do soluto na entrada da coluna (mg L^{-1}).

Existem, ainda, referências que avaliem o ponto de ruptura em outras concentrações, como 10% da concentração inicial (RAO; ANAND; VENKATESWARLU, 2011; UNUABONAH *et al.*, 2010), 20% (ROJAS-MAYORGA *et al.*, 2015) e 50% (MONDAL; AIKAT; HALDER, 2016; SADAF; BHATTI, 2014).

Tempo de saturação

O tempo de saturação da coluna (t_{sat}) corresponde ao tempo necessário para que seja atingida a concentração de saturação (C_{sat}). Certos autores consideram que o ponto de saturação seja de 90% (ALLAHDIN *et al.*, 2013; CRUZ-OLIVARES *et al.*, 2013; MONDAL; AIKAT; HALDER, 2016; RAO; ANAND; VENKATESWARLU, 2011), no entanto, a maioria dos trabalhos utiliza como valor típico 95% (CABRERA-LAFAURIE; ROMÁN; HERNÁNDEZ-MALDONADO, 2015; GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015; GONG *et al.*, 2015; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; REYNEL-AVILA *et al.*, 2015). Neste trabalho, será adotado este último como referência. Sendo assim, temos:

$$C_{sat} = 0,95 \cdot C_0 \quad (13)$$

onde C_{sat} é a concentração do soluto na saída da coluna no ponto de saturação (mg L^{-1}) e C_0 é a concentração do soluto na entrada da coluna (mg L^{-1}).

Quantidade adsorvida

A quantidade adsorvida durante a operação da coluna é proporcional à área acima da curva apresentada na Figura 2.9. Dessa forma, observa-se que essa quantidade varia com o tempo, uma vez que ela é calculada a partir da concentração em um determinado instante.

Usualmente, podemos obter a quantidade adsorvida nos instantes de interesse, no caso, até o tempo de ruptura (q_{rup}) pela aplicação da equação 14 e até o tempo de saturação (q_{sat}), pelo emprego da equação 15 (ACHEAMPONG *et al.*, 2013; CABRERA-LAFAURIE; ROMÁN; HERNÁNDEZ-MALDONADO, 2014; GEANKOPLIS, 1993; SOTELO *et al.*, 2013b).

$$q_{rup} = \frac{C_0 \cdot Q}{1000 \cdot W} \int_0^{t_{rup}} \left(1 - \frac{C_{rup}}{C_0}\right) dt \quad (14)$$

$$q_{sat} = \frac{C_0 \cdot Q}{1000 \cdot W} \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C_{sat}}{C_0}\right) dt \quad (15)$$

onde q_{rup} é a quantidade adsorvida no leito até o ponto de ruptura (mg g^{-1}), C_0 é a concentração do soluto na entrada da coluna (mg L^{-1}), Q é a vazão (mL min^{-1}), W é a massa de adsorvente no leito (g), t_{rup} é o tempo de ruptura (min), C_{rup} é a concentração do soluto no ponto de ruptura (mg L^{-1}), q_{sat} é a quantidade adsorvida no leito até o ponto de saturação (mg g^{-1}), C_{sat} é a concentração do soluto no ponto de saturação (mg L^{-1}) e t_{sat} é o tempo de saturação (min).

2.4.3 Modelos analíticos das curvas de ruptura

Os modelos matemáticos das curvas de ruptura são propostos com o objetivo de representar a dinâmica de adsorção de contaminantes em coluna de leito fixo. Eles são empregados com a finalidade de diminuir os custos de projeto, pois os mesmos podem ser validados através da obtenção de dados experimentais em escala laboratorial (BORBA, 2006). A modelagem de um sistema de adsorção contínua deve considerar além da transferência de massa, aspectos termodinâmicos e hidrodinâmicos da operação, de modo que o modelo obtido consiga reproduzir o comportamento da dinâmica do processo de forma satisfatória.

Com isso, diversos modelos têm sido desenvolvidos e reportados pela literatura científica. A complexidade dessas equações depende intrinsecamente do processo que se deseja reproduzir (RUTHVEN, 1984). Em geral, eles diferem entre si pela escolha da taxa de adsorção, pois, no balanço de massa na fase fluida, geralmente a única alteração é a negligência, ou não, da dispersão axial. Dessa forma, estes podem ter solução analítica ou numérica.

Modelos mais simples possuem solução analítica e são geralmente aplicados a sistemas de adsorção monocomponente. Eles negligenciam a existência de dispersão axial na coluna e consideram que a cinética de adsorção controla o processo de transporte das moléculas de adsorvato desde a fase fluida até a fase sólida (CUEVAS, 2011). Os mais conhecidos e utilizados são os modelos de THOMAS (1944), BOHART e ADAMS (1920) e o modelo de Yan (YAN; VIRARAGHAVAN; CHEN, 2001⁶ *apud* CHIAVOLA; D'AMATO; BACIOCCHI, 2012; SONG *et al.*, 2011), que serão tratados a seguir.

⁶ YAN, G., VIRARAGHAVAN, T., CHEN, M. A new model for heavy metal removal in a biosorption column. **Adsorption Science & Technology**, v. 19, p. 25–43, 2001.

Modelo de Thomas

O modelo analítico de Thomas (THOMAS, 1944) foi desenvolvido para estudar a troca iônica em uma coluna recheada com zeólitas. Ele tem sido frequentemente utilizado para descrever curvas de ruptura de colunas de leito fixo e estimar os parâmetros que influenciam o sistema. Em seu desenvolvimento, ele faz as seguintes considerações (CALERO *et al.*, 2009; LIM; ARIS, 2014; MONDAL; AIKAT; HALDER, 2016; TOVAR-GÓMEZ *et al.*, 2013):

- a taxa de adsorção é representada pela isoterma de Langmuir;
- a cinética é reversível e de segunda-ordem;
- a adsorção é controlada pela transferência de massa na superfície;
- não ocorre dispersão axial no leito;
- as condições de operação como a temperatura e a pressão são constantes.

A forma analítica do modelo de Thomas, conforme reportado por autores (CALERO *et al.*, 2009; CHIAVOLA; D'AMATO; BACIOCCHI, 2012; CRUZ-OLIVARES *et al.*, 2013; SUN *et al.*, 2014) é representada pela seguinte equação:

$$\frac{C_f}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{th}}{Q} \cdot (q_{th} \cdot W - C_0 \cdot Q \cdot t)\right)} \quad (16)$$

onde k_{th} é a constante de Thomas ($L \text{ min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$), q_{th} é a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e t é o tempo (min).

Modelo de Bohart-Adams

Bohart e Adams (1920) desenvolveram o primeiro modelo conhecido para representar as curvas de ruptura. Ele foi proposto para representar a dinâmica de adsorção do gás cloro em colunas de leito fixo de carvão. Sua equação é dada pela expressão:

$$\frac{C_f}{C_0} = \frac{\exp(k_{BA} \cdot C_0 \cdot t)}{\exp\left(\frac{k_{BA} \cdot N_0 \cdot H}{v}\right) - 1 + \exp(k_{BA} \cdot C_0 \cdot t)} \quad (17)$$

onde k_{BA} é a constante de Bohart-Adams ($L \text{ min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$), N_0 é a máxima capacidade volumétrica de adsorção (mg L^{-1}), v é a taxa de fluxo linear (cm min^{-1}), H é a altura do leito (cm).

A taxa de fluxo linear pode ser calculada da seguinte forma:

$$v = \frac{Q}{A} \quad (18)$$

onde Q é a vazão volumétrica (mL min^{-1}) e A é a área da seção transversal da coluna (cm^2).

Entre as considerações desse modelo estão que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do adsorvente e às concentrações das espécies adsorvidas. Além disso, o modelo assume que o equilíbrio de adsorção não seja instantâneo, além de considerar que não ocorra dispersão axial no leito (BORBA, 2006; LIAO *et al.*, 2013; MONDAL; AIKAT; HALDER, 2016).

O modelo de Bohart-Adams é frequentemente utilizado para o ajuste dos dados experimentais até a primeira parte da curva de ruptura. Neste trabalho foi considerada a curva de ruptura até 50% de C_0 (HAN *et al.*, 2008; LIM; ARIS, 2014; MONDAL; AIKAT; HALDER, 2016).

Modelo de Yan

O modelo de Yan (*modified dose-response model*) foi desenvolvido em 2001 com o objetivo de minimizar o erro do ajuste matemático do modelo de Thomas, especialmente para tempos de operação muito grandes ou muito pequenos (ALBADARIN *et al.*, 2012; CHIAVOLA; D'AMATO; BACIOCCHI, 2012; SONG *et al.*, 2011). Sua equação pode escrita da forma:

$$\frac{C_f}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 \cdot Q \cdot t}{q_y \cdot W}\right)^{a_y}} \quad (19)$$

onde q_y é a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e a_y é a constante do modelo de Yan.

2.4.4 Modelagem matemática das curvas de ruptura

Estudos sobre a modelagem da adsorção em coluna de leito fixo têm crescido consideravelmente nos últimos anos. A simulação computacional de modelos matemáticos é útil para o estudo e o entendimento dos sistemas dinâmicos complexos.

O primeiro passo na modelagem matemática de processos de adsorção é estabelecer o conjunto de equações que representa a transferência de massa na fase fluida, pela resolução da segunda Lei de Fick, e assim conhecer o perfil de concentração no interior da partícula de adsorvente. Segundo Borba (2006), diversos pesquisadores têm aproximado a segunda lei de Fick a uma expressão cinética mais simples de forma a facilitar a solução matemática, a qual foi proposta primeiramente por Glueckauf e Coates (1947):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -K_p(q - q^*) \quad (20)$$

onde K_p é o coeficiente de transferência de massa intrapartícula (min^{-1}).

O modelo de força motriz linear (LDF) é o modelo mais citado na literatura para simular a adsorção de compostos em carvões ativados, especialmente orgânicos (GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015). Ele também é empregado em casos onde as partículas do adsorvente não apresenta geometria bem definida, como no caso da bioadsorção em algas marinhas (VEIT; DA SILVA; FAGUNDES-KLEN, 2008). Na aplicação dos modelos LDF o coeficiente de transferência de massa intrapartícula (K_p) é considerado um parâmetro ajustável.

Outros modelos para as curvas de ruptura em sistemas aquosos são citados por Xu, Cai e Pan (2013). No geral, a maioria dos modelos se baseiam na lei de Fick

e diferenciam-se entre si pelos métodos empregados para a resolução das equações de taxa, como o método das diferenças finitas e o método de colocação ortogonal. Outros modelos não-Fickianos também são citados e utilizados em colunas de leito fixo, como o modelo de difusão nos poros (*pore diffusion model* – PDM), modelo de difusão na superfície homogênea (*homogeneous surface diffusion model* – HSDM) e modelo de difusão no poro e na superfície (*pore and surface diffusion model* – PDSM).

Capítulo 3

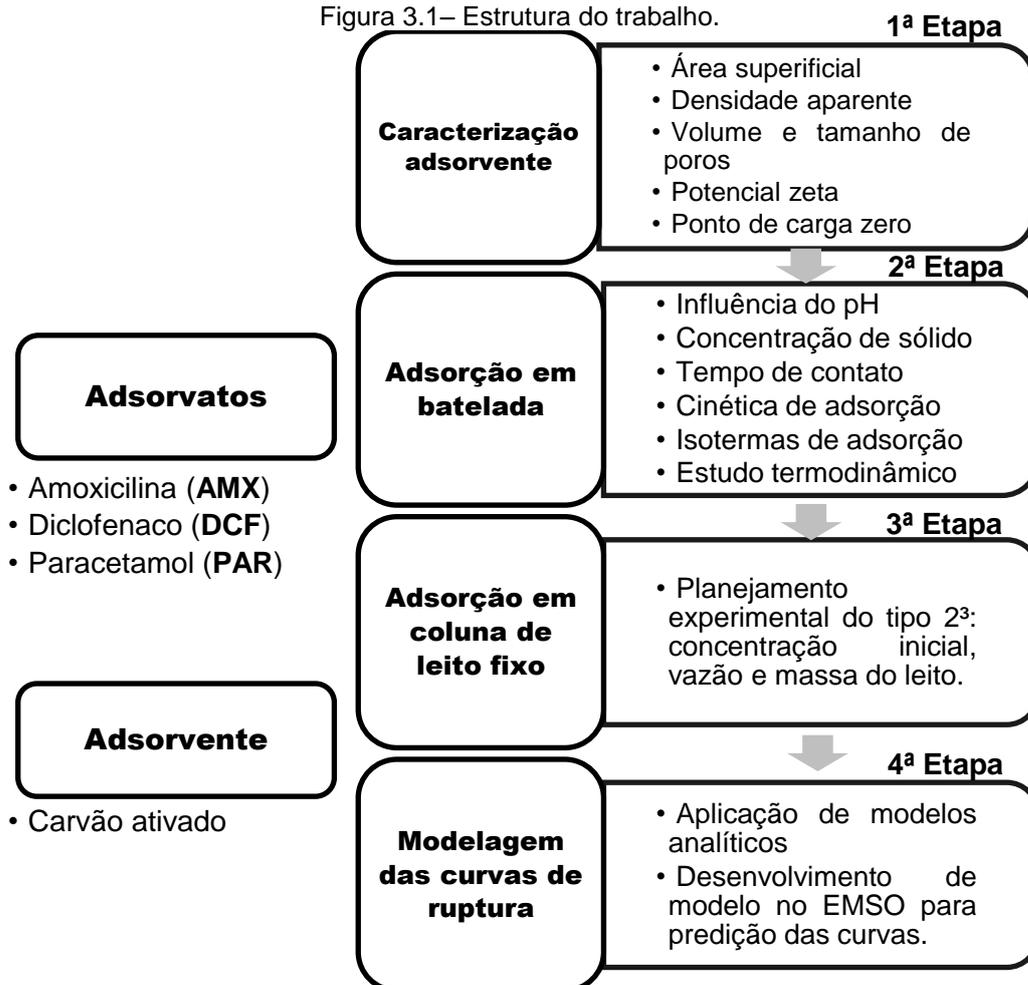
Materiais e métodos

Neste capítulo é descrita a metodologia experimental e analítica, além dos materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Todos os experimentos de adsorção foram realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) pertencente ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As caracterizações do carvão ativado foram feitas no LASOP e também no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) e no Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC) da UFRGS.

3.1 Plano de trabalho

A Figura 3.1 mostra o plano de trabalho desta tese. A seleção dos poluentes estudados teve como base a sua relevância na frequência de detecção em corpos hídricos e efluentes. Foi escolhido um fármaco de cada uma das principais classes de medicamentos: um antibiótico, amoxicilina (AMX); um anti-inflamatório, diclofenaco sódico (DCF) e um analgésico, paracetamol (PAR). O carvão ativado foi escolhido como adsorvente devido à sua larga aplicação nos diversos processos envolvendo a adsorção, fácil disponibilidade e seu relativo baixo custo.

Figura 3.1– Estrutura do trabalho.



A primeira etapa do trabalho envolveu a caracterização do adsorvente em termos da determinação da sua densidade aparente, área superficial pelo método BET, volume e tamanho médio de poros, potencial zeta e ponto de carga zero.

Na 2ª etapa, experimentos em batelada foram conduzidos com o objetivo de determinar as condições mais favoráveis para a adsorção. Para tanto, foram avaliados os efeitos do pH do meio, concentração de sólido adsorvente e o tempo de contato sobre o percentual de remoção de cada composto em solução aquosa. Também foram investigadas a cinética, assim como o equilíbrio de adsorção através do estudo das isotermas.

Na 3ª etapa, após a condução dos ensaios em batelada, foi realizado o estudo em coluna de leito fixo. Um planejamento experimental do tipo fatorial 2³ foi realizado para cada fármaco e envolveram três variáveis: concentração inicial do poluente (C_0), massa do leito de carvão (W) e vazão de alimentação (Q). Foram selecionados como

parâmetros de eficiência do processo o tempo de saturação (t_{sat}) e a quantidade adsorvida de poluente (q_{sat}).

A 4ª etapa do trabalho consistiu na modelagem matemática das curvas de ruptura obtidas nos experimentos em coluna de leito fixo. Modelos de solução analítica reportados pela literatura foram utilizados em um primeiro momento. Por fim, um modelo de resolução numérica dentro do software EMSO⁷ foi proposto e utilizado para fazer a predição das curvas de ruptura utilizando como base os dados experimentais obtidos ao longo do trabalho.

3.2 Materiais

3.2.1 Reagentes

Os fármacos utilizados foram adquiridos junto a Sigma-Aldrich. Informações como o número CAS, fórmula e massa molecular sobre cada reagente constam na Tabela 3.1. Os demais reagentes compreenderam soluções para ajuste de pH: ácido clorídrico (HCl, Vetec), preparado na concentração de 0,1 M; e hidróxido de sódio (NaOH, Vetec), preparado na concentração de 0,5 M.

Tabela 3.1 – Informações sobre os fármacos utilizados no trabalho.

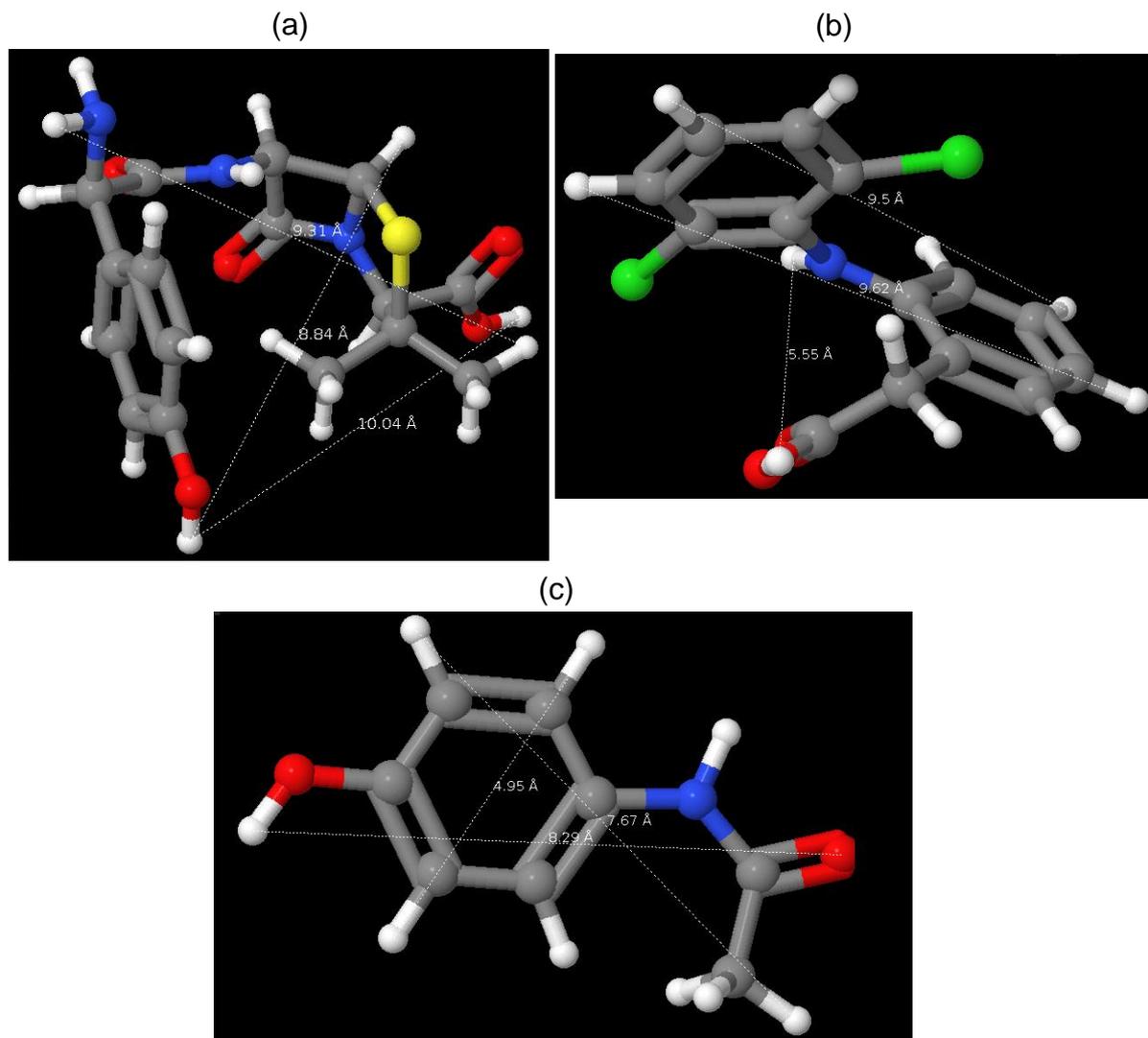
Nome	CAS	Pureza	Fórmula molecular	Massa molar (g mol ⁻¹)
Amoxicilina	26787-78-0	ND*	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	365,40
Diclofenaco sódico	15307-79-6	≥ 98.5 %	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	318,13
Paracetamol	103-90-2	≥ 98%	CH ₃ CONHC ₆ H ₄ OH	151,16

* Não disponível.

O diâmetro da molécula de cada fármaco foi calculado utilizando o Programa Avogadro® (HANWELL *et al.*, 2012). Assumiu-se como diâmetro de molécula, a maior distância encontrada entre os átomos extremos, conforme mostra a Figura 3.2.

⁷ *Environment for Modeling, Simulation, and Optimization.*

Figura 3.2 - Estrutura molecular e diâmetro das moléculas: (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol.



O diâmetro, área e volume de cada molécula são apresentados na Tabela 3.2. Comparando-se o diâmetro das moléculas, é observado que entre os três fármacos estudados, a maior molécula é a da amoxicilina, com 10,04 Å, seguido do diclofenaco sódico, com 9,62 Å e do paracetamol, com 8,29 Å.

Tabela 3.2 – Diâmetro, área e volume dos fármacos utilizados no trabalho.

Nome	Diâmetro (Å)	Área (Å ²)	Volume (Å ³)
Amoxicilina	10,04	328,1	421,05
Diclofenaco sódico	9,62	270,50	326,62
Paracetamol	8,29	182,67	180,60

3.2.2 Equipamentos

Para a realização dos ensaios de adsorção, tanto em batelada quanto em coluna de leito fixo, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- pHmetro (Ohaus, Starter 3100);
- balança semi-analítica (Ohaus, Adventurer AR3130, precisão de 0,001 g);
- agitador de Wagner (Marconi, modelo MA 160BP);
- agitador de bancada (Cientec, modelo CT-71RN);
- bomba peristáltica (MS Tecnoyon BP 200);
- cronômetro digital.

3.3 Sólido adsorvente

O carvão ativado granulado comercial (CAS 7440-44-0) da marca Êxodo Científica (Sumaré, SP, Brasil) foi selecionado como sólido adsorvente. Antes de ser utilizado nos experimentos, o mesmo foi peneirado de forma a obter uma fração granulométrica entre 2,00 e 2,38 mm. Posteriormente, o carvão foi lavado com água em abundância e seco a temperatura de 100 °C.

3.3.1 Densidade aparente

A densidade aparente (d_a) foi determinada com base na norma ASTM D2854-96 (ZANELLA, 2012). Foi utilizada uma proveta graduada de 100 mL e determinada sua massa. A amostra de carvão foi colocada na proveta até o volume de 50 mL e, em seguida, medida a massa da proveta com o carvão. A diferença entre a massa da proveta e a massa da proveta mais o carvão, determina a massa de carvão que ocupa 50 mL. Dessa forma, a densidade aparente pode ser determinada pela equação:

$$d_a = \frac{m}{V} \quad (21)$$

onde d_a é a densidade aparente (g cm^{-3}), m é a massa do carvão (g) e V é o volume (mL ou cm^3).

3.3.2 Área BET

A área superficial do carvão ativado foi analisada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) pertencente ao Departamento de Materiais (DEMAT) da UFRGS.

Sua estimativa foi feita pelo método de Brunauer– Emmett–Teller (BET), que tem sido extensamente utilizada para o cálculo de áreas superficiais de sólidos através da adsorção física de moléculas de gás (CALISTO *et al.*, 2014; LIAO *et al.*, 2013; POURETEDAL; SADEGH, 2014).

3.3.3 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente apresenta carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação foi elaborada por Regalbutto e Robles (2004) e é chamada de experimento dos 11 pontos (DA SILVA GUILARDUCI *et al.*, 2006).

O procedimento consistiu em preparar uma mistura de 50 mg do adsorvente em 50 mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12. Após 24 h de contato, o pH foi novamente medido. Através do gráfico do pH final *versus* o pH inicial é calculada uma média entre os pontos que tendem a um mesmo valor, e o PCZ corresponde à faixa na qual o pH se mantém constante, independentemente do pH inicial, quando a superfície se comporta como um tampão.

3.3.4 Análise de porosimetria

A análise de porosimetria do carvão ativado foi realizada no Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC) da UFRGS. A área específica e volume de microporos foram obtidos pelo método *t-plot* (LIPPENS; DE BOER, 1965). Já a área específica, volume e tamanho de mesoporos foram determinados pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

3.3.5 Potencial zeta

A análise do potencial zeta do carvão foi realizada no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da UFRGS. O carvão ativado foi moído e depois analisado no equipamento Zeta Plus Brookhaven (modelo 500) da Instruments Corporation (ZEE). A concentração de eletrólito correspondeu a 10^{-3} M em solução de KNO_3 .

3.4 Metodologia analítica

A quantidade de cada fármaco em solução aquosa foi determinada por espectrofotometria em um espectrofotômetro UV/Visível (Thermo Scientific, Genesys 10S UV-Vis) no comprimento de onda de maior absorbância de cada fármaco: amoxicilina em 230 nm; diclofenaco sódico em 276 nm e paracetamol em 243 nm.

3.5 Adsorção em batelada

Os resultados do processo de adsorção em batelada foram expressos em termos de quantidade adsorvida (equação 1) e também em percentual de remoção do poluente, dado pela equação:

$$\text{Remoção (\%)} = \left(1 - \frac{C_f}{C_0}\right) \cdot 100 \quad (22)$$

onde C_f e C_0 são as concentrações final e inicial, respectivamente, do poluente na solução (mg L^{-1}).

Os ensaios de adsorção em batelada para estudo da influência do pH, tempo de contato e concentração de sólido adsorvente foram realizados em triplicata em frascos de vidro do tipo *schott* com capacidade de 250 mL e volume de solução de 100 mL. Para os experimentos citados, foi utilizado um agitador de Wagner (Marconi, modelo MA 160) na frequência de $28 (\pm 2)$ rpm, conforme mostra a Figura 3.3. Já os ensaios de adsorção relativos ao estudo das isotermas foram realizados em um agitador de bancada (Cientec, modelo CT-71RN) com temperatura controlada, conforme apresentado na Figura 3.4.

Figura 3.3 – Agitador de Wagner para os experimentos de adsorção em batelada.



Figura 3.4 – Agitador de bancada para os experimentos de isotermas.



3.5.1 Preparo das soluções

Soluções estoque foram preparadas através da dissolução dos fármacos, precisamente pesados, em água destilada em uma concentração de 500 mg L^{-1} para os três fármacos. As soluções de trabalho foram preparadas a partir da diluição das soluções concentradas.

3.5.2 Influência do pH

Nos ensaios para o estudo do efeito do pH sobre o percentual de remoção dos fármacos amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol foram utilizadas soluções de concentração de 20 mg L⁻¹. O pH de cada experimento foi medido utilizando um pHmetro previamente calibrado e ajustado aos valores de 2, 4, 6, 8 e 10. A concentração de carvão correspondeu a 10 g L⁻¹. A medição do tempo de contato tinha início quando o carvão era adicionado à solução e correspondeu a 1 h para estes ensaios. Todos os ensaios foram conduzidos a temperatura de 25 °C.

3.5.3 Tempo de contato

A influência do tempo de contato entre cada poluente e o carvão ativado foi avaliada através de experimentos realizados com concentração inicial de 20 mg L⁻¹ para cada fármaco, concentração de carvão de 10 g L⁻¹ e pH natural das soluções. Todos os experimentos foram realizados a 25 °C.

3.5.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi investigada realizando experimentos em diferentes tempos de contato e a temperatura de 25 °C. Através dos dados experimentais da quantidade adsorvida (q_t , equação 1) em função do tempo, a cinética foi avaliada segundo os modelos de pseudoprimeira ordem (equação 2), pseudosegunda ordem (equação 3), difusão intrapartícula (equação 4).

Os ajustes dos modelos citados foram realizados no software OriginPro 8 (OriginLab).

3.5.5 Concentração de sólido adsorvente

Para avaliar o efeito da concentração de carvão na adsorção dos três fármacos, experimentos foram realizados com valores entre 5 e 15 g L⁻¹. A concentração inicial de poluente foi de 20 mg L⁻¹, tempo de adsorção referente ao encontrado nos ensaios anteriores e pH natural.

3.5.6 Isotermas de adsorção

No estudo do equilíbrio de adsorção, a concentração inicial de cada fármaco variou de 5 a 1500 mg L⁻¹. A concentração de carvão ativado na solução foi de 10 g L⁻¹ para a amoxicilina e o paracetamol, e de 12,5 g L⁻¹ para o diclofenaco sódico. Os experimentos foram realizados com tempo de contato de 24 h e nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

Os dados experimentais relacionam a concentração residual do soluto (mg L⁻¹) pela quantidade adsorvida no sólido (mg g⁻¹). Quatro modelos de isotermas foram ajustados aos dados obtidos: Langmuir (equação 5), Freundlich (equação 7), Sips (equação 8) e Redlich-Peterson (equação 9).

Os valores dos parâmetros de cada modelo foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados para regressão linear utilizando o programa de planilha eletrônica da Microsoft - *Microsoft Office Excel 2013*®.

3.5.7 Estudo termodinâmico

Para calcular os parâmetros termodinâmicos ΔH^0 , ΔS^0 e ΔG^0 foram utilizadas as isotermas em três diferentes temperaturas: 25, 35 e 45 °C. Os valores de K foram obtidos através das constantes K_L da isoterma de Langmuir e considerando as massas molares dos compostos (Tabela 3.1). ΔH^0 e ΔS^0 foram obtidos através da equação 10, e ΔG^0 através da equação 11.

3.6 Experimentos de adsorção

O quadro-resumo da Tabela 3.3 é apresentado para melhor visualização dos experimentos de adsorção em batelada realizados no presente estudo. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, com tolerância máxima de 5% de erro entre as repetições.

Tabela 3.3 – Quadro-resumo dos experimentos de adsorção em batelada realizados.

		Amoxicilina	Diclofenaco sódico	Paracetamol
Influência do pH	Condições	$C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ $t = 60 \text{ min}$	$C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ $t = 60 \text{ min}$	$C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ $t = 60 \text{ min}$
	Variação	2, 4, 6, 8 e 10	4, 6, 8 e 10	2, 4, 6, 8 e 10
Tempo de contato	Condições	$C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ pH natural	$C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ pH natural	$C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ pH natural
	Variação	5 a 240 min	5 a 330 min	5 a 360 min
Concentração de sólido adsorvente	Condições	$C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ $t = 180 \text{ min}$ pH natural	$C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ Tempo = 180 min pH natural	$C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ $t = 240 \text{ min}$ pH natural
	Variação	5 a 15 g L^{-1}	5 a 15 g L^{-1}	5 a 15 g L^{-1}
Isotermas de adsorção	Condições	$C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ $t = 24 \text{ h}$ $T = 25, 35 \text{ e } 45 \text{ }^\circ\text{C}$	$C_{\text{carvão}} = 12,5 \text{ g L}^{-1}$ $t = 24 \text{ h}$ $T = 25, 35 \text{ e } 45 \text{ }^\circ\text{C}$	$C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ $t = 24 \text{ h}$ $T = 25, 35 \text{ e } 45 \text{ }^\circ\text{C}$
	Variação	10 a 1500 mg L^{-1}	10 a 1500 mg L^{-1}	10 a 1500 mg L^{-1}

3.7 Análise estatística dos dados

Os resultados dos ensaios de adsorção em batelada, quando necessário, foram analisados estatisticamente através de uma análise de variância (ANOVA) fator único, teste F e análise do valor-p. O nível de confiança considerado foi de 95% ($\alpha = 0,05$). Todas as análises realizadas são descritas e discutidas no Apêndice A.

3.8 Coluna de leito fixo

A coluna utilizada nos experimentos foi confeccionada em borossilicato com dimensões de 1,2 cm de diâmetro interno e 20 cm de altura total, conforme mostra a Figura 3.5. As extremidades do leito foram suportadas por camadas de vidro sinterizado altamente permeável.

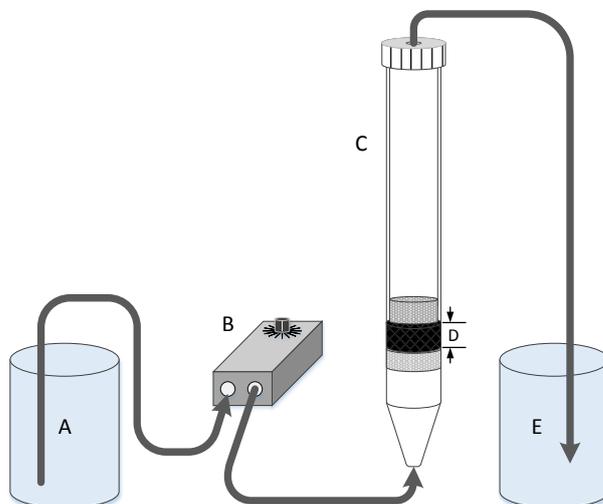
Figura 3.5 – Coluna de vidro utilizada no presente trabalho empacotada com carvão ativado.



3.9 Adsorção em coluna de leito fixo

A adsorção em sistema contínuo foi realizada em uma coluna de vidro, onde a solução contendo o poluente é bombeada por uma bomba peristáltica a uma determinada vazão, de forma que a solução atravessa a coluna em escoamento ascendente. O leito de carvão é empacotado entre as camadas de vidro sinterizado e com altura ajustada por um êmbolo móvel. O sistema é ilustrado pela Figura 3.6.

Figura 3.6 – Sistema de adsorção em coluna de leito fixo (A – solução a ser tratada; B – bomba peristáltica; C – coluna de vidro; D – leito de carvão ativado; E – armazenamento do efluente tratado).



3.9.1 Procedimento experimental

A coluna de leito fixo era empacotada com o adsorvente previamente pesado e inserido pela extremidade superior da coluna, onde o mesmo era introduzido cuidadosamente, de forma a obter um preenchimento homogêneo do leito. Após empacotada, água destilada era bombeada ao sistema, em fluxo ascendente, por um período mínimo de 30 minutos. Esse procedimento tinha como objetivo eliminar bolhas de ar entre os espaços vazios do leito e também resquícios de pó do carvão. Além disso, nessa etapa era feita a regulação da vazão da bomba para o valor desejado.

Depois de realizado esse procedimento inicial, o experimento de adsorção tinha início quando a solução do poluente começava a ser bombeada em vez da água destilada. O tempo decorrido era medido com um cronômetro digital. Em tempos pré-estabelecidos, alíquotas de 2 mL eram coletadas na saída da coluna (parte superior) e tinham suas absorvâncias medidas através de espectrofotometria UV/Vis no comprimento de onda adequado de cada composto. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, próxima a 25°C.

3.9.2 Caracterização do leito

Os parâmetros e métodos utilizados para a caracterização física do leito de partículas são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Caracterização do leito de adsorvente da coluna.

Caracterização do leito	
Parâmetros	Método
H altura do leito (cm)	medição
m massa de adsorvente (g)	pesagem
V_L volume do leito (cm ³)	$V_L = \frac{\pi \cdot D_L^2 \cdot H}{4}$
d_L densidade de empacotamento (g cm ⁻³)	$d_L = \frac{m}{V_L}$

Onde: D_L é o diâmetro do leito = 1,2 cm.

A porosidade média do leito (ϵ) foi determinada pelo método descrito por da Silva (2001) através da medida do volume de vazios do leito. Após o empacotamento,

a parte referente ao adsorvente presente no leito foi esgotada e a massa de água presente foi determinada. O volume de vazios foi obtido por meio da equação:

$$V_v = \frac{m_{\text{água}}}{\rho} \quad (23)$$

onde V_v é o volume de vazios do leito (mL), $m_{\text{água}}$ é a massa de água destilada presente na área referente ao adsorvente presente no leito (g) e ρ é a densidade da água (g mL^{-1}).

A porosidade do leito é obtida, então, através da equação:

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_L} \quad (24)$$

3.9.3 Planejamento experimental

Os ensaios de adsorção em coluna de leito fixo foram realizados de forma a estudar a influência de três importantes variáveis do processo: concentração inicial do poluente, vazão de alimentação da coluna e massa de adsorvente no leito. Os intervalos de estudo das variáveis foram selecionados com base em valores de referência da literatura e através da realização de ensaios preliminares.

Para cada fármaco, foi realizado um planejamento fatorial completo de três fatores e repetição em triplicata do ponto central. A metodologia de planejamento experimental do tipo 2^3 foi adotada com o objetivo de avaliar os efeitos principais de cada variável e, além disso, os efeitos das interações entre cada uma delas.

A Tabela 3.5 apresenta os valores referentes aos níveis superiores (+1) e inferiores (-1), assim como os pontos centrais (0) dos intervalos de cada variável.

Tabela 3.5 – Valores das variáveis de estudo do planejamento experimental 2^3 .

Nível	Concentração inicial (mg L^{-1})	Massa do leito (g)	Vazão (mL min^{-1})
(+1)	100	1,5	5
0	60	1,0	4
(-1)	20	0,5	3

3.9.4 Variáveis-resposta

Conforme discutido no item 2.4.2 na revisão teórica deste trabalho, são muitos os parâmetros que podem ser obtidos na operação de uma coluna de leito fixo. Para este estudo, foram selecionadas como variáveis-resposta o tempo de saturação (t_{sat}) e a quantidade de poluente adsorvida até o ponto de saturação (q_{sat}).

3.9.5 Análise estatística

Os resultados obtidos na realização de cada planejamento foram analisados no software Statistica 8.0 (StatSoft). Foi utilizado o erro puro para cada análise, ou seja, o erro relativo à repetição do ponto central (triplicata).

3.9.6 Modelagem analítica das curvas de ruptura

Para fazer o ajuste das curvas de ruptura relativas à adsorção de cada fármaco em coluna de leito fixo contendo carvão ativado, foram selecionados os modelos de Thomas (equação 16), Bohart-Adams (equação 17) e modelo de Yan (equação 19).

Os ajustes não-lineares dos modelos foram realizados no software OriginPro 8 (OriginLab).

3.9.7 Modelagem das curvas de ruptura no software EMSO

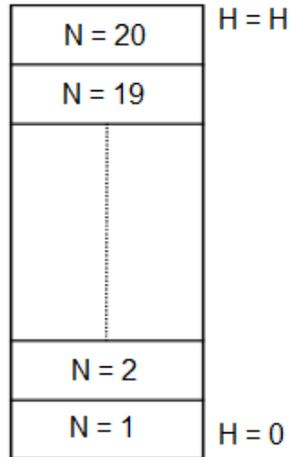
Um modelo no software EMSO⁸ foi proposto para representar a adsorção dos fármacos na coluna de leito fixo. Para tanto, foram feitas as seguintes considerações:

- processo isotérmico e isobárico;
- porosidade do leito constante;
- propriedades físicas constantes;
- perda de carga constante através da coluna;
- resistência à transferência de massa radial negligenciável;
- dispersão axial negligenciável.

⁸ *Environment for Modeling, Simulation, and Optimization.*

O comportamento da adsorção na coluna de leito fixo foi representado pela *flowsheet* “ColunaADS”. A informação relativa à taxa de adsorção foi obtida através do processo em batelada. Foi feita uma discretização da coluna em N elementos idênticos dentro do intervalo entre 0 e H , sendo H a altura do leito na coluna (em cm) e N igual a 20, conforme mostra a Figura 3.7.

Figura 3.7 – Elemento de discretização na direção axial.



Foi definido um tempo denominado t_0 (em min) correspondente ao tempo que um elemento de fluido leva para entrar na primeira secção transversal da mangueira de sucção do sistema de bombeamento até a saída da coluna. Logo, tem-se que:

- Se $t < t_0$, então $C_0(t) = 1e^{-10}$ (valor muito próximo à zero).
- Senão $C_0(t) = C_0$, para todo $t > t_0$.

A taxa de adsorção na secção transversal para o primeiro elemento da coluna ($N = 1$) foi definida como sendo a quantidade total de soluto que entra no sistema menos a quantidade de soluto que fica retido no sólido adsorvente. Assim, tem-se que:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{C(1) \cdot V_L \cdot \varepsilon}{N} \right) = Q \cdot (C_0(t) - C(1)) - \frac{Ra(1) \cdot V_L}{N} \quad (25)$$

onde $C(1)$ é a concentração em $N = 1$ (em mg L^{-1}), V_L é o volume do leito (em L), ε é a porosidade do leito, Q é a vazão de alimentação da coluna (em mL min^{-1}), $Ra(1)$ é a taxa de adsorção em $N = 1$ ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) e t é o tempo em minutos.

Para os demais elementos da coluna ($1 < N \leq 20$):

$$N = z \quad (26)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{C(z) \cdot V_L \cdot \varepsilon}{N} \right) = Q \cdot (C_0(z-1) - C(z)) - \frac{Ra(z) \cdot V_L}{N} \quad \forall z > 1 \quad (27)$$

onde z é a altura do leito de um elemento N , $C(z)$ é a concentração em z (em mg L^{-1}) e $Ra(z)$ é a taxa de adsorção em z ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Assumindo que a variação da quantidade adsorvida na coluna corresponde à taxa de adsorção que ocorre no leito de adsorvente de volume V_L (em L^{-1}) e massa W (em g):

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{Ra \cdot V_L}{W} \quad (28)$$

A relação da concentração no equilíbrio com a quantidade adsorvida é dada pela equação da isoterma de Langmuir (5):

$$q_t = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (29)$$

onde $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir no equilíbrio (L mg^{-1}), C_e é a concentração da solução no equilíbrio (mg L^{-1}).

A quantidade total adsorvida na coluna é a soma das quantidades adsorvidas em cada elemento N :

$$q_{total} = soma(q_t) \quad (30)$$

A taxa de adsorção na coluna é relativa à transferência de massa que ocorre entre o adsorvato e a superfície do sólido adsorvente. Conforme comentado no item 2.4.4, ela é comumente relacionada à segunda lei de Fick e utilizada por muitos

autores como uma expressão cinética mais simples. Assim, foi definida a expressão da taxa de adsorção de forma análoga à equação 20, tendo em vista que as quantidades adsorvidas são diretamente proporcionais às concentrações do soluto na fase líquida e na interface sólido-líquido:

$$Ra = k_c \cdot (C - C_i) \quad (31)$$

onde k_c é a constante de taxa de adsorção na coluna (min^{-1}) e C_i é a concentração na interface sólido-líquido (mg L^{-1}).

Assumindo que a concentração de equilíbrio é igual à concentração na interface sólido-líquido:

$$C_e = C_i \quad (32)$$

$$C_f = C(N) \quad (33)$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{C_f}{C_0} \quad (34)$$

onde C_e e C_i são as concentrações de equilíbrio e na interface sólido-líquido (mg L^{-1}), respectivamente, C_f é a concentração na saída da coluna (mg L^{-1}), C é a concentração no elemento N (mg L^{-1}).

E com as seguintes condições iniciais:

$$q_t = 0 \quad (35)$$

$$C = 0 \quad (36)$$

A modelagem numérica das curvas de ruptura foi realizada no software EMSO. Para cada experimento, foi feita a estimativa da constante cinética de adsorção, k_c , em min^{-1} . Os valores dos parâmetros utilizados para a modelagem da adsorção em leite fixo foram obtidos conforme apresenta a Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Parâmetros utilizados na modelagem numérica da coluna de leito fixo.

Parâmetro		Valor	Referência
C_0 (mg L ⁻¹)	Concentração inicial	20, 60 e 100	
W (g)	Massa de adsorvente	0,5, 1,0 e 1,5	Tabela 3.5
Q (mL min ⁻¹)	Vazão de alimentação	3, 4 e 5	
V_L (mL)	Volume do leito	0,57, 1,13 e 1,70	Tabela 4.3
ε	Porosidade	0,65	Item 3.2

Além dos parâmetros especificados na Tabela 3.6, na seção 2.4.4 também foi definido o parâmetro t_0 , correspondente ao tempo que a corrente líquida leva para chegar à entrada da coluna, antes de atravessar o leito de adsorvente. Este tempo foi medido experimentalmente e correspondeu a 600, 490 e 340 s para as vazões de 3, 4 e 5 mL min⁻¹, respectivamente. Conforme também discutido no item 2.4.4, para todo tempo de operação inferior à t_0 , assume-se que a concentração também seja próxima a zero.

3.10 Gestão de resíduos

Durante o desenvolvimento deste trabalho houve a geração de resíduos químicos. Com o objetivo de minimizar os impactos ambientais, sempre que possível as soluções concentradas dos fármacos eram reutilizadas. Antes do reuso, as soluções eram filtradas e suas absorvâncias medidas para garantia da qualidade do experimento subsequente. Quando necessário realizar o descarte da solução, a mesma era acondicionada em recipientes plásticos próprios para o descarte de resíduos aquosos e encaminhadas ao Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos da UFRGS – CGTRQ (Porto Alegre, RS).

Já o carvão ativado era separado da fase aquosa por filtração em papel filtro (Quanty JP40 – faixa branca) e um funil de vidro. Posteriormente, o carvão ativado saturado tinha dois destinos: o descarte como resíduo sólido e encaminhamento ao CGTRQ; ou reuso em experimentos através de tratamentos prévios de regeneração com solventes.

Capítulo 4

Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentadas as caracterizações do carvão ativado e da coluna de leito fixo. Os efeitos das variáveis na adsorção em batelada são discutidos na sequência, assim como a cinética e as isotermas de equilíbrio. Os resultados obtidos nos ensaios em coluna de leito fixo são abordados em termos das análises estatísticas dos planejamentos experimentais realizados. Por fim, são debatidos os ajustes matemáticos dos modelos analíticos, assim como do modelo numérico proposto das curvas de ruptura.

4.1 Caracterização do carvão ativado

A Tabela 4.1 apresenta os resultados das caracterizações que foram realizadas em termos da densidade aparente, ponto de carga zero e área superficial do carvão ativado utilizado neste trabalho.

Verifica-se que o carvão ativado comercial apresenta densidade aparente de $0,49 \text{ g cm}^{-3}$. A granulometria média selecionada para o presente estudo foi de 2,00 e 2,38 mm. Através de estudos preliminares, optou-se por utilizar a maior faixa granulométrica do carvão ativado comercial tendo em vista a sua aplicação na adsorção tanto em batelada quanto em coluna de leito fixo. A operação em coluna requer um tamanho de partícula do sólido adsorvente adequado para que não haja

problemas operacionais como a compactação do leito e a formação de caminhos preferenciais (GEANKOPLIS, 1993).

Tabela 4.1 – Caracterização do carvão ativado granulado comercial.

Caracterização do carvão		
	Parâmetro	Valor
d_a	densidade aparente (g cm^{-3})	0,49
pH_{PZC}	ponto de carga zero	6,67
A_{BET}	área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	462,96

O ponto de carga zero do carvão (pH_{PZC}) ativado é de 6,67. Nesse valor, o pH da solução aquosa contendo apenas o sólido adsorvente se manteve constante, independente do pH inicial. Nota-se que o carvão em questão é levemente ácido. Segundo Silva (2012), a presença de grupos ácidos proporciona um caráter mais hidrofílico ao carvão, o que facilita a interação dos mesmos com adsorvatos dissolvidos presentes na solução. Outros carvões ativados comerciais apresentaram pH_{PZC} mais baixos, como 4,2 e 5,6 (RAKIĆ *et al.*, 2014), e mais altos, como 7,33 (IP; BARFORD; MCKAY, 2010), 7,53 (ZANELLA, 2012), 7,6 (SOTELO *et al.*, 2012), 8,01 e 9,5 (NABAIS; TINOCO; CRUZ-MORAIS, 2010).

A área superficial de um sólido adsorvente é uma característica importante, pois está intimamente relacionado à disponibilidade de sítios para que ocorra a adsorção. A área superficial do carvão ativado granulado comercial pelo método BET foi estimada em $462,96 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Apesar de o valor encontrado ser relativamente baixo dentro dos valores indicados pela literatura de 500 a $1000 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ (KOUYOUMDJIEV, 1992), ele é da mesma ordem de grandeza de outros carvões ativados comerciais encontrados na literatura (DABROWSKI *et al.*, 2005; HARO *et al.*, 2017; ZANELLA, 2012).

4.1.1 Análise de porosimetria

A análise de porosimetria foi realizada com o objetivo de determinar o volume e o tamanho médio de poros do carvão ativado granulado. Os resultados das análises encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Volume e tamanho médio de poros do carvão ativado.

Parâmetro	Unidade	Valor
Área de microporos ¹	m ² g ⁻¹	435,9
Área de mesoporos ²	m ² g ⁻¹	84,8
Volume de microporos ¹	cm ³ g ⁻¹	0,20
Volume de mesoporos ²	cm ³ g ⁻¹	0,07
Tamanho médio de poros ²	Å	32,2

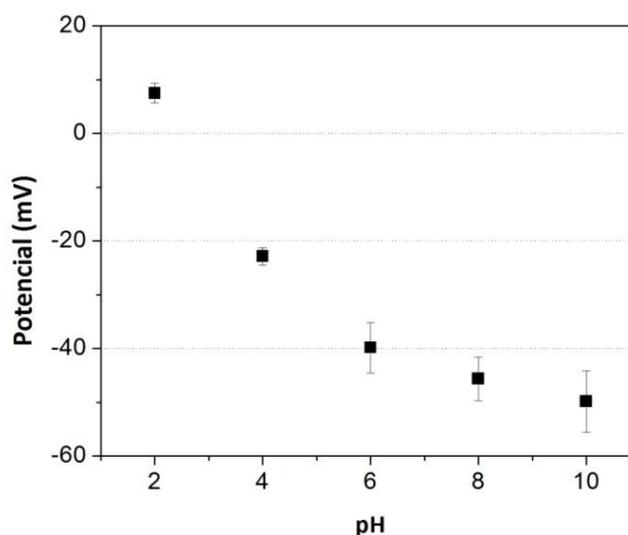
Nota: ¹ t-plot, ²BJH.

4.1.2 Potencial zeta

A queda de potencial através da parte móvel da dupla camada elétrica na superfície de um sólido, quando o mesmo está em solução aquosa contendo eletrólitos, é a responsável pelo fenômeno eletrocinético chamado de potencial zeta. Por ser uma medida de interface, este potencial é dependente da natureza química da solução de medida. Assim, em meio aquoso, o pH e a força iônica da solução são os fatores mais importantes que afetam o potencial zeta, e devem ser sempre explicitamente indicados (COSTA, 2013).

A Figura 4.1 apresenta o gráfico do potencial zeta do carvão ativado em função do pH do meio.

Figura 4.1 – Gráfico do potencial zeta do carvão ativado pelo pH.



Os dados apresentados revelam que o sólido adsorvente é positivo em pH 2, e passa a exibir uma carga negativa a partir do pH 3. Além disso, observa-se também que a sua superfície se torna mais negativa conforme se aumenta o pH. Tais características podem influenciar as interações eletrostáticas entre a superfície do sólido e o soluto a ser adsorvido, conforme é investigado pelo item 3.4.1.

4.2 Caracterização do leito

A Tabela 4.3 apresenta a caracterização física do leito de adsorvente presente na coluna de leito fixo utilizada nos experimentos de adsorção em modo contínuo.

Tabela 4.3 – Caracterização do leito de adsorvente da coluna.

Caracterização do leito			
Massa de adsorvente (g)	H (cm)	V_L (cm³)	d_L (g cm⁻³)
0,5	0,5	0,57	0,88
1,0	1,0	1,13	0,88
1,5	1,5	1,70	0,88

H: altura do leito, V_L : volume do leito, d_L : densidade de empacotamento.

Pela caracterização realizada, verifica-se que a densidade de empacotamento do leito (d_L) é de 0,88 g cm⁻³. Valores reportados por outros autores, de 0,41 e 0,47 g cm⁻³ para leitos compostos por carvão ativado de diferentes fabricantes (URANO *et al.*, 1991), indicam que a densidade de empacotamento obtida neste estudo é alta, apesar da granulometria utilizada ser maior que outros trabalhos encontrados na literatura (CABRITA *et al.*, 2010; GUPTA *et al.*, 2011; IOVINO *et al.*, 2015; SINGH; SRIVASTAVA; MALL, 2009; SOTELO *et al.*, 2012).

A faixa granulométrica das partículas e a densidade de empacotamento devem assumir valores que permitam que o sistema de adsorção em coluna de leito fixo opere corretamente. Uma alta densidade de empacotamento resulta em uma elevada perda de carga, assim como tamanhos muito grandes dos grãos do adsorvente aliados a uma densidade de empacotamento muito baixa resultam em caminhos preferenciais (ZAMBON, 2003).

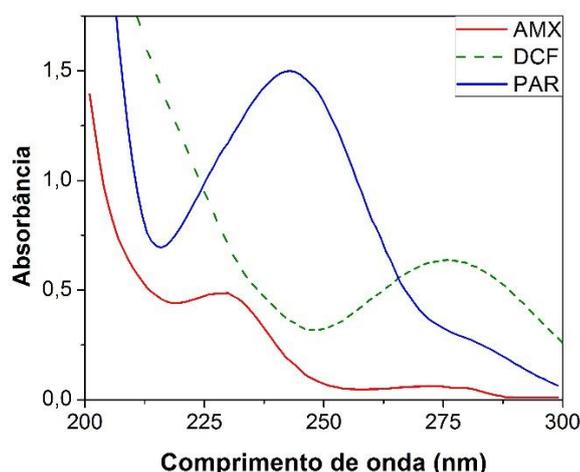
A porosidade do leito foi calculada como sendo 0,65, determinada através da relação do volume de vazios pelo volume do leito, conforme descrito na Tabela 3.4

(item 2.9.2). A porosidade influencia na transferência de massa entre as moléculas do soluto para a superfície do sólido. Segundo Foust e Clump (1982), é desejável que colunas empacotadas apresentem um grande volume de vazios, ou seja, apresentem uma elevada porosidade, de forma a facilitar o escoamento das fases através do leito sem haver excessiva perda de pressão. O valor encontrado assemelha-se a outros reportados na literatura como o de 0,71 a 0,73 em leitos de carvão ativado para a remoção de corantes (PERUZZO, 2003) e de 0,623 a 0,641 para leitos de zeólitas Y (CERUTTI, 2007).

4.3 Identificação e quantificação dos fármacos

Os fármacos presentes em solução foram identificados e quantificados por espectrofotometria UV/Visível. Para tanto, uma varredura da absorbância de cada molécula foi realizada entre os comprimentos de onda de 200 a 300 nm na condição de pH natural para cada fármaco, conforme apresentada pela Figura 4.2.

Figura 4.2– Absorbância das soluções de amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol na concentração de 20 mg L⁻¹ entre os comprimentos de onda de 200 a 300 nm.



Verificou-se que a solução aquosa de amoxicilina possui máxima absorbância no comprimento de onda de 230 nm, resultado em concordância ao encontrado na literatura (SONG *et al.*, 2016). Já a solução de diclofenaco sódico apresentou maior absorbância em 276 nm, assim como reportado por outros autores (DA SILVA *et al.*,

2015; LAROUS; MENIAI, 2016), e a solução de paracetamol em 243 nm (AMÉRICO; MOSSIN; NISHIYAMA, 2008; DA SILVA *et al.*, 2015; VILLAESCUSA *et al.*, 2011).

Com o objetivo de relacionar a absorvância no espectro UV e a concentração dos fármacos, soluções-padrão foram preparadas com concentração conhecidas. Através de um ajuste linear, obteve-se a relação entre as absorvâncias e a concentrações de cada fármaco. Dessa forma, a concentração de cada fármaco pode ser relacionada à sua absorvância através da equação:

$$C_0 = \frac{A_0}{f} \quad (37)$$

onde C_0 é a concentração do fármaco em solução aquosa (mg L^{-1}), A_0 é a absorvância da solução e f é o fator de calibração (L mg^{-1}).

Os fatores de calibração (f) dos três fármacos, assim como os coeficientes de determinação (R^2) dos ajustes lineares realizados são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Fatores de calibração da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol.

Fármaco	f (L mg^{-1})	R^2 do ajuste linear
Amoxicilina	0,0669	0,9993
Diclofenaco sódico	0,0317	0,9997
Paracetamol	0,0252	0,9998

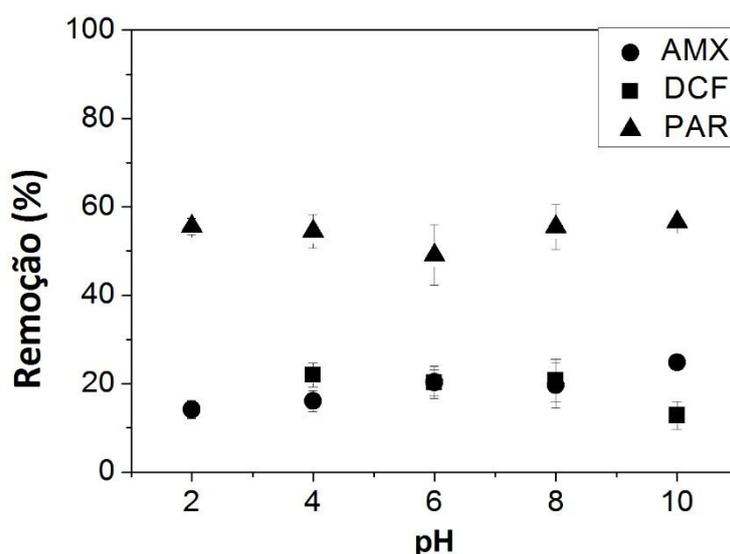
4.4 Ensaios de adsorção em batelada

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados com os três fármacos, amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol, de forma a avaliar a influência do pH do meio, do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e da concentração de sólido em solução. Também foram investigadas a cinética e o equilíbrio de adsorção dos compostos através da construção de isotermas em três temperaturas. Por fim, foi feito o estudo termodinâmico da adsorção de cada fármaco.

4.4.1 Efeito do pH

A Figura 4.3 apresenta os resultados de remoção da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol obtidos em diferentes valores de pH das soluções.

Figura 4.3 – Influência do pH na adsorção em batelada da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol em carvão ativado ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e tempo de 60 min).



A amoxicilina apresenta carga positiva quando o pH da solução está abaixo do seu ponto isoelétrico e altera sua carga para negativa quando o pH da solução aumenta (ADRIANO *et al.*, 2005). Esse fenômeno ocorre devido à ionização dos seus grupos funcionais carboxila, amina e hidroxila fenólica, fazendo com que a molécula apresente três valores de constante de dissociação ácida (pK_a): 3,39, 6,71 e 9,41 (BABIC *et al.*, 2007).

Pode-se inferir, então, que na maior parte da faixa de pH testado a molécula está em sua forma ionizada. O carvão, por sua vez, apresenta carga ligeiramente positiva em pH 2. Como neste pH a amoxicilina está abaixo do seu primeiro valor de pK_a , ela também se encontra positiva. Logo, ocorre uma repulsão entre a molécula e a superfície do sólido. Para os outros valores de pH, no entanto, torna-se difícil prever o comportamento eletrostático da interação entre adsorvato e adsorvente, uma vez que a molécula apresenta outras duas constantes de dissociação ácida.

Os percentuais de remoção da amoxicilina por adsorção em carvão ativado com uma hora de contato foram de 14 a 24%. Através de uma análise estatística

realizada para este conjunto de dados, verificou-se que não houve diferença significativa entre os percentuais de remoção para os diferentes valores de pH testados. Essa análise consta no Apêndice A.

Benredouane, Berrama e Doufene (2016) obtiveram resultado semelhante ao estudar a adsorção da amoxicilina em carvão ativado sintetizado a partir de pedicelos de plantas. Nenhum efeito significativo no percentual de remoção foi encontrado entre os valores de pH 2 a 9, onde a variação máxima na resposta correspondeu à 10%, sendo a mesma observada por este estudo. Aksu e Tunc (2005) reportaram que o pH também não influenciou a adsorção da penicilina G, outro antibiótico beta-lactâmico, entre os valores de pH de 5 a 8.

O ajuste do pH inicial da solução de diclofenaco sódico mostrou que, em pH 2, o composto precipita na solução. Assim, não foi possível estimar a sua remoção pelo processo de adsorção nessa condição. A literatura reporta que a solubilidade desse fármaco diminui com a diminuição do pH para valores inferiores ao seu pK_a (entre 4,03 e 4,21) (JODEH *et al.*, 2014; LAROUS; MENIAI, 2016; SOTELO *et al.*, 2014).

A remoção do anti-inflamatório em valores de pH entre 4 e 10 revelou que a alteração do pH do meio não teve influência significativa sobre o percentual de remoção, tendo sido obtidas médias entre 13 e 22%. Essa observação é corroborada pela análise estatística, conforme é apresentado no Apêndice A.

Na Figura 4.3 é observado que, apesar de não haver diferença estatisticamente significativa entre os percentuais de remoção, há uma tendência de diminuição da remoção em pH 10. O valor-p do teste estatístico ($p = 0,08$) revela que o mesmo se encontra muito próximo do nível de significância considerado, de 0,05. Logo, é possível que a remoção em pH 10 seja um percentual diferente e inferior aos demais.

A redução do percentual de remoção do diclofenaco sódico com o aumento do pH da solução é uma observação também relatada por outros autores, como na adsorção em carvão ativado preparado com resíduo agrícola (BACCAR *et al.*, 2012) e também em goethita (ZHAO; LIU; QIN, 2017) e carvão ativado oxidado (BHADRA; SEO; JHUNG, 2016).

De acordo com a natureza anfótera do carvão ativado, sua superfície está neutra quando o pH do meio está próximo ao seu ponto de carga zero (pH_{PCZ}) que, para o carvão este estudo, é de 6,7. Acima deste valor, a superfície torna-se negativa e, para valores superiores ao pH_{PCZ} , positivamente carregada. Por sua vez, o

diclofenaco sódico apresenta-se na sua forma neutra quando o pH do meio está abaixo do seu pK_a , que é em torno de 4 a 4,2, e adquire carga negativa quando o pH está acima do seu valor de pK_a devido à dissociação das moléculas em ânions carboxilados. Logo, a adsorção no carvão ativado em pHs 4 e 6 garantiria que a superfície do carvão positiva ($pH < pH_{PCZ} = 6,7$) e a forma aniônica do anti-inflamatório ($pH > pK_a \approx 4$) sofressem uma atração eletrostática. No entanto, tal interação não foi observada em termos de aumento sobre o percentual de remoção. Dessa forma, a queda no percentual de remoção do DCF em pH 10 decorre em função da repulsão existente entre a superfície negativa do carvão ($pH > pH_{PCZ}$), e a forma negativa da molécula

Já no caso do paracetamol, os percentuais de remoção obtidos foram de 50 a 56%. Foi verificado que a adsorção conduzida em diferentes condições de pH também não apresentou diferença significativa, conforme teste estatístico realizado (Apêndice B). Esta conclusão foi a mesma encontrada por Villaescusa *et al.* (2011), onde foi estudada a adsorção desse analgésico em dois de três diferentes adsorventes de biomassa, haste de uva e cortiça, entre os valores de pH de 1 a 10.

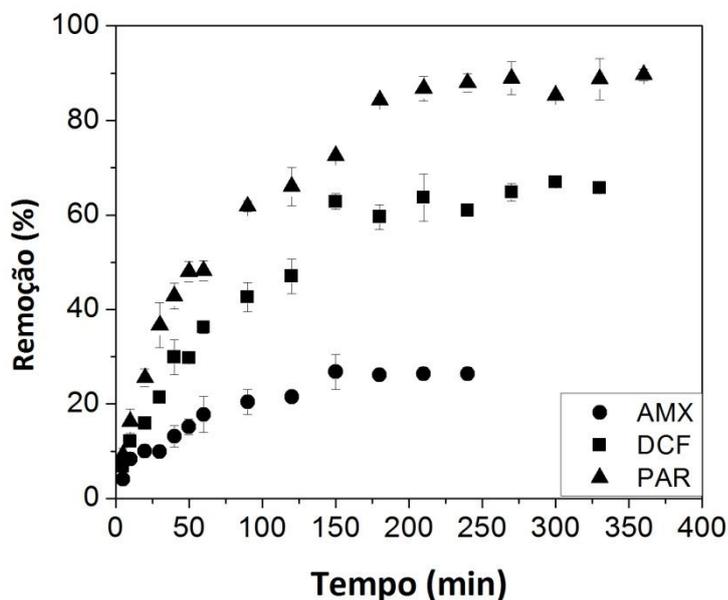
Com estes resultados, foi adotada para a continuidade dos estudos de adsorção, tanto em batelada quanto em leito fixo, a condição de pH natural dos fármacos em solução aquosa. O pH de uma solução 20 mg L^{-1} de amoxicilina é de 5,5, e de 5,8 para uma solução de diclofenaco sódico e paracetamol de mesma concentração.

4.4.2 Efeito do tempo de contato

Para determinar a influência do tempo de contato na adsorção em carvão ativado, o percentual de remoção foi calculado para cada instante de tempo. A Figura 4.4 apresenta os resultados destes ensaios para os três fármacos estudados.

É possível observar que todos os três poluentes atingiram o equilíbrio de adsorção na superfície do carvão depois de decorrido determinado tempo. O equilíbrio é atingido no instante onde não há mais transferência de massa ocorrendo entre a fase fluida e a fase adsorvida no sólido. Nas condições estudadas, a amoxicilina atingiu um percentual de remoção no equilíbrio de 27% e uma capacidade máxima de adsorção de $0,55 \text{ mg g}^{-1}$.

Figura 4.4 – Influência do tempo de contato na adsorção em batelada da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol em carvão ativado ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).



Pelo comportamento do percentual de remoção com o tempo, é observado que o mesmo estabiliza a partir de 150 min de contato entre o adsorvato e o adsorvente. Um teste estatístico foi realizado entre os pontos experimentais de 150 a 240 min, conforme apresentado no Apêndice A. É possível afirmar que após 150 min não há diferença significativa no percentual de remoção da amoxicilina.

O equilíbrio de adsorção está diretamente relacionado tanto à natureza e características do adsorvente, assim como das condições experimentais. Mesmo utilizando carvões ativados semelhantes, peculiaridades como a área superficial, a porosidade e o tamanho de partícula tem influência significativa no estabelecimento do equilíbrio, como o tempo e a capacidade máxima de adsorção obtida.

Moussavi *et al.* (2013) estudaram o efeito do tempo de adsorção de uma solução 50 mg L^{-1} de amoxicilina em carvão ativado comercial e obtiveram 95% de remoção em 100 min de contato. Em comparação, utilizando um carvão ativado modificado com NH_4Cl atingida uma remoção de 100% em 50 min utilizando $0,8 \text{ g L}^{-1}$ de adsorvente em solução. No caso deste estudo, onde foi atingida uma remoção de 27% após 150 min de contato utilizando 10 g L^{-1} de carvão em solução, as diferenças entre as áreas superficiais dos carvões ativados pode ser um fator importante para explicar os percentuais de remoção obtidos. Enquanto no estudo de Moussavi *et al.* (2013) as áreas superficiais eram de $1024 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o carvão comercial e 1029 m^2

g^{-1} para o carvão modificado, o carvão ativado utilizando neste trabalho apresenta área superficial de cerca de $463 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Além disso, o volume de mesoporos também era maior: $0,572$ e $0,633 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para o carvão ativado e carvão modificado com NH_4Cl , respectivamente; e de apenas $0,07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para o carvão comercial que foi utilizado nos experimentos.

Já Pouretedal e Sadegh (2014) obtiveram cerca de 60% de remoção da amoxicilina a 20 mg L^{-1} em carvão ativado preparado com biomassa para um tempo de equilíbrio de 8 h. O carvão ativado do presente estudo apresenta um tamanho médio de partícula entre 2,00 e 2,38 mm. Logo, por apresentar uma granulometria muito maior que no caso de Pouretedal e Sadegh (2014) onde o carvão ativado possuía granulometria entre 10 a 58 nm, é esperado que a capacidade de adsorção seja menor em função da diminuição da área superficial, conforme reportado por Kannan e Sundaram (2001).

Para o diclofenaco sódico, a máxima remoção atingida foi em torno de 65%, correspondente a uma capacidade de adsorção de $1,2 \text{ mg g}^{-1}$. O teste estatístico realizado entre os pontos de 150 e 330 min indicaram que o percentual de remoção não apresentou diferença significativa dentro deste intervalo de tempo, o que pode ser visualizado no gráfico da Figura 4.4. Logo, para o ensaio de concentração de adsorvente foi adotado o tempo superior, de 180 min.

Bhadra, Seo e Jhung (2016) observaram o estabelecimento do equilíbrio de adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado comercial após um período de 6 h, com uma solução de 100 mg L^{-1} e utilizando $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de concentração de sólido. O percentual de remoção nesse caso foi de apenas 12% e capacidade de adsorção de 60 mg g^{-1} . Torrellas *et al.* (2015) investigaram a adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado preparado a partir do caroço do pêssego e obtiveram como máxima remoção cerca de 48% relativa a uma capacidade de 20 mg g^{-1} , após um período de 2 h. Apesar do presente trabalho apresentar um percentual de remoção superior na comparação com os outros citados, há diferenças significativas entre as quantidades máximas de adsorção. Um dos fatores de grande influência, além das condições experimentais, diz respeito às diferenças entre as áreas superficiais dos carvões, que nos estudos eram de 1016 e $1216 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, enquanto que o carvão comercial deste trabalho é aproximadamente $463 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Larous e Meniai (2016) estudaram a adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado preparado com caroço de azeitona. Para uma solução de 20 mg L⁻¹ e concentração de adsorvente de 5 g L⁻¹, o equilíbrio foi atingido após 30 minutos e atingiu uma remoção de 75% e capacidade de 3 mg g⁻¹. Como o diâmetro médio das partículas do sólido adsorvente era de 0,315 mm, pode-se afirmar que a diferença entre as capacidades de adsorção, quando comparado a este estudo, pode ser atribuída à diferença do tamanho das partículas, que no caso do presente estudo era de 2,00 a 2,38 mm.

Já o equilíbrio de adsorção do paracetamol foi atingido após cerca de 180 min. A partir deste instante, o percentual de remoção do fármaco não apresentou diferença significativa, conforme teste estatístico apresentado no Apêndice A. Para a continuidade dos ensaios de concentração de sólido adsorvente foi utilizado um tempo superior, de 240 min.

O paracetamol foi o fármaco que apresentou o maior percentual de remoção entre os estudados, cerca de 90%, correspondendo a uma capacidade de adsorção de 1,7 mg g⁻¹. Este resultado pode ser atribuído ao fato de que, entre os três fármacos testados, o paracetamol é a menor molécula, com 8,29 Å de diâmetro, conforme apresentado pela Tabela 3.2 (item 2.2.1). Quanto menor a molécula, maior facilidade ela tem em penetrar no adsorvente e ter acesso a um maior número de sítios ativos localizados na superfície interna do sólido. No caso, o carvão ativado utilizado apresenta tamanho médio de poro, de 32,2 Å (Tabela 4.2), e todas as moléculas são capazes de acessar os poros do carvão ativado.

A adsorção do paracetamol em biomassa estudada por Villaescusa *et al.* (2011) atingiu o equilíbrio de adsorção após longos períodos de tempo, cerca de 2 dias (2880 min). Os três adsorventes utilizados demonstraram capacidade máxima de adsorção de 0,77 mg g⁻¹ para a casca de yohimbe, 0,99 mg g⁻¹ para a cortiça e 1,74 mg g⁻¹ para a haste de uva, similar ao valor encontrado neste estudo, de 1,7 mg g⁻¹. Com este último adsorvente, a remoção variou entre 30 e 40 %, percentual inferior ao encontrado neste trabalho, utilizando uma concentração de adsorvente menor de aproximadamente 6,6 g L⁻¹.

Ferreira *et al.* (2015) em sua investigação da adsorção de paracetamol em carvão ativado preparado a partir do mesocarpo do coco de dendê obtiveram uma capacidade de adsorção de cerca de 60 mg g⁻¹. O adsorvente utilizado possuía uma

granulometria de 70 a 100 mesh, correspondendo a um tamanho médio de partícula de 0,180 mm. A maior área disponível por grama de carvão ($672 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) refletiu também em uma capacidade de adsorção maior que a obtida com carvão ativado comercial utilizado no presente estudo ($463 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Da mesma forma, Draman, Batra'azman e Mohd (2015) relataram uma remoção de 95% de paracetamol por adsorção em carvão ativado em pó e de 65% utilizando celulose desidratada após 240 min para uma concentração inicial de 100 mg L^{-1} de paracetamol e 1 g L^{-1} de sólido em suspensão. O sólido na forma de pó apresenta uma maior área superficial disponível a adsorção e as capacidade de adsorção obtidas neste caso foram entre 65 e 95 mg g^{-1} .

4.4.3 Cinética de adsorção

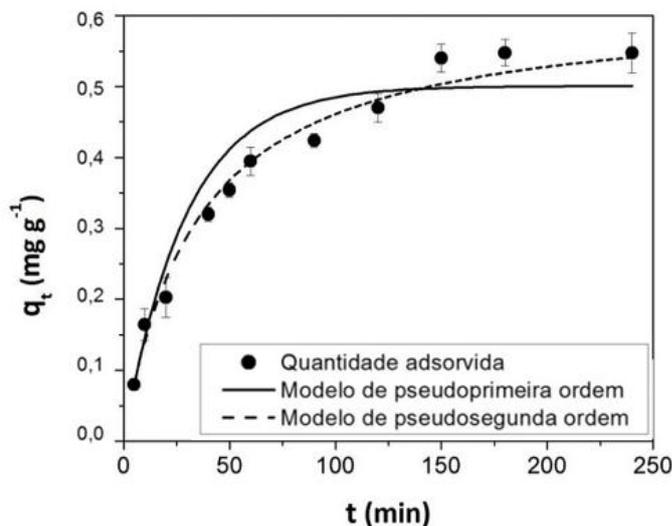
O estudo da cinética de adsorção pode fornecer informações importantes com relação ao mecanismo principal que rege a transferência de massa no processo. Dentro deste contexto, vários modelos cinéticos têm sido reportados pela literatura.

Neste trabalho, três entre os principais foram selecionados para ajuste aos dados experimentais: a cinética de pseudoprimeira ordem (equação 2), pseudosegunda ordem (equação 3) e o modelo de difusão intrapartícula (equação 4). A seguir, é feita a discussão dos resultados da cinética de adsorção para cada fármaco.

Amoxicilina

A Figura 4.5 apresenta os dados das quantidades adsorvidas de amoxicilina no carvão ativado granulado em função do tempo de contato e os ajustes aos modelos cinéticos de pseudoprimeira (PPO) e pseudosegunda (PSO) ordem através de ajuste não linear.

Figura 4.5 – Quantidade adsorvida pelo tempo na adsorção da amoxicilina em carvão ativado e ajuste dos modelos cinéticos de PPO e PSO aos dados experimentais ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).



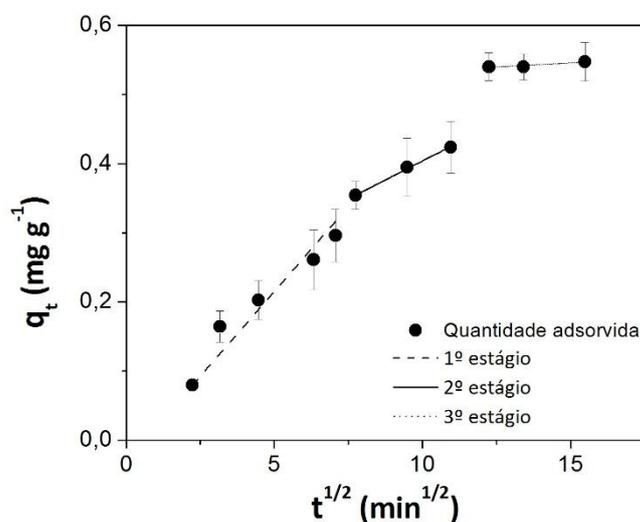
É possível observar na Figura 4.5 que o modelo de pseudosegunda ordem representou melhor o comportamento da curva da quantidade adsorvida, quando comparado ao modelo de pseudoprima ordem. Resultados semelhantes foram reportados na literatura por outros autores na adsorção da amoxicilina em carvão ativado (PUTRA *et al.*, 2009), carvão ativado preparado com biomassa (CHAYID; AHMED, 2015; PEZOTI *et al.*, 2016; POURETEDAL; SADEGH, 2014), carvão ativado com superfície modificada (MOUSSAVI *et al.*, 2013) e bentonita (PUTRA *et al.*, 2009).

Já o modelo de difusão intrapartícula (DIP) é muito utilizado para fazer a predição da etapa limitante do processo de adsorção, que pode ser tanto a difusão na superfície quanto nos poros do adsorvente (CHAYID; AHMED, 2015). O ajuste ao modelo de DIP encontra-se na Figura 4.6.

Segundo Lladó *et al.* (2015), o modelo de difusão intrapartícula possibilita a visualização do número de estágios que ocorrem na adsorção de um determinado componente. Pelo gráfico, verifica-se a existência de três estágios no processo de adsorção para a amoxicilina.

A primeira porção linear mais nítida no gráfico corresponde à adsorção imediata que ocorre na superfície externa do sólido. Verifica-se que a inclinação da reta de ajuste linear deste estágio é muito acentuada, o que revela que a maior parte da adsorção ocorre na superfície externa do sólido adsorvente.

Figura 4.6 – Ajuste do modelo cinético de DIP aos dados experimentais da quantidade adsorvida pelo tempo na adsorção da amoxicilina em carvão ativado ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).



O segundo estágio corresponde à difusão intrapartícula que, no caso da amoxicilina, corresponde ao intervalo de tempo entre 60 e 120 min. A existência do terceiro estágio remete à fase do equilíbrio final, em que a difusão intrapartícula começa a desacelerar devido às concentrações extremamente baixas residuais da solução.

Para afirmar que a taxa que controla a adsorção é a difusão intrapartícula, o gráfico de q_t por $t^{1/2}$ deve ser linear e passar pela origem (CHAYID; AHMED, 2015). É possível observar na Figura 4.6 que isto não ocorre necessariamente no caso da adsorção da amoxicilina em carvão ativado. Apesar da difusão intrapartícula desempenhar um papel importante na adsorção desse fármaco, ela não é o único estágio que controla o processo, como reportado também por Ahmadpour e Do (1997) e Pouretedal e Sadegh (2014).

A Tabela 4.5 apresenta os parâmetros que foram calculados nos ajustes dos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, além do modelo de difusão intrapartícula para a cinética de adsorção da amoxicilina em carvão ativado comercial. Nela, verifica-se que, entre os três modelos avaliados, o modelo de pseudosegunda ordem foi o que apresentou maior coeficiente de determinação (R^2), de aproximadamente 0,99.

Tabela 4.5 – Parâmetros dos ajustes dos modelos de PPO, PSO e DIP aos dados experimentais da cinética de adsorção da amoxicilina em carvão ativado.

Pseudoprimeira ordem		
q_e	mg g ⁻¹	0,5009 ± 0,0272
k_1	min ⁻¹	0,0345 ± 0,0021
R^2		0,9659
Pseudosegunda ordem		
q_e	mg g ⁻¹	0,6177 ± 0,0639
k_2	g mg ⁻¹ min ⁻¹	0,0477 ± 0,0014
R^2		0,9872
Difusão intrapartícula		
k_{in}	mg L ^{-1/2} min ^{-1/2}	0,0367 ± 0,0024
C	mg g ⁻¹	0,0368 ± 0,0224
R^2		0,9590

O valor da constante cinética k_2 para a amoxicilina foi de 0,0477 g mg⁻¹ min⁻¹, sendo próximo a outros valores desse parâmetro calculados em outros estudos, como na adsorção da amoxicilina em carvão ativado modificado com NH₄Cl, de 0,122 a 0,001 g mg⁻¹ min⁻¹ para concentrações entre 10 e 100 mg L⁻¹ (MOUSSAVI *et al.*, 2013).

Segundo Ferreira *et al.* (2015), quanto menor for o valor da constante cinética, maior é a quantidade de adsorvente necessária para atingir a mesma eficiência de adsorção. Isso significa que o processo estudado é mais eficiente que outros sistemas de adsorção de amoxicilina em carvão ativado reportados pela literatura.

Na comparação da quantidade adsorvida obtida experimentalmente, de 0,55 mg g⁻¹, com as quantidades preditas pelas equações, o modelo de PPO apresentou erro de 9%, enquanto que o modelo de PSO apresentou um erro de 12%. Embora o modelo de PPO tenha apresentado menor erro entre q_e e q_t experimental, o modelo de pseudosegunda ordem foi o que apresentou o maior coeficiente de determinação (R^2), aproximadamente 0,99, além de ser o modelo mais apropriado reportado pela literatura.

Moussavi *et al.* (2013) avaliaram o ajuste dos modelos de PPO, PSO e DIP na adsorção da amoxicilina em carvão ativado comercial e modificado com NH₄Cl. Entre as concentrações estudadas de 10 a 100 mg L⁻¹ do antibiótico, o modelo de PSO apresentou o maior R^2 para os dois carvões testados. Chayid e Ahmed (2015) chegaram à mesma conclusão na comparação dos mesmos modelos cinéticos na

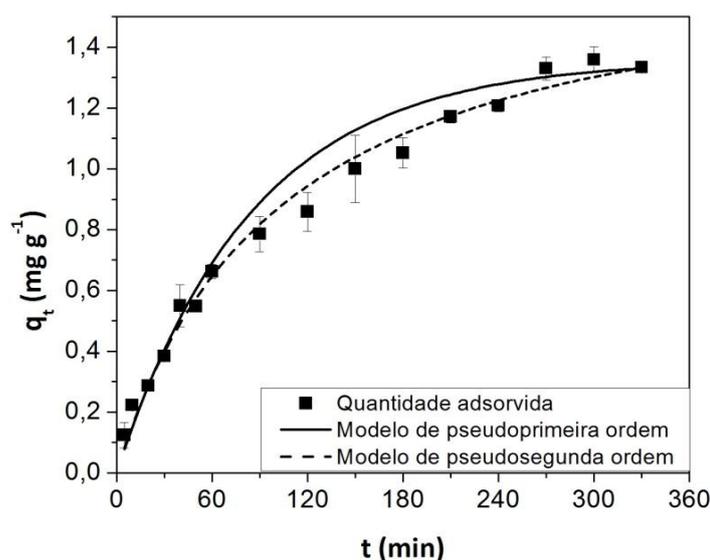
adsorção da amoxicilina em carvão ativado preparado a partir de biomassa, utilizando concentrações entre 50 e 450 mg L⁻¹.

O modelo de pseudosegunda ordem assume que a concentração de adsorvato seja constante em relação do tempo e que o número de sítios ativos depende da quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011). Segundo Ho e McKay (1998), muitos estudos reportaram melhor ajuste ao modelo de PSO pela consideração de que a etapa controladora do processo seja a quimissorção. A adsorção rápida de antibióticos reportada pela literatura em carvão ativado sugere a ocorrência de adsorção química (POURETEDAL; SADEGH, 2014).

Diclofenaco sódico

A Figura 4.7 apresenta os dados experimentais das quantidades adsorvidas de diclofenaco sódico no carvão ativado em função do tempo de contato, além dos ajustes não lineares dos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem.

Figura 4.7 – Quantidade adsorvida pelo tempo na adsorção do diclofenaco em carvão ativado e ajuste aos modelos cinéticos de PPO e PSO aos dados experimentais ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).



Pelo gráfico da Figura 4.7, tanto o modelo de PPO quanto o PSO parecem reproduzir de forma satisfatória os dados experimentais. Logo, de forma a melhor comparar os ajustes realizados, a Tabela 4.6 apresenta os parâmetros e os

coeficientes de determinação (R^2) dos modelos de PPO e PSO, além do modelo de DIP.

Tabela 4.6 – Parâmetros dos ajustes dos modelos de PPO, PSO e DIP aos dados experimentais da cinética de adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado.

Pseudoprimeira ordem		
q_t	mg g ⁻¹	1,3580 ± 0,0101
k_1	min ⁻¹	0,0110 ± 0,0001
R^2		0,9989
Pseudosegunda ordem		
q_t	mg g ⁻¹	1,7442 ± 0,00329
k_2	g mg ⁻¹ min ⁻¹	0,0056 ± 0,0003
R^2		0,9996
Difusão intrapartícula		
k_{in}	mg L ^{-1/2} min ^{-1/2}	0,0768 ± 0,0007
C	mg g ⁻¹	-0,056 ± 0,0037
R^2		0,9988

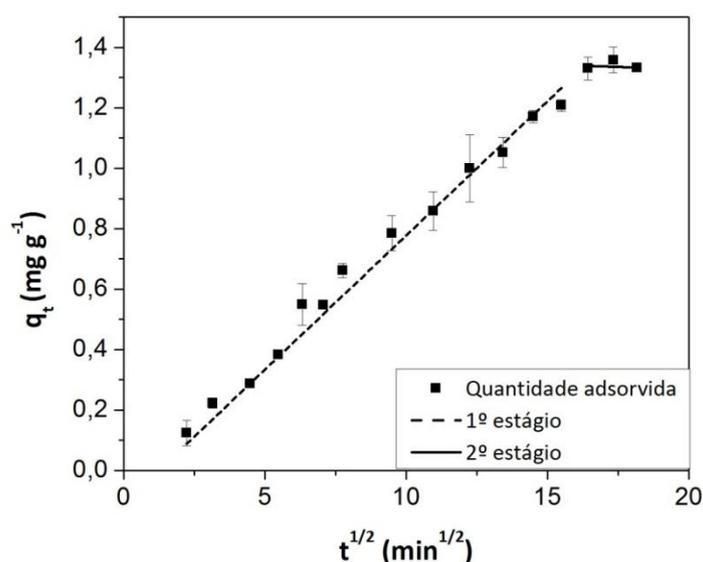
Pode-se observar que o valor de R^2 entre os três modelos é muito similar. O modelo de PPO foi, entre os três, o que fez a melhor predição da quantidade de diclofenaco sódico adsorvida no equilíbrio que, experimentalmente, foi de 1,3 mg g⁻¹ (erro de 4,5%). No entanto, o modelo de PSO foi o que reproduziu melhor o comportamento da curva da quantidade adsorvida pelo tempo na Figura 4.7, além de apresentar um valor maior de R^2 .

Baccar *et al.* (2012) investigaram a cinética de adsorção do diclofenaco em carvão ativado preparado com resíduos agroindustriais. Comparando os modelos de PPO e PSO concluíram que a equação de pseudosegunda ordem foi a que melhor descreveu o processo tanto para o diclofenaco, quanto para outros anti-inflamatórios estudados.

Da mesma forma, a adsorção do DCF em xerogéis de carbono avaliada por Álvarez *et al.* (2015) também seguiu o comportamento do modelo de PSO em detrimento do modelo de PPO. Larous e Meniai (2016) e Zhang *et al.* (2016) também citam que a cinética de adsorção do diclofenaco é melhor representada pela equação de PSO, sugerindo que a etapa controladora da taxa de adsorção corresponda a quimissorção.

A cinética de adsorção do diclofenaco sódico também pode ser avaliada pelo ajuste ao modelo de difusão intrapartícula, apresentado pela Figura 4.8. Diferentemente da amoxicilina, o diclofenaco sódico apresentou apenas dois estágios de adsorção bem definidos no gráfico do modelo de DIP. O primeiro estágio, conforme mencionado anteriormente, corresponde à adsorção imediata que ocorre do adsorvato na superfície externa do sólido adsorvente. Já o segundo estágio, neste caso, correspondeu à fase de equilíbrio final. Na adsorção da amoxicilina, o segundo estágio observado correspondeu à etapa de difusão intrapartícula, etapa que não foi visualizada no caso do diclofenaco sódico.

Figura 4.8 – Ajuste do modelo cinético de DIP aos dados experimentais de quantidade adsorvida pelo tempo na adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).



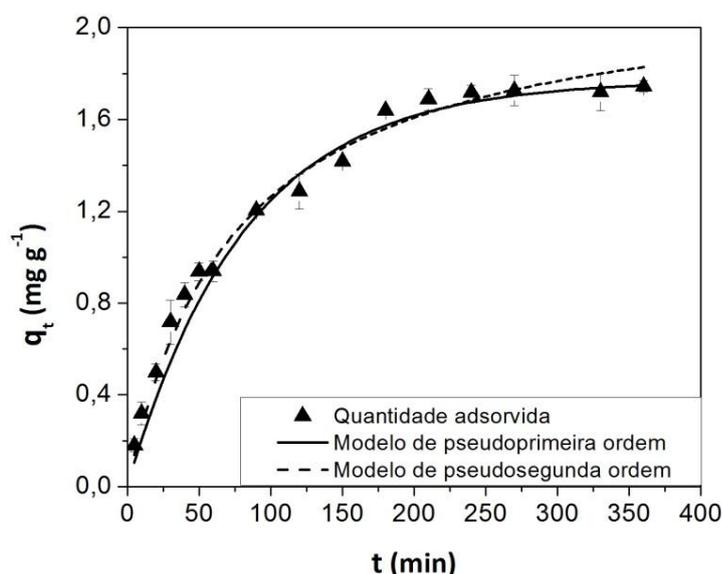
Assim como no trabalho de Larous e Meniai (2016), o comportamento dos dados experimentais da adsorção do diclofenaco em carvão ativado preparado com caroço de azeitona no gráfico de q_t por $t^{1/2}$ apresentou múltiplas linearidades, sendo verificado mais de um estágio no processo de adsorção. O fato da reta de ajuste não passar pela origem corrobora a justificativa de que tanto a difusão intrapartícula quanto a difusão no filme líquido não são as etapas controladoras do processo.

Paracetamol

O gráfico da quantidade adsorvida de paracetamol em carvão ativado como função do tempo de contato encontra-se na Figura 4.9.

Nela também são apresentados os ajustes não lineares aos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem.

Figura 4.9 – Quantidade adsorvida pelo tempo na adsorção do paracetamol em carvão ativado e ajuste dos modelos cinéticos de PPO e PSO aos dados experimentais ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).

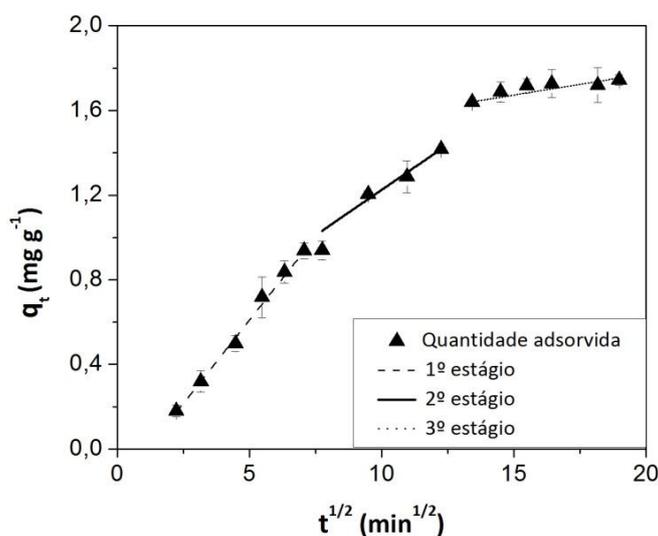


Observa-se na Figura 4.9 que tanto o modelo de PPO quanto o modelo de PSO descrevem satisfatoriamente o comportamento dos dados experimentais da quantidade adsorvida de paracetamol em carvão ativado como função do tempo. Resultados semelhantes foram relatados na adsorção desse analgésico em carvão preparado com resíduo de chá para as temperaturas de 10 e 50 °C (DUTTA *et al.*, 2015), e também em resíduos vegetais (VILLAESCUSA *et al.*, 2011).

A cinética do paracetamol em carvão ativado também foi investigada através do ajuste do modelo de difusão intrapartícula, conforme é apresentada na Figura 4.10.

Pelo gráfico, verifica-se que o paracetamol apresenta três estágios definidos na adsorção em carvão ativado. Conforme mencionado anteriormente, o primeiro estágio corresponde à transferência de massa externa, seguido da difusão intrapartícula e finalmente o estágio de equilíbrio.

Figura 4.10 – Ajuste do modelo cinético de DIP aos dados experimentais de quantidade adsorvida pelo tempo na adsorção do paracetamol em carvão ativado ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).



Lladó *et al.* (2015) identificaram a existência de três estágios na adsorção do paracetamol em carvão preparado a partir de lodo de uma estação de tratamento, enquanto que, utilizando carvão ativado comercial, foram observados quatro estágios. O maior número de estágios exibido por este último adsorvente foi atribuído à existência tanto de mesoporos quanto microporos no material.

A Tabela 4.7 apresenta os valores dos parâmetros e os coeficientes de determinação obtidos dos modelos de pseudoprimeira e pseudo segunda ordem, assim como o modelo de difusão intrapartícula para a cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado comercial.

Pela análise dos coeficientes de regressão dos três modelos na Tabela 4.7, observa-se que o modelo de difusão intrapartícula é o que apresenta menor valor de R^2 , de 0,90. Conforme relatado anteriormente, para que o modelo de difusão intrapartícula seja adequado para descrever determinado processo sua equação deve ser uma reta que passa pela origem (CHAYID; AHMED, 2015). No caso, o valor do parâmetro C embora seja pequeno, é da mesma ordem de grandeza do outro parâmetro calculado k_{in} , sendo diferente de zero dentro do grau de incerteza, de 0,1250 a 0,1652.

Tabela 4.7 – Parâmetros dos ajustes dos modelos de PPO, PSO e DIP aos dados experimentais da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado.

Pseudoprimeira ordem		
q_t	mg g ⁻¹	1,7695 ± 0,0654
k_1	min ⁻¹	0,0122 ± 0,0014
R^2		0,9602
Pseudosegunda ordem		
q_t	mg g ⁻¹	2,2067 ± 0,4532
k_2	g mg ⁻¹ min ⁻¹	0,0068 ± 0,0003
R^2		0,9674
Difusão intrapartícula		
k_{in}	mg L ^{-1/2} min ^{-1/2}	0,1047 ± 0,0016
C	mg g ⁻¹	0,1451 ± 0,0201
R^2		0,9036

O valor da constante k_2 do modelo de PSO é proporcional à velocidade de adsorção sobre os materiais. A análise do valor obtido experimentalmente de 0,0068 g mg⁻¹ min⁻¹ em comparação à valores obtidos por outros estudos, como na adsorção em carvão ativado preparado com biomassa, de 0,0018 g mg⁻¹ min⁻¹ (FERREIRA *et al.*, 2015) e de 0,052 g mg⁻¹ min⁻¹ (DUTTA *et al.*, 2015), verifica-se que a constante cinética obtida no presente estudo apresenta uma ordem de grandeza coerente à encontrada na literatura.

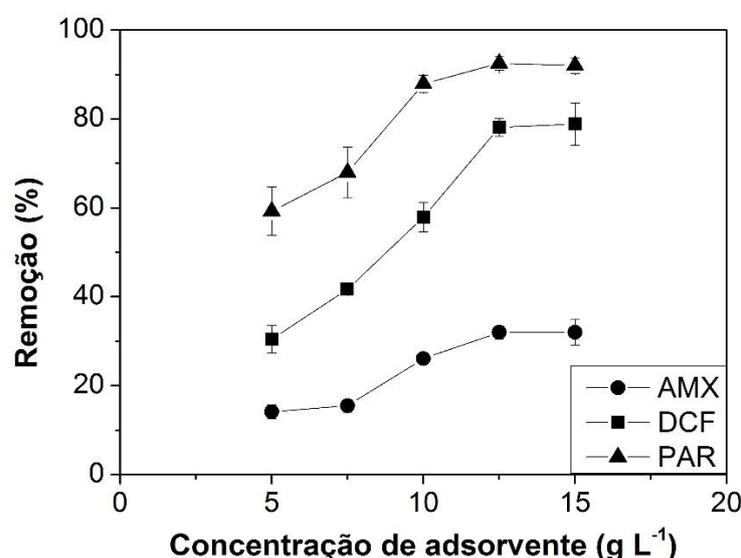
Os modelos de PPO e PSO apresentam valores de R^2 muito próximos, assim como observado na análise gráfica. Na comparação entre os valores de quantidade adsorvida calculadas pelos modelos e a quantidade obtida experimentalmente, de 1,7 mg g⁻¹, nota-se que o modelo de PPO exibe menor erro na predição, de 4%, frente a um erro de quase 30% do modelo de PSO. No entanto, relatos da literatura ainda afirmam que o modelo de pseudosegunda ordem seja o mais adequado para descrever a cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado (FERREIRA *et al.*, 2015; LLADÓ *et al.*, 2015).

Em uma revisão feita por Plazinski, Rudzinski e Plazinska (2009), os autores concluíram que tanto o modelo de pseudoprimeira quanto o modelo de pseudosegunda ordem não correspondem a apenas um modelo de cinética, pois ambos são formulações matemáticas capazes de simular adequadamente o comportamento de processos físicos e cinéticos.

4.4.4 Efeito da concentração de sólido adsorvente

O efeito da concentração de adsorvente na adsorção da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol foram investigados através da variação da quantidade de carvão presente em solução. A Figura 4.11 apresenta os resultados obtidos.

Figura 4.11 – Remoção de amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol por adsorção como função da concentração de carvão ativado ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ e pH natural; AMX e DCF: $t = 180 \text{ min}$; PAR: $t = 240 \text{ min}$).



Em todos os três casos, a remoção de cada fármaco aumentou com o aumento da concentração de carvão na solução. A correlação positiva entre a concentração de adsorvente e a remoção dos poluentes pode ser relacionada a um aumento na área superficial e disponibilidade de sítios ativos para que a adsorção ocorra (OLADIPO; GAZI, 2015; POURETEDAL; SADEGH, 2014).

Quando a concentração de adsorvente na solução aumenta, mantendo-se constante a quantidade de adsorvato, a proporção de sítios ativos para cada molécula aumenta, o que facilita a adsorção pela disponibilidade de superfície. No entanto, após certa quantidade de sólido, um limite físico é atingido, onde a concentração de adsorvente na solução passa a não ter mais influência sobre o percentual de remoção. Apesar dos sítios não estarem saturados, a quantidade dos mesmos continua aumentando para uma mesma quantidade de adsorvato sem que haja, de fato,

ocupação dos mesmos (ALJEBOREE; ALSHIRIFI; ALKAIM, 2014; EL-NAAS; AL-ZUHAIR; ALHAIJA, 2010).

No caso, o percentual de amoxicilina aumentou continuamente até o ponto de máxima remoção, correspondente a 32%. Pela Figura 4.11, observa-se que as concentrações de 10, 12,5 e 15 g L⁻¹ exibiram resultados muito próximos. Logo, uma análise estatística entre esses valores foi realizada, confirmando que o conjunto de dados analisados apresentou resultados estatisticamente semelhantes. Portanto, para a continuidade dos estudos e a realização do estudo de isotermas, foi adotada a concentração de 10 g L⁻¹.

A remoção do diclofenaco sódico com o aumento da concentração de carvão entre os valores de 5 a 12,5 g L⁻¹ aumenta consideravelmente e, após este último valor, atinge a máxima remoção de aproximadamente 80%. Um teste estatístico realizado entre os valores de 12,5, 15 e 20 g L⁻¹, apresentado no Apêndice A, demonstrou que o percentual de remoção obtido com essas concentrações não apresenta diferença significativa. Dessa forma, foi utilizada a concentração de 12,5 g L⁻¹ de carvão em solução nos estudos realizados posteriormente.

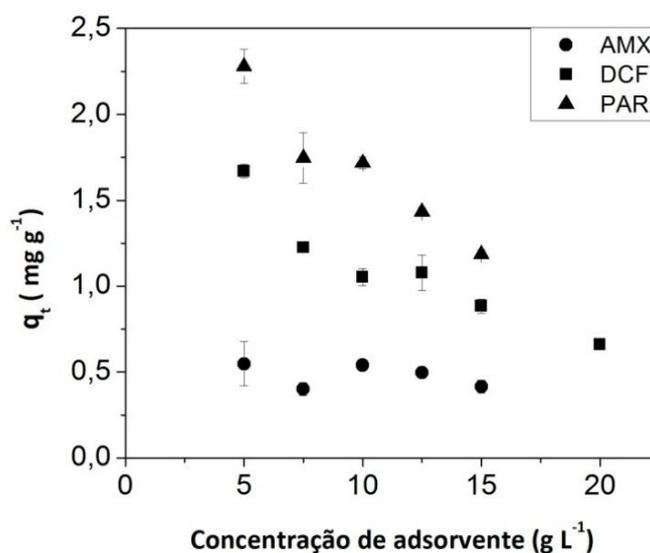
Já no caso do paracetamol, a remoção aumentou de forma expressiva entre os pontos de 5 a 10 g L⁻¹. Após esse valor o percentual pareceu estabilizar, atingindo uma máxima remoção de 92%. Através de um teste estatístico realizado entre 10 e 15 g L⁻¹ verificou-se que não há diferença significativa entre os percentuais de remoção obtidos com essas concentrações. Na continuidade dos ensaios com o paracetamol, portanto, foi utilizada a concentração de 10 g L⁻¹ de carvão.

Para avaliar o efeito da concentração de adsorvente sobre a quantidade adsorvida, a Figura 4.12 apresenta os resultados para a amoxicilina, o diclofenaco sódico e o paracetamol.

De forma geral, é observado que a quantidade adsorvida diminuiu quando se aumentou a concentração de carvão na solução para os três fármacos investigados. Essa diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da concentração de adsorvente pode ser explicada pelo fato de que, em concentrações muito elevadas de sólido, pode haver agregação das partículas do adsorvente e aumento na interação entre as mesmas, causando uma queda na eficiência de adsorção pelo excesso de área disponível (SADAF; BHATTI, 2014). Além disso, há também o fato de que a

capacidade de adsorção diminui em função do aumento da quantidade de sítios não utilizados (NAZARI; ABOLGHASEMI; ESMAIELI, 2016).

Figura 4.12 – Quantidade adsorvida de amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol como função da concentração de carvão ativado ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ e pH natural; AMX e PAR: $t = 180 \text{ min}$; PAR: $t = 240 \text{ min}$).



Muitos artigos apresentam o comportamento citado acima para a adsorção de vários poluentes. Pouretedal e Sadegh (2014) também observaram diminuição da capacidade de adsorção da amoxicilina, além de outros antibióticos beta-lactâmicos, com o aumento da concentração de carvão ativado preparado com biomassa na adsorção. Nazari, Abolghasemi e Esmaili (2016) relataram o mesmo resultado na adsorção do antibiótico cefalexina em carvão ativado preparado com casca de noz.

4.4.5 Isotermas de adsorção

O estudo das isotermas de adsorção da amoxicilina, do diclofenaco sódico e do paracetamol em carvão ativado foi realizado através de experimentos onde foi variada a concentração inicial de cada fármaco. A relação da quantidade adsorvida q_e , em mg g^{-1} , e a concentração de equilíbrio C_e , em mg L^{-1} foi investigada em três temperaturas: 25, 35 e 45 °C.

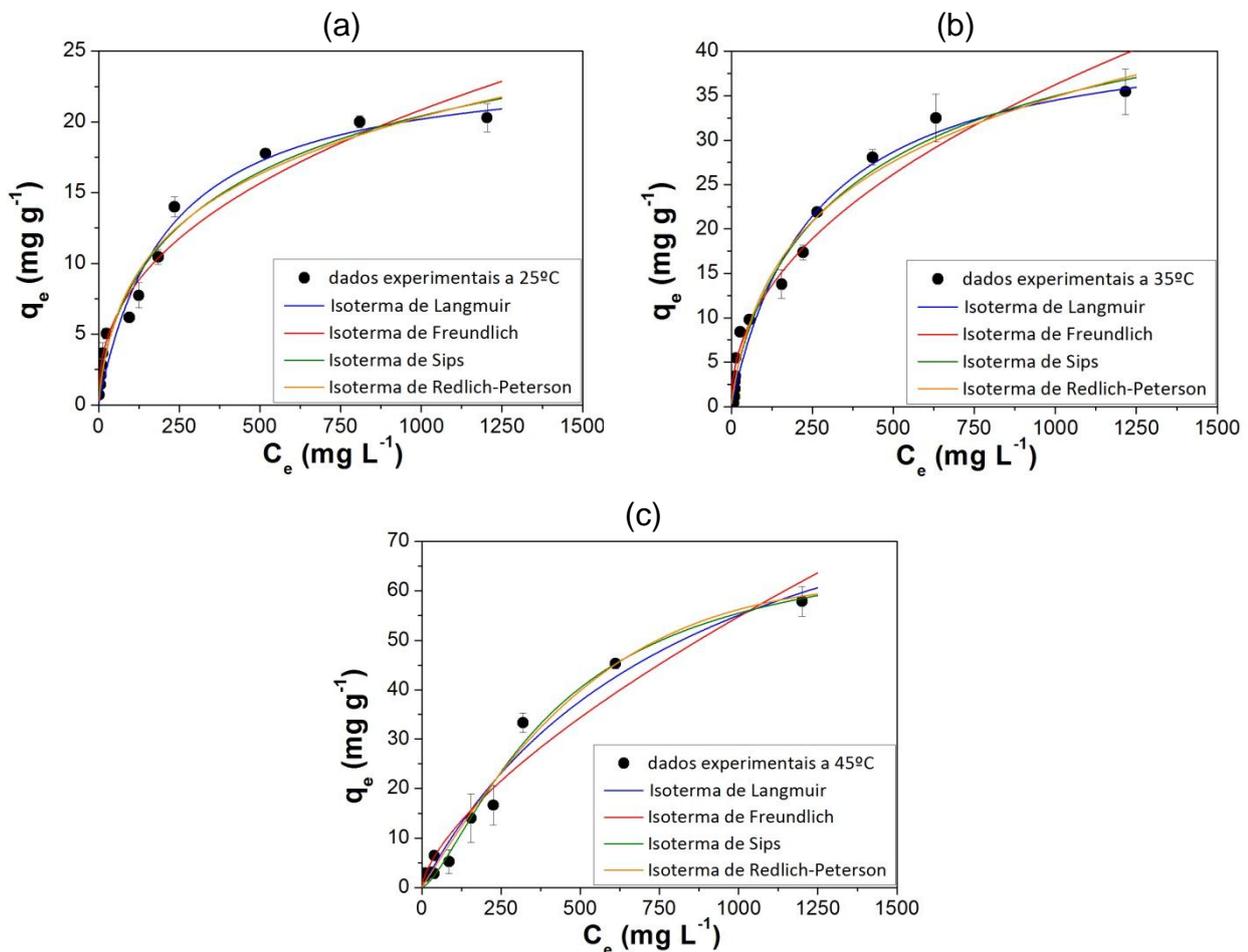
Na sequência, é feita a análise das isotermas de adsorção da amoxicilina, do diclofenaco sódico e do paracetamol em carvão ativado através dos modelos de

Langmuir (equação 5), Freundlich (equação 7), Sips (equação 8) e Redlich-Peterson (equação 9).

Amoxicilina

Os dados experimentais do equilíbrio da adsorção da amoxicilina em carvão ativado nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, bem como os ajustes realizados às isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich Peterson são apresentados na Figura 4.13.

Figura 4.13 – Isotermas de adsorção da amoxicilina em carvão ativado e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para a temperatura de: (a) 25 °C; (b) 35 °C; e (c) 45 °C ($C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$, $t = 24 \text{ h}$ e pH natural).



Comparando os ajustes obtidos das isotermas clássicas de Langmuir e Freundlich na Figura 4.13, o primeiro foi o que reproduziu de forma mais satisfatória o comportamento dos dados experimentais, nas três temperaturas que foram avaliadas.

O ajuste ao modelo de Freundlich apresenta um desvio ainda maior na parte final das curvas. Isso se deve ao fato de que a equação de Freundlich prevê um aumento contínuo da quantidade adsorvida, referente à ocorrência de adsorção em múltiplas camadas de adsorvato na superfície do sólido. Como consequência, não existe um limite da capacidade de adsorção (FREUNDLICH, 1906).

Para melhor compreensão do comportamento do equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas, foram utilizados outros dois modelos muito reportados pela literatura na investigação da adsorção de fármacos. As isotermas de Sips e de Redlich-Peterson são modelos de três parâmetros baseados nas isotermas de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros obtidos com os ajustes às quatro equações, assim como os coeficientes de determinação (R^2) nas três temperaturas avaliadas são apresentados pela Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson das isotermas de adsorção da amoxicilina em carvão ativado nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

Modelo	Parâmetros	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir	$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	24,4	43,3	102,2
	K_L (L mg ⁻¹)	0,0047	0,0039	0,0012
	R^2	0,9614	0,9732	0,9752
Freundlich	K_F ((mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n})	1,198	1,410	0,5238
	n	2,418	2,128	1,486
	R^2	0,9628	0,9575	0,9543
Sips	$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	35,6	53,8	71,5
	K_S (10 ⁻³ L mg ⁻¹) ^{γ}	15,9	8,48	0,193
	γ	0,65	0,78	1,42
	R^2	0,9750	0,9796	0,9817
Redlich-Peterson	K_R (L g ⁻¹)	0,4728	0,2951	0,1016
	a_R (L mg ⁻¹) ^{β}	0,1948	0,0345	1,8 10 ⁻⁵
	β	0,685	0,778	1,547
	R^2	0,9701	0,9776	0,9815

O cálculo do fator R_L da isoterma de Langmuir através da aplicação da equação 6 resulta em um valor de 0,12 para a temperatura de 25 °C, 0,15 para 35 °C e 0,36 para 45 °C. O fato do mesmo ser menor que 1 indica que as isotermas são favoráveis no intervalo de concentração avaliado. Da mesma forma, pela análise do parâmetro empírico $1/n$ da isoterma de Freundlich verifica-se que o mesmo apresenta um valor

de 0,41 para a temperatura de 25 °C, 0,45 para 35 °C e 0,67 a 45 °C, sendo todos valores próximo a 1, indicando que o processo de adsorção é favorável.

Dentre os quatro modelos analisados, os que apresentaram maior coeficiente de determinação (R^2) foram as isotermas de Sips e de Redlich-Peterson para as três temperaturas avaliadas. Por serem modelos de três parâmetros, obtém-se um melhor ajuste matemático dos dados experimentais.

Em seu estudo da adsorção da amoxicilina em carvão ativado preparado a partir de sementes de goiaba, Pezoti *et al.* (2016) afirmaram que a isoterma de Redlich-Peterson foi a equação que melhor descreveu os dados experimentais para temperaturas entre 25 e 55 °C. Já Chayid e Ahmed (2015) verificaram que a isoterma de Sips foi a que melhor se adequou à adsorção desse antibiótico em carvão ativado comercial e em carvão preparado com biomassa para as temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

Em baixas concentrações, a equação de Sips é reduzida à isoterma de Freundlich, enquanto que, em altas concentrações o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada, o que é uma característica da isoterma de Langmuir (FOO; HAMEED, 2010). O parâmetro γ do modelo de Sips caracteriza a heterogeneidade do sistema. Se o valor de γ for igual a 1, a equação se reduz a equação de Langmuir e, indica que a superfície do adsorvente é mais homogênea. Os valores de γ obtidos nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C foram de 0,69, 0,78 e 1,55, respectivamente.

A análise do parâmetro β da equação de Redlich-Peterson demonstra que tanto para 25 °C quanto para 35 °C β é menor que 1, conforme mostra a Tabela 4.8, indicando a validade do modelo e a tendência de aproximação também ao modelo de Langmuir (OLADIPO; GAZI, 2015).

Já para a temperatura de 45 °C, apesar de β ser 1,55 e maior que 1, observa-se na Figura 4.13c que as isotermas de três parâmetros são capazes de melhor descrever o comportamento dos dados experimentais. Tanto Sips quanto Redlich-Peterson apresentar coeficientes de determinação semelhantes e acima de 0,98.

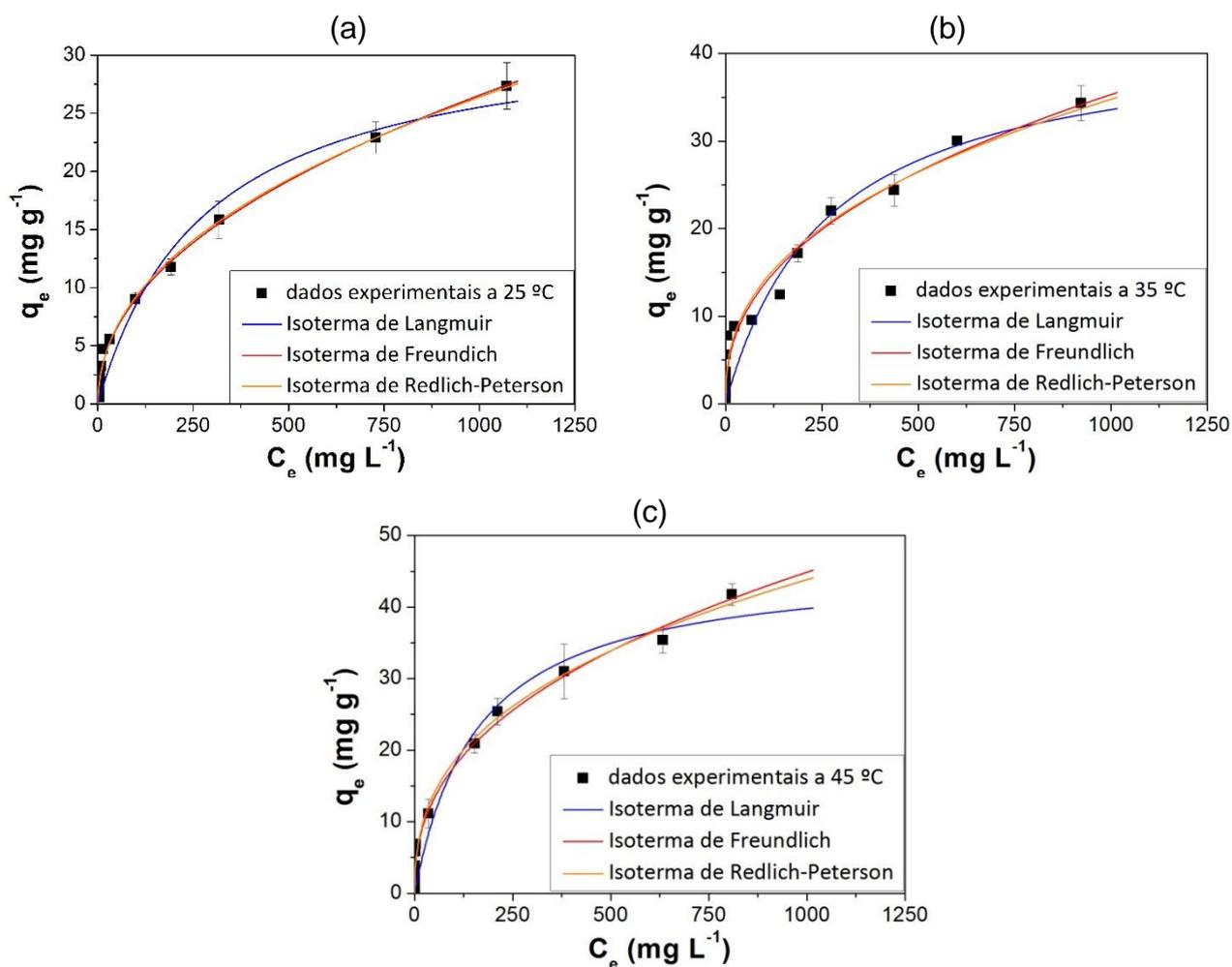
Logo, pode-se afirmar que a equação mais adequada para descrever o comportamento da adsorção da amoxicilina em carvão ativado a 25 °C (Figura 4.13a) e a 35 °C (Figura 4.13b) é a isoterma de Langmuir. A isoterma de Sips é o modelo mais adequado para descrever a adsorção do antibiótico para a temperatura mais

elevada, de 45 °C (Figura 4.13c), uma vez que seu comportamento apresenta uma tendência na porção final da curva de equilíbrio de aproximação ao comportamento de Langmuir (FOO; HAMEED, 2010).

Diclofenaco sódico

O equilíbrio da adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado foi avaliado através da análise das isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich Peterson. Os resultados são apresentados na Figura 4.14.

Figura 4.14 – Isotermas de adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a temperatura de: (a) 25 °C; (b) 35 °C; e (c) 45 °C ($C_{\text{carvão}} = 12,5 \text{ g L}^{-1}$, $t = 24 \text{ h}$ e pH natural).



É possível observar no gráfico que, entre os três ajustes realizados, a isoterma de Langmuir foi a que mais se afastou do comportamento da curva de equilíbrio de

adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado. O modelo de Langmuir prevê que exista uma capacidade máxima para a adsorção, atingindo, em certo ponto, uma estabilidade dessa quantidade. Tal premissa não foi confirmada, uma vez que a quantidade adsorvida continuou aumentando continuamente na porção final das isotermas, para as três temperaturas avaliadas.

Para comparação dos modelos de isotermas, são apresentados na Tabela 4.9 os valores dos parâmetros obtidos com os ajustes das equações e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2).

Tabela 4.9 – Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson das isotermas de adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

Modelo	Parâmetros	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir	$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	32,8	42,4	46,2
	K_L (L mg ⁻¹)	0,0035	0,0038	0,0062
	R^2	0,9616	0,9151	0,9584
Freundlich	K_F ((mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n})	1,044	2,018	2,712
	n	2,135	2,41	2,462
	R^2	0,9949	0,9683	0,9891
Redlich-Peterson	K_R (L g ⁻¹)	1,413	2,017	3,371
	a_R (L mg ⁻¹) ^β	1,029	2,836	1,812
	$β$	0,5743	0,5856	0,6269
	R^2	0,9965	0,9683	0,9902

O fator R_L de Langmuir calculado para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C foi de 0,16, 0,15 e 0,10, respectivamente, indicando que as três isotermas são favoráveis. O parâmetro empírico $1/n$ da isoterma de Freundlich foi de 0,47 para 25 °C, 0,41 para 35 °C e 0,40 para 45 °C. Por serem valores menores que 1, também indica que as isotermas das temperaturas avaliadas são favoráveis no intervalo de concentração avaliado.

Pela análise dos gráficos da Figura 4.14 observa-se que a quantidade adsorvida continua aumentando com o aumento da concentração de equilíbrio. Tal comportamento é característico da isoterma de Freundlich, uma vez que esta prevê que a adsorção não seja restrita a uma monocamada, como é o caso da premissa da isoterma de Langmuir. Além disso, o modelo de Freundlich apresentou maior R^2 em comparação ao modelo de Langmuir, conforme mostra a Tabela 4.9.

De forma geral, o modelo que mais se ajustou aos dados experimentais nas três temperaturas investigadas foi a isoterma de Redlich-Peterson. Por ser uma equação de três parâmetros, o ajuste matemático obtido através dela é melhor. O modelo de Redlich-Peterson é uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich, resultando em um mecanismo híbrido para a adsorção. Quando o expoente β é igual a 1, a equação segue o comportamento previsto por Langmuir. Já quando β é igual a 0, a equação se reduz à lei de Henry e se aproxima da isoterma de Freundlich (ROSALES *et al.*, 2016; SENTHILKUMAR *et al.*, 2010). Observa-se que o parâmetro β estimado variou entre 0,57 e 0,63 para as três temperaturas avaliadas.

Dessa forma, pode-se afirmar que tanto Freundlich quanto Redlich Peterson foram os modelos que melhor descreveram a adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado comercial. No entanto, como muitos estudos relataram na literatura, a adsorção desse anti-inflamatório em carvão ativado e também em outros adsorventes pode ser melhor explicada através da equação de Freundlich (ÁLVAREZ *et al.*, 2015; JODEH *et al.*, 2014; SOTELO *et al.*, 2012).

Pode-se concluir, então, que a predição feita pelo modelo de Freundlich é satisfatória, apesar do fato de ser um modelo de apenas dois parâmetros. Rakić *et al.* (2014) chegaram à conclusão semelhante na investigação do equilíbrio de adsorção do diclofenaco sódico em dois tipos de carvão ativado comercial. Os autores concluíram que o modelo de Freundlich foi o que melhor representou o comportamento dos dados experimentais das isotermas a 30 °C.

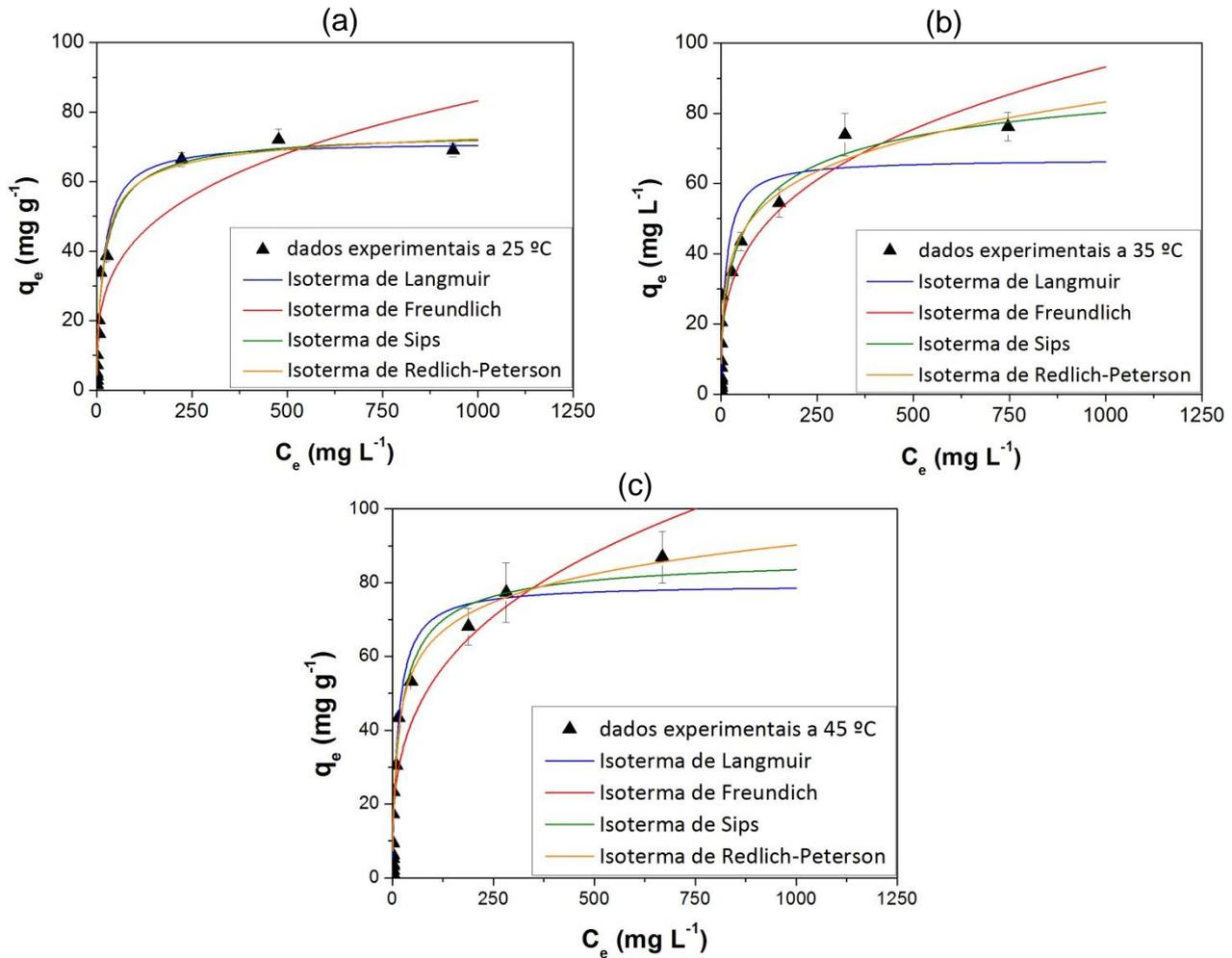
Paracetamol

As isotermas de adsorção do paracetamol em carvão ativado granulado a 25, 35 e 45 °C e os ajustes aos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson são apresentados pela Figura 4.15.

A Figura 4.15 mostra que a quantidade adsorvida de paracetamol no equilíbrio aumentou conforme a concentração residual do fármaco aumentou na solução. A curva relativa ao ajuste da isoterma de Langmuir apresentou maior desvio dos dados experimentais, principalmente na porção final. Este fato decorre das premissas feitas por Langmuir, onde a ocorrência da adsorção é limitada apenas a uma monocamada. Da mesma forma, a isoterma de Freundlich também demonstrou menor correlação

com os dados de equilíbrio do final da curva, tendo em vista que seu modelo prevê o aumento contínuo da quantidade adsorvida.

Figura 4.15 – Isotermas de adsorção do paracetamol em carvão ativado e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para a temperatura de: (a) 25 °C; (b) 35 °C; e (c) 45 °C ($C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$, $t = 24 \text{ h}$ e pH natural).



Verifica-se pela análise dos gráficos na Figura 4.15 que na temperatura de 25 °C o comportamento da curva de equilíbrio foi melhor representado pelas isotermas de Langmuir, Sips e Redlich-Peterson em detrimento do modelo de Freundlich. Já para as isotermas de 35 e 45 °C foram melhor acompanhadas pelos modelos de três parâmetros, de Sips e Redlich-Peterson.

A Tabela 4.10 apresenta os valores dos parâmetros das isotermas estudadas e seus coeficientes de determinação (R^2).

Tabela 4.10 – Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson das isotermas de adsorção do paracetamol em carvão ativado nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

Modelo	Parâmetros	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir	$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	71,6	67,0	79,6
	K_L (10 ⁻³ L mg ⁻¹)	0,0583	0,0819	0,0738
	R ²	0,9789	0,8983	0,9626
Freundlich	K_F ((mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n})	11,37	11,29	12,53
	n	3,47	3,27	3,187
	R ²	0,9072	0,9236	0,9143
Sips	q_{max} (mg g ⁻¹)	74,94	101,4	87,9
	K_S (10 ⁻³ L mg ⁻¹) ^γ	0,0816	0,0952	0,0958
	m	0,8199	0,5335	0,7657
	R ²	0,9821	0,9506	0,9700
Redlich-Peterson	K_R (L g ⁻¹)	4,77	13,8	9,037
	a_R (L mg ⁻¹) ^β	0,0859	0,6008	0,2264
	$β$	0,9598	0,8132	0,8805
	R ²	0,9785	0,9568	0,9770

O fator de separação R_L da isoterma de Langmuir resulta em um valor inferior a 1, de 0,01 para todas as temperaturas testadas, indicando que as isotermas são favoráveis no intervalo de concentração avaliado. O parâmetro empírico $1/n$ da isoterma de Freundlich obtido foi de 0,29, 0,31 e 0,32 para 25, 35 e 45 °C, respectivamente. Por estar dentro do intervalo de 0,1 a 1, ele também indica que a isoterma também é favorável nas temperaturas estudadas.

Pela análise da Tabela 4.10 verifica-se que os modelos de Sips e Redlich-Peterson apresentaram os maiores valores dos coeficientes de determinação. No entanto, pelo comportamento global das três curvas de equilíbrio na Figura 4.15 verifica-se que o modelo de Redlich-Peterson apresenta uma melhor predição dos dados experimentais.

Villaescusa *et al.* (2011) investigaram os mecanismos envolvidos na adsorção do paracetamol em resíduos vegetais. Em seu estudo, verificaram que o modelo de Langmuir reproduziu os dados do equilíbrio de adsorção de forma satisfatória. Ferreira *et al.* (2015) estudaram a adsorção do analgésico em carvão ativado preparado a partir do mesocarpo do coco. Na comparação com a isoterma de Freundlich, afirmaram que a equação de Langmuir proporcionou melhor ajuste dos dados, embora os valores de R² obtidos em algumas condições não fossem altos, como o resultado de 0,92 para a

adsorção em pH 11. A mesma conclusão foi relatada por Mohd *et al.* (2015) com relação à adsorção do paracetamol em carvão ativado.

A literatura científica cita que em elevadas concentrações de paracetamol, a interação lateral entre as espécies adsorvidas e/ou a adsorção em multicamadas pode aumentar a quantidade adsorvida em carvão ativado (GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015; TERZYK; RYCHLICKI, 2000). Este aumento, observado Figura 4.15, se tornou mais sutil na porção final da curva de equilíbrio. Logo, verifica-se que o melhor modelo para representar a adsorção desse fármaco em carvão ativado deve levar em consideração este resultado.

A ocorrência desse crescimento em isotermas de moléculas fenólicas, ao invés de um comportamento típico do modelo de Langmuir, também foi relatado por Mattson *et al.* (1969). O mesmo pode estar relacionado às características da molécula fenólica, que apresenta a nuvem eletrônica do anel benzênico, além de um grupo hidroxila.

Neste contexto, o modelo reportado como sendo o mais adequado para descrever a adsorção de moléculas fenólicas é a isoterma de Redlich-Peterson, descrito por muitos autores para diversos adsorventes (AHMARUZZAMAN; SHARMA, 2005; CHERN; CHIEN, 2002; HAMD AOUI; NAFFRECHOUX, 2007; KAMBLE *et al.*, 2008; LIN; JUANG, 2009).

4.4.6 Influência da temperatura e estudo termodinâmico

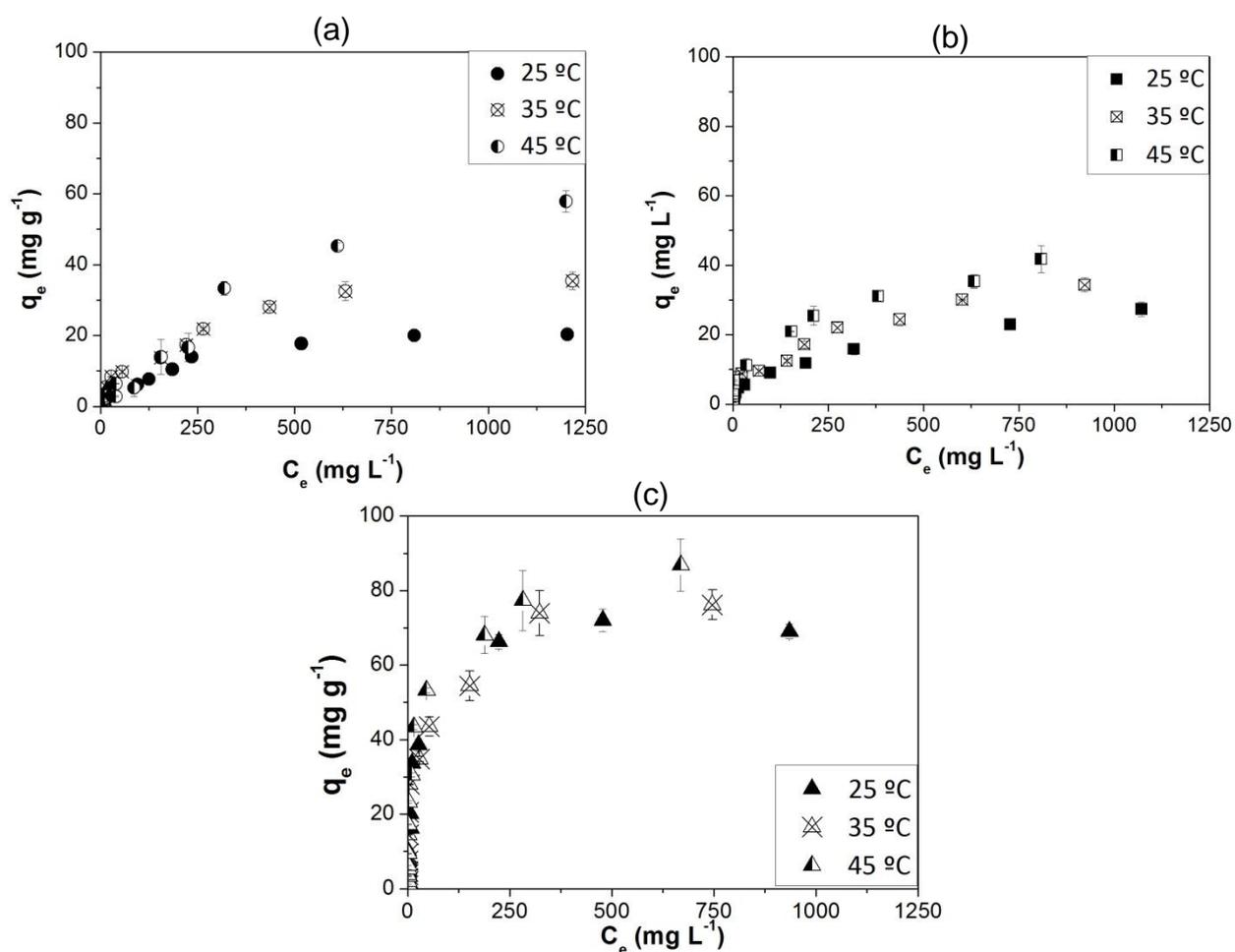
Foi realizado o estudo termodinâmico dos processos de adsorção dos fármacos amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol em carvão ativado comercial. Foram calculados os parâmetros termodinâmicos ΔG^0 , ΔH^0 e ΔS^0 , conforme apresenta a Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol em carvão ativado granulado.

Poluente	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)			ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
	25 °C	35 °C	45 °C			
Amoxicilina	87,8	89,0	90,1	53,3	-115,7	0,8367
Diclofenaco sódico	-17,2	-18,5	-19,9	22,3	132,7	0,8419
Paracetamol	-22,5	-23,6	-24,6	9,3	106,7	1

Pela análise da Tabela 4.11 verifica-se que os valores de ΔG^0 para as três temperaturas do diclofenaco sódico e do paracetamol são negativos, o que indica que a adsorção desses compostos é espontânea (CHANG; LU; LIN, 2015). Já os valores de ΔG^0 da amoxicilina, apesar de positivos, aumentam com o aumento da temperatura, o que indica que a adsorção do antibiótico é favorecida em temperaturas mais elevadas (CHAYID; AHMED, 2015; FERREIRA et al., 2015). Uma possível dilatação dos poros do sólido adsorvente em temperaturas mais elevadas pode proporcionar uma maior difusão das moléculas dos fármacos no interior do adsorvente (PATHAK; MANDAVGANE, 2015). Tal fato também pode ser verificado na Figura 4.16, onde são apresentadas as isotermas para cada um dos três fármacos.

Figura 4.16 – Isotermas das temperaturas de 25, 35 e 45 °C da adsorção da(o): (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol em carvão ativado granulado.



Na Figura 4.16 observa-se que, conforme aumenta-se a temperatura, há um aumento da quantidade de fármaco adsorvida e consequente diminuição da

concentração de equilíbrio. Entre os três fármacos, o carvão ativado exibiu maior capacidade de remoção em relação ao paracetamol na temperatura de 45 °C. O fato da molécula de paracetamol ser menor em tamanho e volume contribui para que seja o fármaco com maior facilidade de acessar os poros mais internos do adsorvente.

Além da análise dos valores de ΔG^0 , os três fármacos também apresentaram valores positivos de ΔH^0 , o que confirma o caráter endotérmico dos processos analisados. Por ser endotérmica, a adsorção aumenta com o aumento da taxa de difusão das moléculas dos fármacos para a superfície do adsorvente através da camada limite externa e nos poros internos da partícula adsorvente (CHAYID; AHMED, 2015).

A natureza endotérmica da adsorção da amoxicilina também foi observada por Pouretedal e Sadegh (2014) em carvão ativado preparado com videiras. Ferreira *et al.* (2015) relataram que a adsorção do paracetamol em carvão ativado preparado com mesocarpo do coco de dendê também possui caráter endotérmico, assim como Mohd *et al.* (2015) observaram na investigação da adsorção do analgésico em carvão ativado comercial.

Conforme discutido no item 3.4.3, os três fármacos apresentaram uma cinética de adsorção melhor representada pelo modelo de pseudosegunda ordem, o qual prevê interações adsorvente/adsorvato de origem química (HO; MCKAY, 1998). Além disso, o comportamento de equilíbrio da amoxicilina e do paracetamol foram melhor representados pela isoterma de Langmuir quando comparada ao modelo de Freundlich, o que também indica uma adsorção de natureza química. No entanto, os valores de ΔH^0 obtidos para fármacos DCF e PAR foram inferiores a 40 kJ mol⁻¹, o que caracteriza a ocorrência de adsorção física (JODEH *et al.*, 2014; NAZARI; ABOLGHASEMI; ESMAIELI, 2016). Embora os conceitos de quimissorção e fisissorção serem distintos, esses mecanismos de adsorção não são completamente independentes, podendo ocorrer os dois mecanismos simultaneamente.

O valor negativo de ΔS^0 para a AMX indica que há um decréscimo no grau de desordem na interface sólido-líquido, o que também foi relatado por outros autores na adsorção da AMX em carvão ativado sintetizado (CHAYID; AHMED, 2015). Já os valores positivos de ΔS^0 indicam o aumento no grau de desordem das espécies adsorvidas (FERREIRA *et al.*, 2015; MIAO *et al.*, 2016).

4.5 Adsorção em coluna de leito fixo

A adsorção em coluna de leito fixo foi avaliada através da realização de planejamentos experimentais distintos para a amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol. Neste estudo, foram investigados os efeitos da variação da concentração inicial do poluente, massa de adsorvente no leito e vazão de alimentação sobre o tempo de saturação (t_{sat}) e quantidade de poluente adsorvida até o ponto de saturação (q_{sat}). Posteriormente, as curvas de ruptura dos três fármacos estudados foram analisadas na condição de ponto central.

4.5.1 Análise estatística dos planejamentos experimentais

Conforme mencionado no item 3.9.3, um planejamento experimental fatorial do tipo 2^3 com triplicata no ponto central foi realizado para cada fármaco. A Tabela 4.12 apresenta os resultados obtidos para os três planejamentos que foram realizados com relação às duas variáveis-resposta selecionadas.

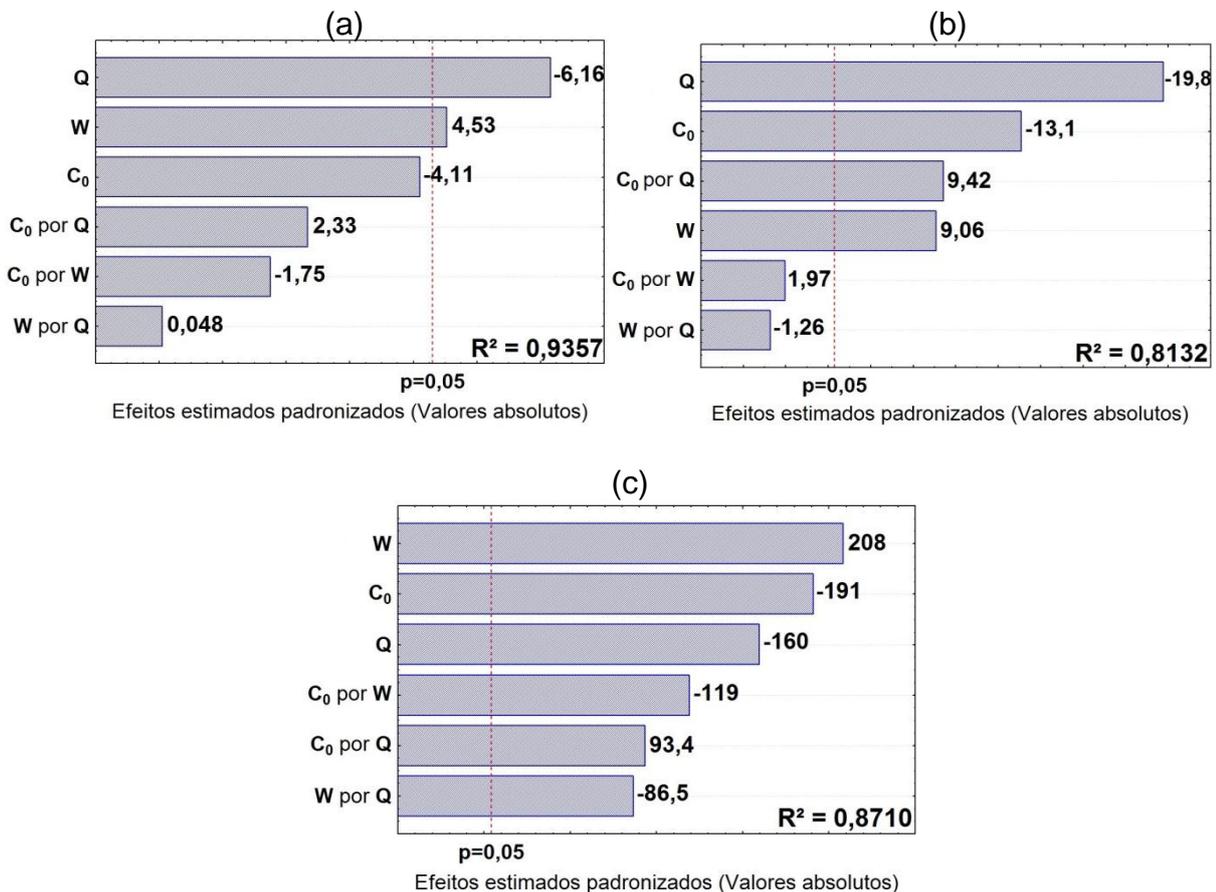
Tabela 4.12 – Planejamentos experimentais da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol.

Condições operacionais			Variáveis-resposta					
			Amoxicilina		Diclofenaco sódico		Paracetamol	
C_0 (mg L ⁻¹)	W (g)	Q (mL min ⁻¹)	t_{sat} (min)	q_{sat} (mg g ⁻¹)	t_{sat} (min)	q_{sat} (mg g ⁻¹)	t_{sat} (min)	q_{sat} (mg g ⁻¹)
20	0,50	3	43	1,3	160	2,8	1126	10,7
100	0,50	3	34	6,7	55	7,9	234	15,8
20	1,50	3	65	0,6	190	0,9	4280	14,9
100	1,50	3	38	2,4	110	3,9	1199	24,7
20	0,50	5	23	1,3	41	1,8	226	4,3
100	0,50	5	19	6,2	22	6,7	112	14,9
20	1,50	5	37	0,6	69	0,9	1644	11,6
100	1,50	5	31	3,0	58	4,2	394	16,6
60	1,00	4	29	1,9	44	2,2	249	9,6
60	1,00	4	32	1,9	33	1,8	232	8,4
60	1,00	4	37	2,2	36	2,0	232	9,0
<i>Média ponto central</i>			33	2,0	38	2,0	238	9,0
<i>Erro ponto central</i>			13,3%	10,0%	16,8%	0,0%	4,8%	6,7%

Os resultados foram analisados individualmente para cada parâmetro no software Statistica 8.0 (StatSoft). Os efeitos de cada variável foram calculados utilizando o erro puro.

A Figura 4.17 apresenta os diagramas de Pareto da influência das variáveis estudadas sobre o tempo de saturação (t_{sat}). Verifica-se que os valores dos coeficientes de determinação (R^2), indicados na Figura, relativos às análises estatísticas dos planejamentos da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol sobre o tempo de saturação da coluna (t_{sat}) foram 0,9305, 0,8132 e 0,8710, respectivamente.

Figura 4.17 – Diagramas de Pareto do tempo de saturação para os planejamentos da(o): (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol.



Pela análise do valor-p, também chamado de probabilidade de significância, é possível identificar quais variáveis e as interações foram significativas sobre a resposta. Para um nível de confiança de 95%, o valor-p corresponde a 0,05. Portanto,

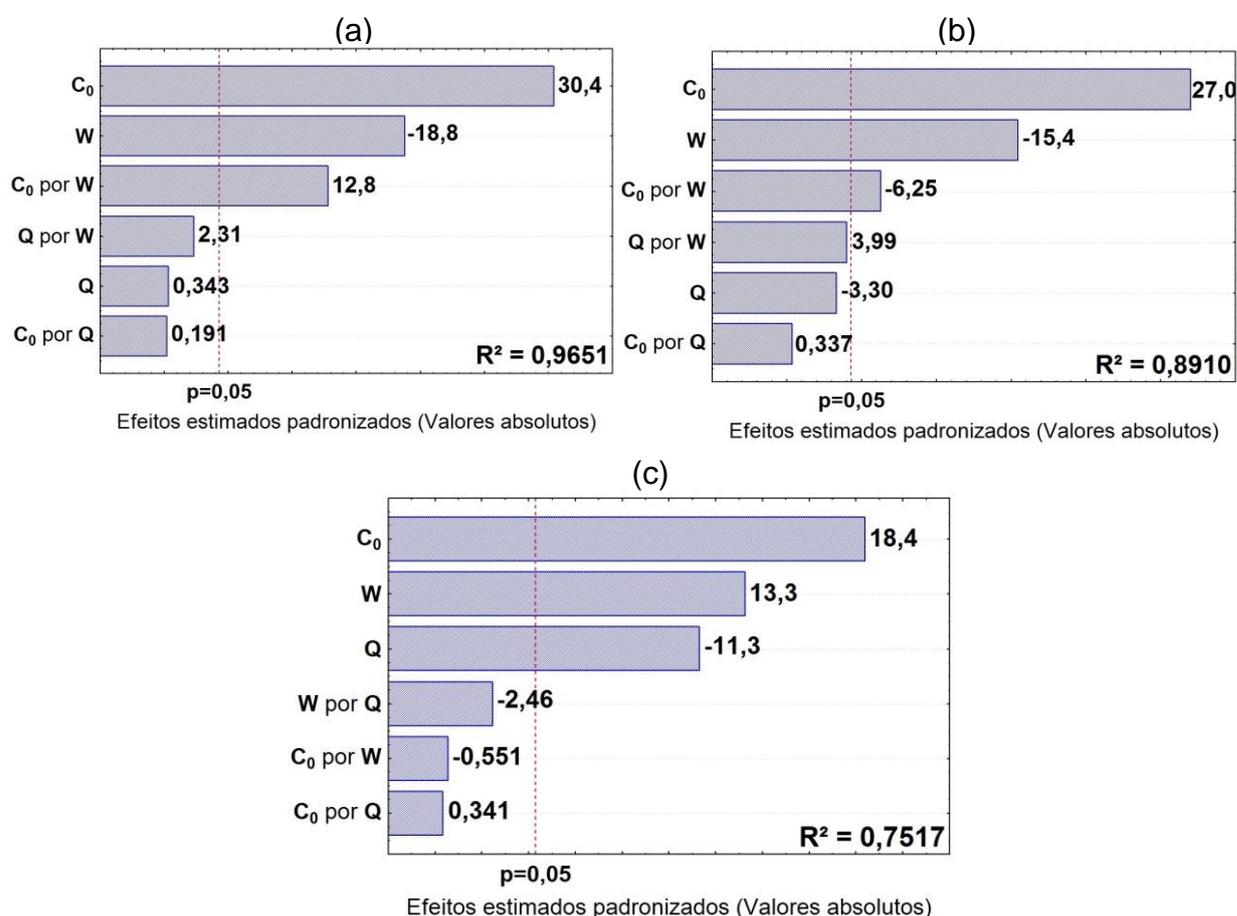
para um efeito ser considerado estatisticamente significativo sobre a resposta, o valor-p calculado para ele deve ser menor ou igual a 0,05.

Verifica-se que as três variáveis principais apresentam efeitos significativos ($p \leq 0,05$) em dois dos três planejamentos experimentais realizados. Já para a amoxicilina, o valor-p da concentração inicial do poluente ficou muito próximo ao limite de significância considerado, podendo também ser considerado um efeito significativo.

No caso da amoxicilina e do diclofenaco sódico, a variável de maior influência foi a vazão de alimentação. Já para o paracetamol, a maior influência foi a massa de adsorvente no leito.

A Figura 4.18 apresenta os diagramas de Pareto da influência das variáveis estudadas sobre a quantidade de poluente adsorvida até o ponto de saturação da coluna (q_{sat}). Observa-se que os valores obtidos de R^2 das análises estatísticas relativas aos planejamentos da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol para q_{sat} foram 0,9651, 0,8910 e 0,7517, respectivamente.

Figura 4.18 – Diagramas de Pareto da quantidade adsorvida até a saturação para os planejamentos da(o): (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol.

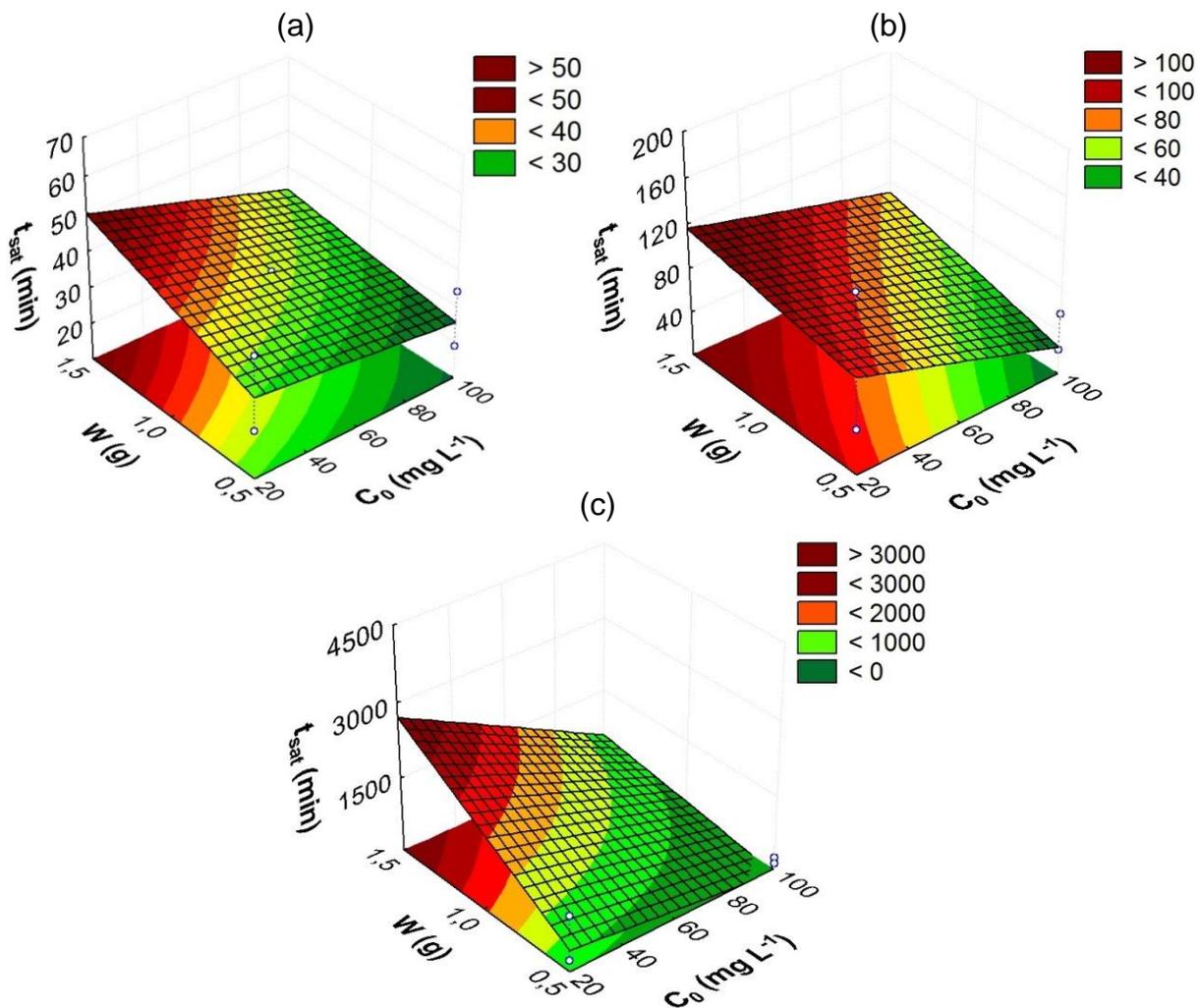


Em todos os três planejamentos a ordem de influência das variáveis principais foi a mesma, sendo a concentração inicial o parâmetro que mais influenciou a quantidade adsorvida até a saturação. Quanto maior a carga de poluente na entrada da coluna, maior a quantidade adsorvida.

4.5.2 Tempo de saturação (t_{sat})

A Figura 4.19 apresenta as superfícies de resposta da influência da massa de adsorvente e da concentração inicial sobre o tempo de saturação da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol, para a vazão de alimentação de 4 mL min^{-1} .

Figura 4.19 – Superfícies de resposta do tempo de saturação pela massa de adsorvente e concentração inicial de poluente na adsorção da(o): (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol em carvão ativado ($Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$).



A concentração inicial apresentou efeito negativo sobre os tempos de saturação na adsorção do diclofenaco sódico e do paracetamol. Embora o efeito dessa variável não tenha sido significativo para o caso da amoxicilina, seu valor-p ficou próximo ao nível de significância de 0,05 e nota-se a tendência de decréscimo de t_{sat} conforme se aumenta C_0 .

O tempo de saturação aumentou quando a coluna foi operada com menores concentrações iniciais. Este resultado demonstra que altas concentrações de poluente levam a um decréscimo na resistência à transferência de massa. Dessa forma, o adsorvente atinge a saturação de forma mais rápida, resultando em uma diminuição no tempo de saturação (SOTELO *et al.*, 2013a). Resultados semelhantes foram encontrados por Sotelo *et al.* (2012) na adsorção de 10 e 15 mg L⁻¹ de cafeína em carvão ativado.

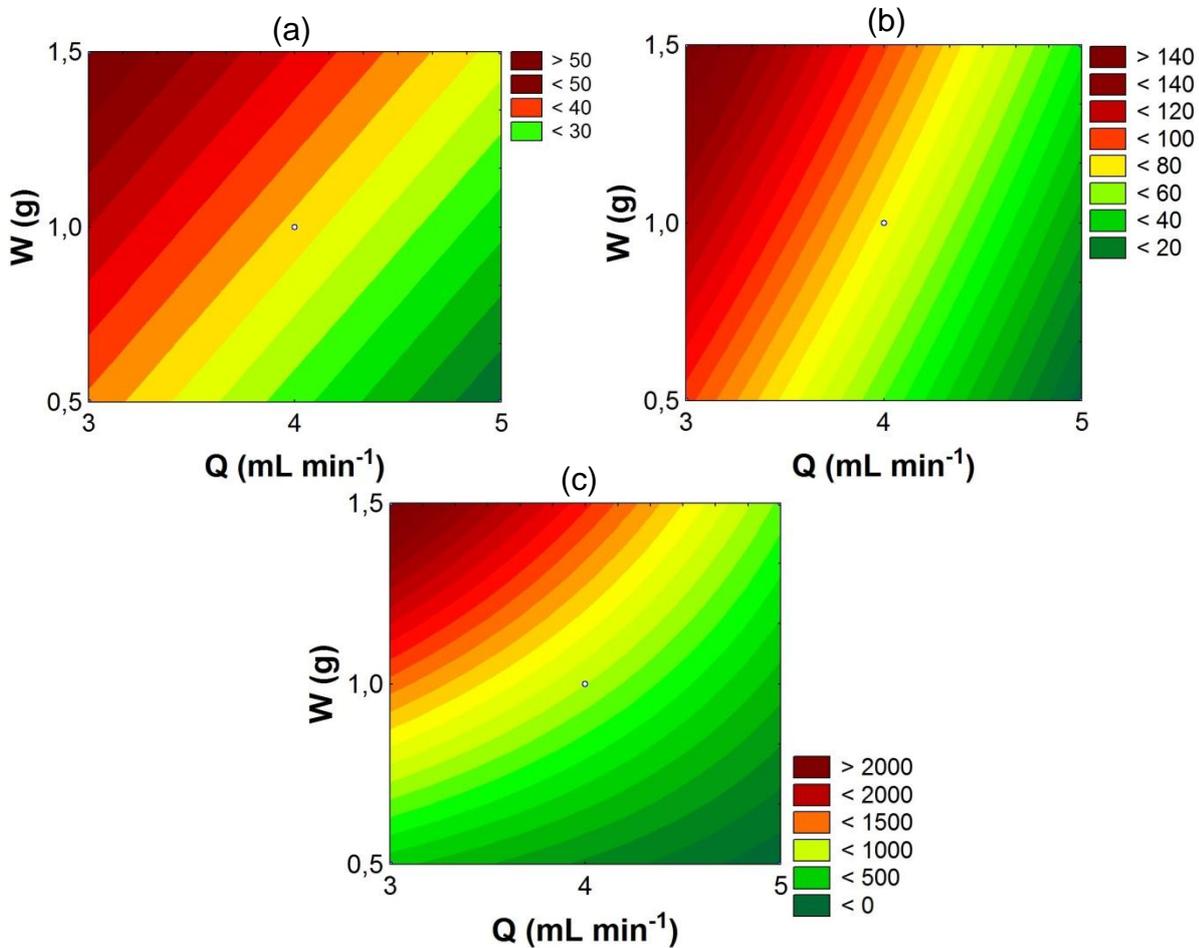
Já a massa do leito apresentou efeito positivo sobre o tempo de saturação, visto que ele aumentou com o aumento da quantidade de adsorvente na coluna. Quanto menor o leito, menos sítios disponíveis para a adsorção. Logo, o adsorvente é saturado de forma mais rápida, pois o soluto é detectado em maior concentração na saída da coluna, para um mesmo tempo de operação (LIM; ARIS, 2014).

Meng *et al.* (2013) encontraram um resultado semelhante na adsorção do fármaco ácido salicílico em volastonita. O resultado foi atribuído ao fato do leito maior ser saturado de forma mais lenta em comparação a leitos menores.

A Figura 4.20 apresenta os gráficos de contorno do tempo de saturação pela vazão e massa do leito, para uma concentração inicial de 60 mg L⁻¹.

É possível observar que a vazão de alimentação teve um efeito negativo sobre o tempo de saturação. Quanto maior a vazão de alimentação, menor o tempo de residência de um elemento de fluido no leito. No entanto, nessa condição, a resistência à transferência de massa no filme externo na superfície do adsorvente tende a diminuir, logo o tempo necessário para atingir a saturação também diminui (CHEN *et al.*, 2012; KO; PORTER; MCKAY, 2000). Resultados similares foram encontrados por Sotelo *et al.* (2013) no estudo da adsorção de cafeína em sepiolita e por Liao *et al.* (2013) na adsorção de cloranfenicol em carvão de bambu.

Figura 4.20 – Gráficos de contorno do tempo de saturação pela vazão e a massa de carvão ativado no leito na adsorção da(o): (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol em carvão ativado ($C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$).



É possível observar que a vazão de alimentação teve um efeito negativo sobre o tempo de saturação. Quanto maior a vazão de alimentação, menor o tempo de residência de um elemento de fluido no leito. No entanto, nessa condição, a resistência à transferência de massa no filme externo na superfície do adsorvente tende a diminuir, logo o tempo necessário para atingir a saturação também diminui (CHEN *et al.*, 2012; KO; PORTER; MCKAY, 2000). Resultados similares foram encontrados por Sotelo *et al.* (2013) no estudo da adsorção de cafeína em sepiolita e por Liao *et al.* (2013) na adsorção de cloranfenicol em carvão de bambu.

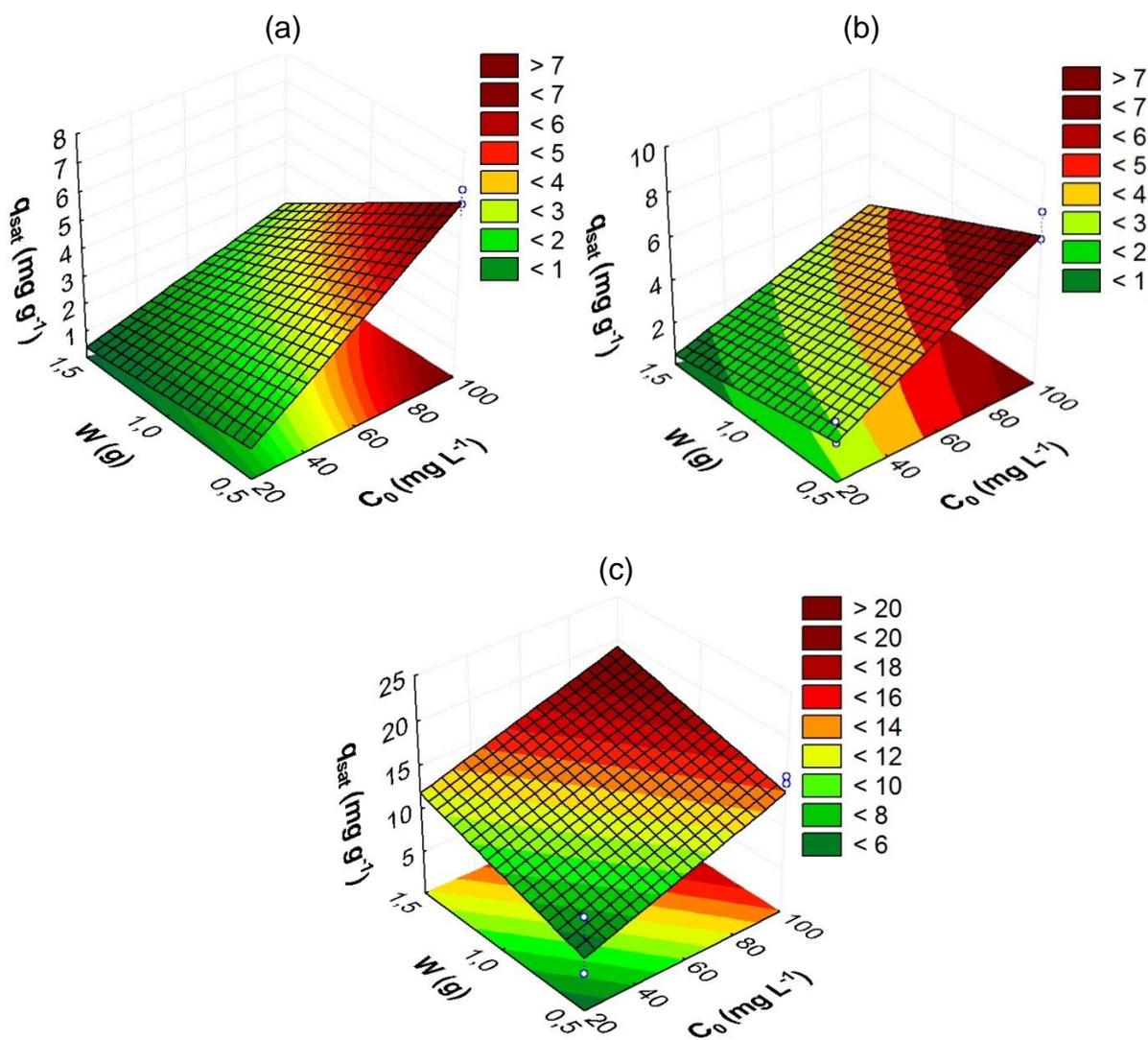
Na comparação entre os tempos de saturação, observa-se que as curvas de ruptura da amoxicilina apresentaram os menores valores em relação aos experimentos do diclofenaco sódico e paracetamol, para as mesmas condições experimentais. As moléculas da amoxicilina foram as que, de forma geral, atravessaram o leito de forma mais rápida quando comparadas às do diclofenaco

sódico e do paracetamol. Tendo em vista que a amoxicilina possui o maior volume molecular entre os três fármacos investigados, conforme a Tabela 3.2, este fato influenciou no processo de adsorção. Quanto maior a molécula, maior a dificuldade em difundir nos poros menores do sólido adsorvente (SOTELO *et al.*, 2014).

4.5.3 Quantidade adsorvida até a saturação (q_{sat})

A Figura 4.21 apresenta as superfícies de resposta da influência da massa de adsorvente e da concentração inicial sobre a quantidade adsorvida até a saturação da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol, para a vazão de 4 mL min⁻¹.

Figura 4.21 – Superfícies de resposta da quantidade adsorvida pela massa de adsorvente e concentração inicial de poluente na adsorção da(o): (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol em carvão ativado ($Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$).



Observa-se que a concentração inicial teve efeito positivo para os três fármacos estudados. O aumento da carga de poluente na entrada da coluna aumentou a quantidade adsorvida no carvão ativado presente no leito. Este fato pode ser atribuído ao maior gradiente de concentração existente na operação com maior C_0 , diminuição da resistência à transferência de massa e consequente aumento da quantidade adsorvida (CRUZ-OLIVARES *et al.*, 2013; MENG *et al.*, 2013; SUN *et al.*, 2014).

Sotelo *et al.* (2013b) encontraram resultados semelhantes no estudo da adsorção da flumequina em carvão ativado granulado comercial. A quantidade adsorvida de antibiótico aumentou de 90,8 para 222,7 mg g⁻¹ com o aumento de 1,2 para 2,7 mg L⁻¹ utilizando um carvão ativado de menor granulometria (0,5 a 0,589 mm).

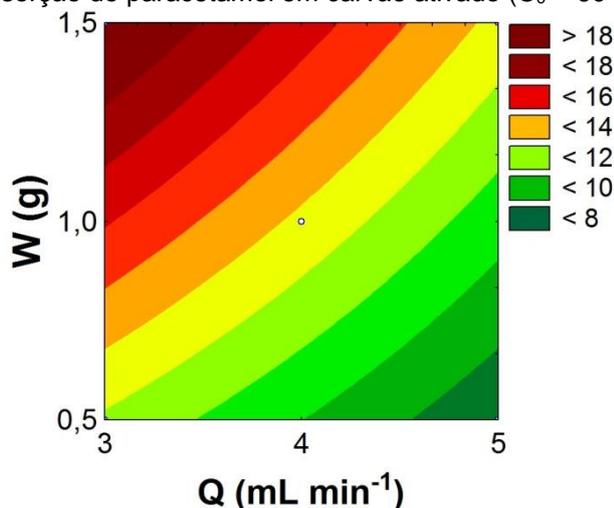
A massa de adsorvente no leito apresentou efeito negativo na adsorção da amoxicilina e do diclofenaco sódico. Isso indica que o aproveitamento do leito diminuiu mesmo com o aumento da massa de carvão.

Já no caso do paracetamol, o aumento da massa de carvão no leito aumentou a quantidade adsorvida. A maior capacidade de adsorção observada em maiores valores de W é devido ao aumento da área superficial de adsorvente e a maior quantidade de sítios ativos disponíveis a adsorção (AHMAD; HAMEED, 2010). Além disso, quando a altura do leito é reduzida, o fenômeno de dispersão axial pode predominar na transferência de massa causando uma redução na difusão do soluto para os poros do adsorvente (TAN; AHMAD; HAMEED, 2008).

Conforme observado na Figura 4.17, o efeito da vazão de alimentação foi estatisticamente significativo apenas no planejamento experimental do paracetamol. A Figura 4.22 apresenta o gráfico de contorno da quantidade adsorvida do analgésico pela vazão de alimentação e massa do leito, para uma concentração de 60 mg L⁻¹.

É possível observar que a vazão de alimentação teve um efeito negativo sobre o tempo de saturação. Quanto maior a vazão de alimentação, menor o tempo de residência de um elemento de fluido no leito. No entanto, nessa condição, a resistência à transferência de massa no filme externo na superfície do adsorvente tende a diminuir, logo o tempo necessário para atingir a saturação também diminui (CHEN *et al.*, 2012; KO; PORTER; MCKAY, 2000). Resultados similares foram encontrados por Sotelo *et al.* (2013) no estudo da adsorção de cafeína em sepiolita e por Liao *et al.* (2013) na adsorção de cloranfenicol em carvão de bambu.

Figura 4.22 – Gráficos de contorno da quantidade adsorvida pela vazão e a massa de carvão ativado no leito na adsorção do paracetamol em carvão ativado ($C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$).



Observa-se que o aumento da vazão de alimentação da coluna diminuiu a quantidade adsorvida do paracetamol. Tal fato pode estar associado à diminuição do tempo de residência do soluto presente na solução dentro do leito de carvão em vazões mais elevadas. Nessa condição, o tempo de contato entre o adsorvato e a superfície do carvão é insuficiente e as moléculas do soluto deixam a coluna antes do equilíbrio de adsorção seja atingido (GONG *et al.*, 2015; MENG *et al.*, 2013; RAO; ANAND; VENKATESWARLU, 2011).

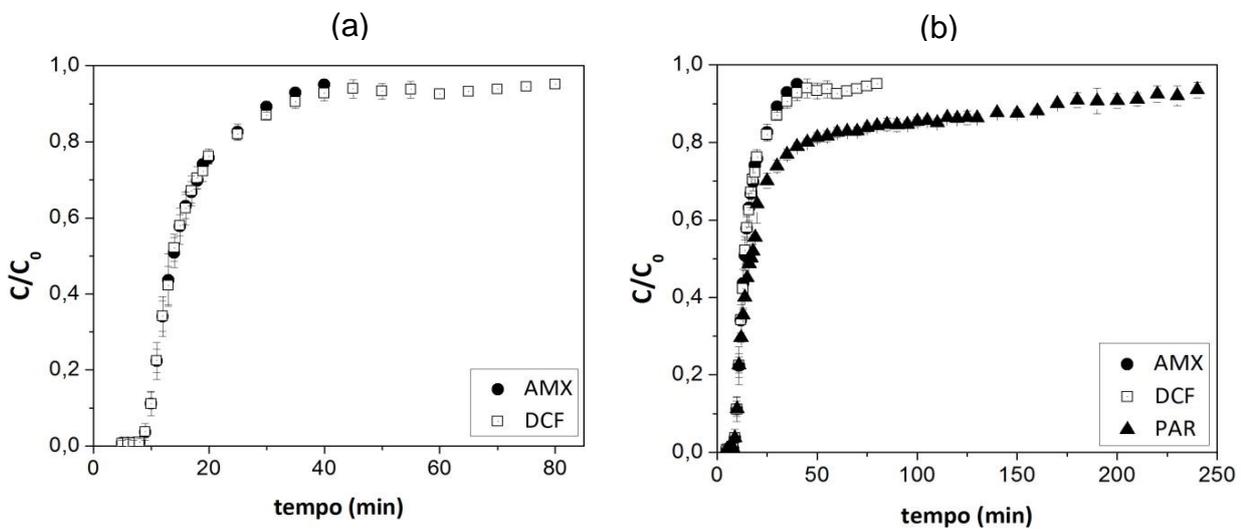
Entre os três fármacos, a amoxicilina foi o que apresentou os menores valores de capacidade de adsorção (q_{sat}). Na Figura 4.4 foi observado no ensaio de tempo da adsorção em batelada que a capacidade máxima de adsorção da amoxicilina foi de $0,55 \text{ mg g}^{-1}$ e de $1,2 \text{ mg g}^{-1}$ e $1,7 \text{ mg g}^{-1}$ para o diclofenaco sódico e o paracetamol, respectivamente. Na operação em modo contínuo, a capacidade de adsorção também foi menor, sendo refletida em menores valores de q_{sat} para a amoxicilina, seguido do diclofenaco sódico e do paracetamol.

Resultado similar foi encontrado por Cabrera-Lafaurie, Román e Hernández-Maldonado (2015) quando comparou a adsorção do ácido salicílico e da carbamazepina em zeólitas-Y modificadas. No estudo do equilíbrio de adsorção em batelada, o ácido salicílico foi o que apresentou maior capacidade de adsorção. Já na operação em coluna de leito fixo, este foi o composto que demorou mais até atingir o ponto de saturação, avaliado neste caso em termos de volume de efluente tratado por grama de carvão.

4.5.4 Comparação das curvas de ruptura: AMX, DCF e PAR

A Figura 4.23a apresenta as curvas de ruptura da amoxicilina e do diclofenaco sódico na condição do ponto central dos planejamentos experimentais. Já a Figura 4.23b apresenta as curvas desses dois fármacos e também a curva do paracetamol, para fins de comparação.

Figura 4.23 – Curvas de ruptura no ponto central do planejamento experimental: (a) amoxicilina e diclofenaco sódico; (b) amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol ($C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$, $W = 1,0 \text{ g}$ e $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$).



As curvas de ruptura obtidas tanto no ponto central dos planejamentos, quanto para todos os experimentos que foram realizados apresentaram o formato característico em S, conforme reportado pela literatura (MANSOURI *et al.*, 2015). No entanto, conforme observado na Figura 4.23, elas apresentaram uma assimetria em decorrência da existência de uma cauda mais alongada na região próxima à saturação em comparação com a região do ponto de ruptura.

A cinética de adsorção é mais rápida no início do processo e a saturação ocorre de forma mais lenta. Este resultado se assemelha ao discutido na adsorção em batelada, quando se verifica que a ocupação dos sítios ativos ocorre de forma mais rápida no início em razão da grande disponibilidade dos mesmos.

Comparando a adsorção na coluna de leito fixo pela a, verifica-se que a curva da amoxicilina apresenta a menor deformação, enquanto que a curva do diclofenaco sódico é mais alongada. No entanto, na b verifica-se que entre os três fármacos do

estudo, o paracetamol é o composto que exibiu a curva de ruptura com o maior alongamento.

A molécula do analgésico é a que apresenta maior volume molecular entre os três fármacos investigados, conforme verificado através da Tabela 3.2 (item 2.2.1). Quanto menor a molécula, maior a difusão para os poros menores do sólido adsorvente. Como consequência, o tempo até que se atinja a saturação no caso do paracetamol foi maior, resultando em uma curva de ruptura mais alongada que as demais.

Este resultado se torna mais evidente na observação da adsorção competitiva em coluna de leito fixo, conforme reportado por Mansouri *et al.* (2015). Os autores afirmaram que a amoxicilina atingiu o ponto de ruptura de forma mais rápida do que o ibuprofeno devido à sua menor afinidade com o adsorvente e maior tamanho de molécula, o que não favorece a difusão nos microporos mais estreitos.

Da mesma forma, verificou-se no estudo em batelada que, entre os três compostos, o que exibiu menor afinidade com o carvão ativado, assim como o maior tamanho de molécula foi a amoxicilina, seguido do diclofenaco sódico e do paracetamol. O antibiótico foi o fármaco que atingiu o menor percentual de remoção e a menor quantidade adsorvida nas mesmas condições dos outros fármacos no ensaio de tempo (item 3.4.2). Como consequência, a amoxicilina foi o poluente que apresentou os menores tempos de saturação, seguido do diclofenaco sódico e do paracetamol.

4.6 Modelagem analítica das curvas de ruptura

Muitos modelos têm sido utilizados para descrever o comportamento das curvas de ruptura de colunas de adsorção em leito fixo. Neste estudo, três modelos reportados pela literatura foram utilizados: modelo de Thomas, modelo de Bohart-Adams e o modelo de Yan. Posteriormente, foram realizados ajustes ao modelo proposto no software EMSO.

4.6.1 Modelo de Thomas

As curvas de ruptura de todos os experimentos dos planejamentos experimentais da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol tiveram o modelo de Thomas ajustado aos seus dados. A Tabela 4.13 apresenta os parâmetros calculados para os três fármacos, assim como os coeficientes de determinação (R^2) relativos aos ajustes que foram realizados.

O modelo de Thomas é uma equação de dois parâmetros: k_{th} que é a constante cinética do modelo expressa em $\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$; e q_{th} que representa a quantidade máxima adsorvida na coluna, dada em mg g^{-1} . Observa-se na Tabela 4.13 que, quanto maior a concentração inicial, maior a diferença entre as concentrações da espécie adsorvida e o soluto na solução e menor os valores de k_{th} para os três poluentes estudados. O aumento da massa do leito também teve efeito negativo sobre a constante cinética. Já a vazão apresentou uma influência positiva, ou seja, quanto maior seu valor, maior a constante de Thomas.

Resultados semelhantes foram reportados por Reynel-Avila *et al.* (2015), que encontraram menores valores da constante de Thomas para maiores concentrações iniciais e massa de adsorvente na adsorção do anti-inflamatório naproxeno em carvão preparado com ossos. Esta mesma relação foi encontrada também por Darweesh e Ahmed (2017) na investigação da adsorção em coluna de leito fixo dos antibióticos ciprofloxacina e norfloxacina em carvão ativado granulado.

Com relação a quantidade adsorvida predita pelo modelo, na Tabela 4.13 observa-se que os valores de q_{th} para os três fármacos aumentaram com o aumento da concentração inicial. Em altas concentrações de poluente, o gradiente de concentração entre o adsorvato e o soluto em solução é maior, o que aumenta a transferência de massa e, conseqüentemente, aumenta a capacidade de adsorção (MENG *et al.*, 2013).

Em contrapartida, um acréscimo na massa de adsorvente diminuiu os valores de q_{th} . O aumento da quantidade de carvão aumenta a disponibilidade de sítios ativos, no entanto, isso não refletiu em uma maior adsorção de poluente, conforme foi verificado na análise dos planejamentos experimentais em termos da quantidade adsorvida no item 3.5.3. Já a vazão não apresentou uma influência definida entre todas as condições avaliadas.

Tabela 4.13 – Parâmetros do modelo de Thomas das curvas de ruptura da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol.

Condições experimentais			Amoxicilina				Diclofenaco sódico				Paracetamol															
C_0	W	Q	k_{th}	q_{th}	erro q_{sat}^*	R^2	k_{th}	q_{th}	erro q_{sat}^*	R^2	k_{th}	q_{th}	erro q_{sat}^*	R^2												
20	0,50	3	10,7	0,96	28,0%	0,9071	8,57	1,56	44,3%	0,9363	6,36	1,32	87,7%	0,8316												
100	0,50	3	3,92	4,99	25,3%	0,9542	2,46	6,46	18,4%	0,9613	2,24	4,75	70,0%	0,8864												
20	1,50	3	7,18	0,50	18,9%	0,9263	6,58	0,50	46,2%	0,9281	0,17	3,15	78,8%	0,5397												
100	1,50	3	2,20	2,25	6,7%	0,9420	2,29	2,68	31,1%	0,9622	0,76	4,12	83,3%	0,8299												
20	0,50	5	17,9	1,20	10,3%	0,9482	17,8	1,35	24,2%	0,9386	14,0	1,30	70,0%	0,9027												
100	0,50	5	4,33	5,96	3,8%	0,9592	3,67	6,29	6,6%	0,9605	2,74	7,46	50,0%	0,9269												
20	1,50	5	15,5	0,51	19,8%	0,9343	13,6	0,53	38,2%	0,9268	2,72	1,06	90,9%	0,6501												
100	1,50	5	3,60	2,70	10,4%	0,9689	3,10	3,19	23,6%	0,9667	1,60	3,35	79,8%	0,7852												
60	1,00	4	5,19	1,60	14,2%	0,9527	5,19	1,48	33,3%	0,9264	1,71	2,89	69,7%	0,7685												
60	1,00	4	4,95	1,47	21,7%	0,9160	5,44	1,39	22,6%	0,9372	1,20	3,14	62,6%	0,7468												
60	1,00	4	5,08	1,72	20,3%	0,9435	4,92	1,57	23,0%	0,9356	0,92	3,61	59,8%	0,7496												
<i>Média</i>																										
			16,3%				0,9411				28,3%				0,9445				73,0%				0,7834			
<i>Desvio padrão</i>																										
			7,8%				0,0187				11,7%				0,0149				13,0%				0,1139			

Onde: C_0 é a concentração inicial do contaminante, em mg L^{-1} ; W é a massa de adsorvente no leito, em g; Q a vazão de alimentação da coluna, em mL min^{-1} ; k_{th} e q_{th} são os parâmetros do modelo de Thomas, em $\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ e mg g^{-1} , respectivamente.

*cálculo do erro relativo entre a quantidade adsorvida experimental até o ponto de saturação e a quantidade adsorvida estimada pelo modelo.

Meng *et al.* (2013) observaram que a quantidade adsorvida estimada pelo modelo de Thomas aumentou com o aumento da concentração inicial, diminuição da massa de adsorvente e diminuição da vazão na adsorção do ácido salicílico em volastonita. Na adsorção do hidrocloreto de ranitidina em adsorvente derivado da casca de feijão também foi observado que o parâmetro q_{th} diminuiu com o aumento da vazão (MONDAL; AIKAT; HALDER, 2016).

O aumento da concentração inicial de flumequina e a diminuição da massa de carvão ativado aumentou os valores de q_{th} da equação de Thomas no estudo de Sotelo *et al.* (2013b). Assim como para Lim e Aris (2014), que também relataram aumento de q_{th} com o aumento da concentração de 100 para 150 mg L⁻¹ na adsorção de cádmio em esqueletos calcários.

4.6.2 Modelo de Bohart-Adams

O modelo de Bohart-Adams foi o primeiro modelo analítico descrito em 1920 para reproduzir o comportamento das curvas de ruptura (BOHART; ADAMS, 1920). Ele geralmente é aplicado aos dados da porção inicial das curvas. Neste trabalho, o modelo de Bohart-Adams foi ajustado aos dados experimentais até 50% de C_0 (HAN *et al.*, 2008; LIM; ARIS, 2014; MONDAL; AIKAT; HALDER, 2016). A Tabela 4.14 apresenta os parâmetros calculados relativos ao modelo de Bohart-Adams e os coeficientes de determinação (R^2) obtidos para os três fármacos estudados.

O modelo de Bohart-Adams possui dois parâmetros: a constante cinética k_{BA} , em mL min⁻¹ mg⁻¹; e N_0 , que representa a máxima capacidade de adsorção volumétrica, expressa em mg L⁻¹. Assim como verificado no modelo de Thomas, a concentração inicial de poluente teve efeito negativo sobre a constante cinética do modelo de Bohart-Adams. Tal parâmetro é relacionado à cinética de adsorção. O decréscimo dessa constante com o aumento da concentração inicial indica que a cinética global do sistema é controlada pela transferência de massa externa na primeira fase de operação da coluna (CHEN *et al.*, 2012; GONG *et al.*, 2015; MITRA *et al.*, 2014).

Tabela 4.14 – Parâmetros do modelo de Bohart-Adams das curvas de ruptura da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol.

Modelo de Bohart-Adams											
Condições experimentais			Amoxicilina			Diclofenaco sódico			Paracetamol		
C_0	W	Q	k_{BA}	N_0	R^2	k_{BA}	N_0	R^2	k_{BA}	N_0	R^2
20	0,50	3	0,0261	643	0,96129	0,0179	1036	0,9636	0,0205	745	0,9582
100	0,50	3	0,0049	4159	0,98724	0,0041	4871	0,9871	0,0050	3219	0,9751
20	1,50	3	0,0188	297	0,96747	0,0155	313	0,9615	0,0066	611	0,7977
100	1,50	3	0,0047	1525	0,96939	0,0048	1837	0,9878	0,0018	2317	0,8194
20	0,50	5	0,0160	1143	0,95539	0,0383	953	0,9610	0,0379	802	0,9731
100	0,50	5	0,0098	4128	0,97788	0,0071	4548	0,9779	0,0074	4378	0,9677
20	1,50	5	0,0321	362	0,95953	0,0275	374	0,9646	0,0223	422	0,9396
100	1,50	5	0,0069	1926	0,9694	0,0050	2468	0,9698	0,0045	2042	0,9257
60	1,00	4	0,0087	1202	0,96531	0,0102	1043	0,9684	0,0042	1889	0,8377
60	1,00	4	0,0127	920	0,97001	0,0104	997	0,9708	0,0047	1702	0,8875
60	1,00	4	0,0091	1257	0,96168	0,0100	1086	0,9660	0,0051	1687	0,8911
<i>Média</i>			0,9677			0,9708			0,9066		
<i>Desvio padrão</i>			0,0187			0,0095			0,0647		

Onde: C_0 é a concentração inicial do contaminante, em mg L⁻¹; W é a massa de adsorvente no leito, em g; Q a vazão de alimentação da coluna, em mL min⁻¹; k_{BA} e N_0 são os parâmetros do modelo de Bohart-Adams, em L min⁻¹ mg⁻¹ e mg L⁻¹, respectivamente.

*cálculo do erro relativo entre a quantidade adsorvida experimental até o ponto de saturação e a quantidade adsorvida estimada pelo modelo.

Os valores de k_{BA} diminuíram com o aumento da quantidade de adsorvente e da concentração de poluente e aumentaram com o aumento da vazão, para os três fármacos estudados. Como resultado, uma menor concentração inicial e maior vazão indicaram maior adsorção na coluna. Já a massa de adsorvente exibiu efeito negativo sobre a constante cinética no caso da amoxicilina e positivo para o diclofenaco sódico e o paracetamol. No caso, a diminuição de k_{BA} com o aumento da massa de carvão no leito está relacionado à redução na capacidade de adsorção, fator esse avaliado através do parâmetro N_0 .

Resultados semelhantes foram reportados por Meng *et al.* (2013), que observaram valores menores de k_{BA} com o aumento da concentração inicial, diminuição da vazão e aumento da massa de adsorvente na adsorção do ácido salicílico em volastonita. De forma análoga, Liao *et al.* (2013) também relataram o

mesmo comportamento da influência dessas variáveis sobre a constante cinética de Bohart-Adams na adsorção de tetraciclina e cloranfenicol em carvão de bambu.

A capacidade máxima de adsorção N_0 , semelhante ao observado com o parâmetro q_{th} do modelo de Thomas, aumentou com o aumento da concentração inicial de poluente e da vazão para os três poluentes estudados. Quando a vazão aumenta, o volume de adsorvato que entra na coluna é maior e leva o leito ao ponto de saturação em menos tempo com uma maior carga de poluente (LIM; ARIS, 2014).

O aumento da massa de adsorvente reduziu a capacidade de adsorção predita pelo modelo de Bohart-Adams. Lim e Aris (2014) relataram diminuição do valor de N_0 com o aumento da quantidade de adsorvente devido à maior disponibilidade de sítios para a adsorção. Foi observado aumento deste parâmetro com o aumento da vazão e da concentração inicial no estudo da adsorção de cádmio e chumbo em esqueletos calcários. Liao *et al.* (2013) e Meng *et al.* (2013) também descreveram aumento da capacidade máxima de adsorção volumétrica com o aumento da concentração inicial e diminuição da massa do leito na adsorção de fármacos em carvão de bambu e volastonita, respectivamente.

4.6.3 Modelo de Yan

O modelo de Yan, ou modelo *modified dose-response*, foi proposto para minimizar os erros do modelo de Thomas, especialmente para tempos de operação muito longos ou muito curtos (GOKHALE; JYOTI; LELE, 2009). Ele é amplamente utilizado para descrever curvas de ruptura através da estimação da quantidade adsorvida pela coluna de leito fixo q_y , em mg g^{-1} , e da constante adimensional a_y .

A Tabela 4.15 apresenta os valores calculados para os dois parâmetros do modelo de Yan e os coeficientes de determinação obtidos com os ajustes dos dados experimentais dos planejamentos da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol.

Verifica-se que os valores de q_y aumentaram com o aumento da concentração inicial e com a diminuição da massa de adsorvente para os três fármacos investigados. O comportamento da quantidade adsorvida predita pelo modelo de Yan aumentou com o aumento da vazão nos casos da amoxicilina e paracetamol, mas diminuiu no caso do diclofenaco sódico.

Tabela 4.15 – Parâmetros do modelo de Yan das curvas de ruptura da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol.

Modelo de Yan														
Condições experimentais			Amoxicilina				Diclofenaco sódico				Paracetamol			
C_0	W	Q	q_y	erro	a_y	R^2	q_y	erro	a_y	R^2	q_y	erro	a_y	R^2
			q_{sat}^*				q_{sat}^*				q_{sat}^*			
20	0,50	3	0,8574	35,4%	1,45	0,9938	1,40	49,8%	1,51	0,9881	1,06	90,1%	0,95	0,9704
100	0,50	3	5,0942	23,7%	2,11	0,9934	6,07	23,3%	2,03	0,9969	4,31	72,8%	1,19	0,9839
20	1,50	3	0,3951	35,7%	0,67	0,9948	0,40	57,6%	0,67	0,9942	1,41	90,5%	0,67	0,9301
100	1,50	3	1,9886	17,4%	2,08	0,9895	2,65	31,8%	1,99	0,9901	3,49	85,9%	0,81	0,9792
20	0,50	5	1,0421	22,3%	1,94	0,9975	1,20	32,1%	2,02	0,9897	1,06	75,5%	1,23	0,9728
100	0,50	5	5,3593	13,5%	2,33	0,9970	5,54	17,7%	2,08	0,9988	6,20	58,4%	1,41	0,9903
20	1,50	5	0,4557	28,3%	1,96	0,9901	0,46	45,6%	1,62	0,9894	0,70	94,0%	0,64	0,9278
100	1,50	5	2,4674	18,1%	2,43	0,9958	3,01	28,0%	2,31	0,9944	3,02	81,7%	0,84	0,9699
60	1,00	4	1,4097	24,5%	1,73	0,9986	1,28	42,3%	1,57	0,9981	2,17	77,3%	0,86	0,9727
60	1,00	4	1,2392	33,8%	1,50	0,9956	1,19	33,4%	1,58	0,9976	2,09	75,1%	0,85	0,9821
60	1,00	4	1,5385	19,3%	1,74	0,9977	1,36	33,3%	1,57	0,9986	2,21	75,4%	0,85	0,9782
<i>Média</i>			24,7%				35,9%				79,7%			
<i>Desvio padrão</i>			7,69%				11,8%				10,2%			

Onde: C_0 é a concentração inicial do contaminante, em $mg L^{-1}$; W é a massa de adsorvente no leito, em g; Q a vazão de alimentação da coluna, em $mL min^{-1}$; q_y e a_y são os parâmetros do modelo de Yan, em $mg g^{-1}$ e adimensional, respectivamente.

*cálculo do erro relativo entre a quantidade adsorvida experimental até o ponto de saturação e a quantidade adsorvida estimada pelo modelo.

Resultados semelhantes para este modelo foram reportados por Rojas-Mayorga *et al.* (2015), que relataram aumento do parâmetro q_y com o aumento da concentração inicial e da vazão de alimentação na adsorção de íons flúor em carvão de ossos dopados com alumínio. Já Albadarin *et al.* (2012) observaram que a quantidade adsorvida estimada pelo modelo de Yan aumentou com a concentração inicial, mas diminuiu com o incremento de adsorvente no leito e na vazão na adsorção de cromo hexavalente em lignina ativada com ácido ortofosfórico.

Observa-se na Tabela 4.15 que o aumento da concentração inicial, assim como da vazão de alimentação aumentaram os valores da constante a_y . No entanto, o valor deste parâmetro diminuiu com o aumento da massa de adsorvente.

O aumento de a_y foi observado por Calero *et al.* (2009) com o aumento da concentração inicial entre 50 e 100 mg L⁻¹ na biossorção de cromo. Este parâmetro também aumentou com o incremento da vazão em outros estudos encontrados na literatura (ROJAS-MAYORGA *et al.*, 2015; SONG *et al.*, 2011).

4.6.4 Comparação dos modelos analíticos

A Tabela 4.16 apresenta a média dos coeficientes de determinação (R^2) dos ajustes de todos os experimentos relativos aos planejamentos da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol aos modelos de Thomas, Bohart-Adams e Yan. Além disso, também foi calculada a média dos erros relativos entre as quantidades adsorvidas experimental e predita pelos modelos de Thomas e Yan em termos dos parâmetros q_{th} e q_y (em mg g⁻¹), respectivamente.

Tabela 4.16 – Média dos coeficientes de determinação e das quantidades adsorvidas dos modelos de Thomas, Bohart-Adams e Yan para os experimentos com amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol.

Modelo		Amoxicilina	Diclofenaco	Paracetamol
Thomas	Erro q_{sat}	16,3 ± 7,80 %	28,3 ± 11,7 %	73,0 ± 13,0 %
	R^2	0,9411 ± 0,0187	0,9445 ± 0,0149	0,7834 ± 0,1139
Bohart-Adams	R^2	0,9677 ± 0,0187	0,9708 ± 0,0095	0,9066 ± 0,0647
Yan	Erro q_{sat}	24,7 ± 7,69 %	35,9 ± 11,8 %	79,7 ± 10,2 %
	R^2	0,9949 ± 0,0089	0,9942 ± 0,0041	0,9688 ± 0,0207

O modelo de Bohart-Adams é adequado para reproduzir apenas o comportamento inicial das curvas de ruptura (CRUZ-OLIVARES *et al.*, 2013; MENG *et al.*, 2013). Nesse caso, seu ajuste foi realizado até cerca de 50% da concentração inicial. Pela Tabela 4.16 observa-se que a aplicação deste modelo foi satisfatória para o caso da amoxicilina e do diclofenaco sódico, com média dos coeficientes de determinação de 0,97. Já no caso do paracetamol, a média dos R^2 foi mais baixa, de 0,91.

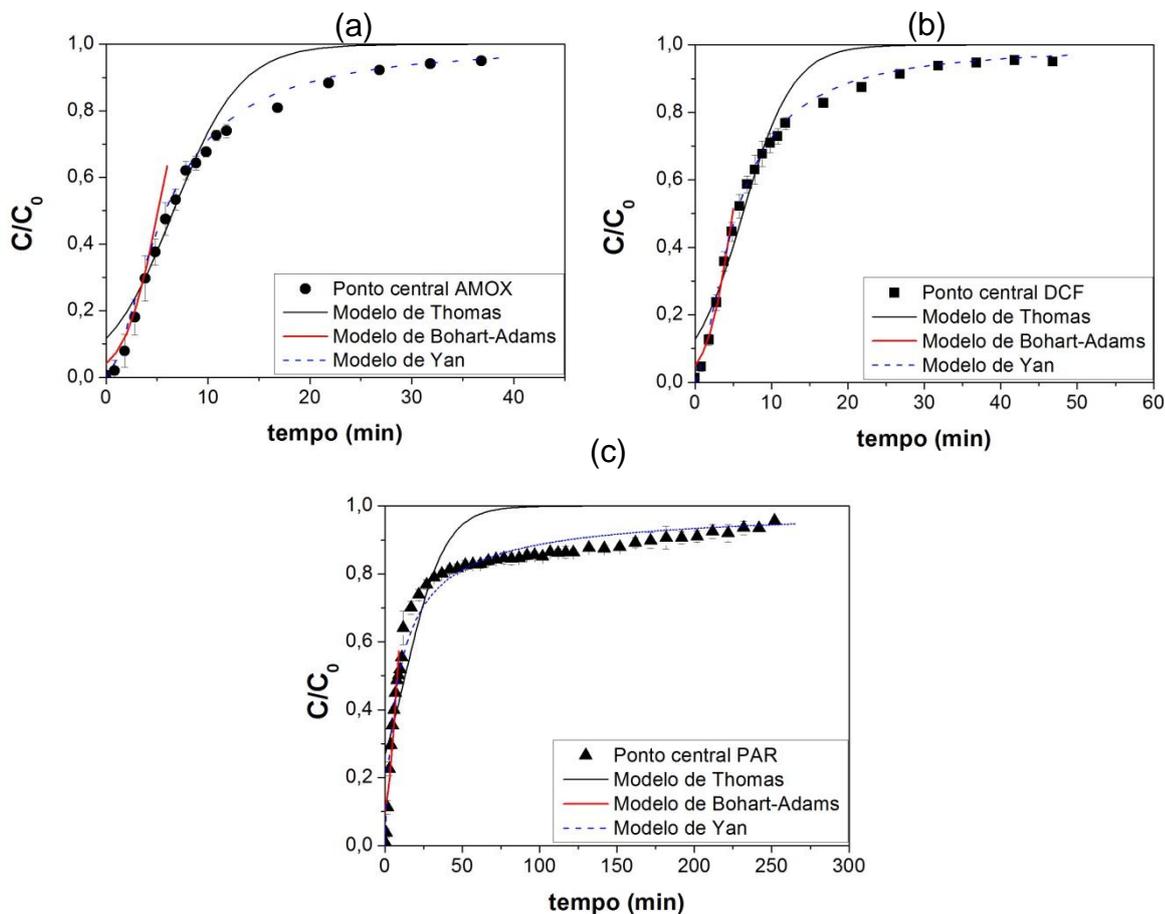
Uma boa concordância do modelo de Bohart-Adams aos dados experimentais indica que a difusão da superfície é a etapa limitante do processo de adsorção (LIAO *et al.*, 2013). Embora este modelo forneça uma abordagem simples e abrangente do comportamento da adsorção em colunas de leito fixo, a sua utilização pode ser válida em muitos casos, ainda que dentro de condições experimentais limitadas (AHMAD; HAMEED, 2010; HAN *et al.*, 2008).

Os modelos de Thomas e de Yan são adequados para descrever processos em que a difusão externa e intrapartícula não são as etapas limitantes do processo de adsorção (CALERO *et al.*, 2009; HAN *et al.*, 2008). O modelo de Thomas considera que a etapa limitante da adsorção seja a transferência de massa na superfície do sólido. Além disso, prevê que o equilíbrio de adsorção seja representado pela isoterma de Langmuir e que a cinética do processo seja reversível e de segunda-ordem (LIM; ARIS, 2014; MONDAL; AIKAT; HALDER, 2016).

De forma geral, verifica-se que entre ajustes realizados o modelo de Yan foi o que apresentou as maiores médias dos R^2 dos e os menores desvios-padrão entre todos os experimentos, para os três fármacos estudados. A comparação entre os modelos estudados também pode ser feita visualmente através da Figura 4.24, onde são apresentadas as curvas de ruptura nos pontos centrais dos planejamentos da amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol e seus respectivos ajustes aos modelos de Thomas, Bohart-Adams e Yan.

É possível observar na Figura 4.24 que os comportamentos das curvas de ruptura dos três fármacos avaliados são melhor representados pelo modelo de Yan. Quando comparado ao modelo de Thomas, ele prevê um avanço da curva de forma mais suave, de forma que os pontos experimentais próximos à zona de saturação sejam mais incorporados ao modelo.

Figura 4.24 – Modelagem das curvas de ruptura nos pontos centrais dos planejamentos da(o): (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol.



O modelo de Yan minimiza os erros matemáticos do modelo de Thomas, além de possuir suas mesmas considerações (CHIAVOLA; D'AMATO; BACIOCCHI, 2012; SONG *et al.*, 2011). Foi constatado no estudo em batelada que as cinéticas dos processos de adsorção dos três fármacos são bem representadas pelo modelo de pseudosegunda ordem, conforme é previsto pelos modelos de adsorção contínua de Thomas e de Yan. No entanto, conforme visto no item 3.4.5, a isoterma de Langmuir não reproduziu adequadamente os dados experimentais do diclofenaco sódico, apresentando valores de R^2 inferiores a 0,96.

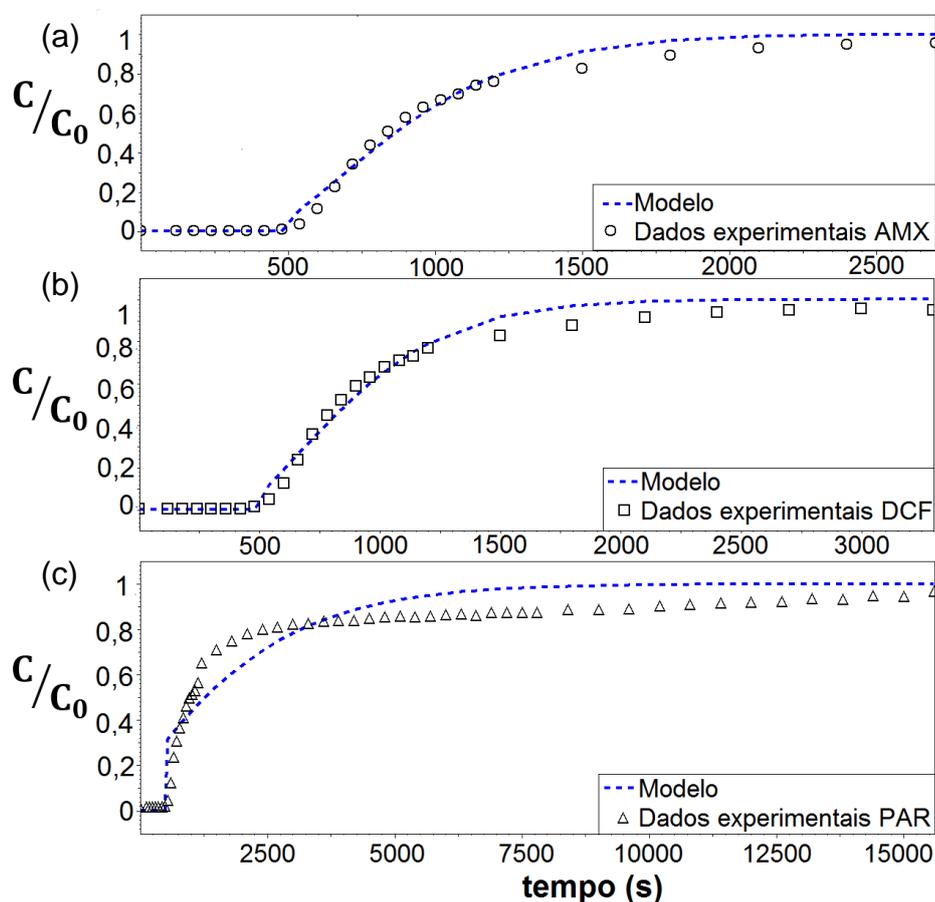
Apesar do modelo de Thomas ter apresentado uma média dos R^2 inferior aos demais (Tabela 4.16), ele foi o que apresentou a melhor predição da quantidade adsorvida pela coluna. A média dos erros relativos entre os valores experimentais até o ponto de saturação e o parâmetro q_{th} do modelo de Thomas foi menor que q_y do modelo de Yan para os três fármacos do estudo: 16,3% para a amoxicilina, 28,3 % para o diclofenaco sódico e 73,0 % para o paracetamol.

No entanto, o modelo de Yan foi o que melhor representou o comportamento global das curvas de ruptura dos experimentos que foram realizadas na adsorção dos fármacos em carvão ativado granulado. Tal observação é corroborada através do fato de que as médias dos R^2 para este modelo são maiores que para os demais, para os três fármacos. Outros autores chegaram a conclusões semelhantes, como no caso da biossorção de cromo (CALERO *et al.*, 2009), zinco (SENTHILKUMAR *et al.*, 2006) e chumbo (CRUZ-OLIVARES *et al.*, 2013).

4.7 Modelagem matemática no software EMSO

A Figura 4.25 apresenta os ajustes do modelo numérico proposto no software EMSO aos experimentos na condição do ponto central do planejamento dos três fármacos.

Figura 4.25 – Ajustes do modelo proposto no software EMSO aos experimentos na condição do ponto central dos planejamentos da(o): (a) amoxicilina; (b) diclofenaco sódico; e (c) paracetamol.



Observa-se que o modelo proposto foi capaz de prever satisfatoriamente o comportamento da adsorção em leito fixo da amoxicilina e do diclofenaco sódico. No entanto, ele demonstrou se afastar do comportamento da curva de ruptura do analgésico paracetamol.

A estimação dos parâmetros k_c , em min^{-1} , para todos os experimentos em leito fixo dos três fármacos foi realizada e é apresentada pela Tabela 4.17.

Tabela 4.17 – Estimação de parâmetros relativa à modelagem numérica da coluna de leito fixo para a amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol.

Condições experimentais			Amoxicilina		Diclofenaco sódico		Paracetamol	
C_0	W	Q	$k_c(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_c(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_c(\text{min}^{-1})$	R^2
20	0,50	3	0,2176	0,9815	0,2948	0,9907	0,1613	0,9747
100	0,50	3	0,3251	0,9762	0,3749	0,9917	0,1987	0,9790
20	1,50	3	0,0747	0,9840	0,0663	0,9910	0,0260	0,8179
100	1,50	3	0,1240	0,9840	0,1650	0,9931	0,0569	0,9650
20	0,50	5	0,5240	0,9885	0,6413	0,9822	0,3953	0,9849
100	0,50	5	0,2774	0,9336	0,5763	0,9904	0,4143	0,9858
20	1,50	5	0,2008	0,9800	0,1508	0,9812	0,0576	0,8614
100	1,50	5	0,2917	0,9908	0,2914	0,9919	0,0859	0,9453
60	1,00	4	0,1872	0,9925	0,1701	0,9903	0,0837	0,9531
60	1,00	4	0,1526	0,9851	0,1629	0,9894	0,0719	0,9183
60	1,00	4	0,1987	0,9893	0,1664	0,9893	0,0736	0,9337
<i>Média</i>				0,9805		0,9892		0,9381
<i>Desvio padrão</i>				0,0163		0,0039		0,0541

Onde: C_0 é a concentração inicial do contaminante, em mg L^{-1} ; W é a massa de adsorvente no leito, em g; Q a vazão de alimentação da coluna, em mL min^{-1} .

Pode-se observar que o parâmetro k_c aumentou com o aumento da concentração inicial e da vazão, na maioria dos casos, e diminuiu com o aumento da massa de carvão no leito. Tais observações indicam que a adsorção em leito fixo é favorecida a uma alta concentração inicial, menor quantidade de adsorvente e maior vazão, sendo garantida uma taxa de adsorção maior nessas condições, conforme previsto pela equação 20.

De forma geral, a aplicação do modelo numérico proposto retornou coeficientes de determinação satisfatórios para todos os experimentos realizados. A média dos valores de R^2 foi superior as médias dos modelos de Thomas e Bohart-Adams mas inferior as médias do modelo de Yan (Tabela 4.16), para os fármacos. Assim, pode-se concluir que a utilização de um modelo mais complexo e de resolução numérica não trouxe vantagens quando comparado ao modelo analítico de Yan para a adsorção dos fármacos estudados em carvão ativado comercial, sendo possível obter uma predição satisfatória das curvas de ruptura utilizando um modelo mais simples.

Capítulo 5

Conclusão

A adsorção em carvão ativado granulado foi estudada para três fármacos de diferentes classes frequentemente detectados em água e efluentes: o antibiótico amoxicilina (AMX); o anti-inflamatório diclofenaco sódico (DCF); e o analgésico paracetamol (PAR).

O carvão ativado comercial foi utilizado na granulometria entre 2,00 e 2,38 mm. O mesmo foi caracterizado em termos do potencial zeta, onde foi verificado que sua superfície é negativa na faixa de pH de 4 a 10 e levemente positiva em pH 2. A densidade aparente do sólido foi estimada em $0,49 \text{ g cm}^{-3}$, ponto de carga zero de 6,67 e a área superficial pelo método BET correspondeu a $462,96 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$. O carvão utilizado era essencialmente microporoso, com volume de microporos de $0,20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e volume de mesoporos de $0,07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

O leito de adsorvente da coluna de adsorção apresentou densidade de empacotamento de $0,88 \text{ g cm}^{-3}$ e porosidade de 0,65. Tais valores encontram-se dentro dos valores de referência da literatura.

No processo em batelada, a primeira variável a ser estudada foi o pH. Através de testes estatísticos foi constatado que a mudança no pH da solução não teve influência significativa sobre o percentual de remoção dos três fármacos. Logo, foi mantido o pH natural das soluções na realização dos demais ensaios: 5,5 no caso da AMX e 5,8 para o DCF e PAR.

Com o objetivo de avaliar a influência do tempo de contato, foi verificado que, nas condições estudadas, o equilíbrio de adsorção da AMX e do DCF foi atingido após 150 min. Já o percentual de remoção do PAR estabilizou após cerca de 180 min.

Na investigação da cinética de adsorção, o modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor representou os comportamentos das curvas da quantidade adsorvida pelo tempo para os três fármacos. Na condição de equilíbrio, a remoção de AMX atingiu um percentual de 27% e uma capacidade de adsorção de $0,55 \text{ mg g}^{-1}$. 65% do DCF em solução foi removido pela adsorção em carvão ativado, relativo a uma capacidade máxima de $1,2 \text{ mg g}^{-1}$. Já no estudo do PAR obteve-se o maior percentual de remoção, 90%, e uma capacidade máxima de adsorção de $1,7 \text{ mg g}^{-1}$.

O efeito da concentração de carvão na solução foi avaliado utilizando tempos superiores aos do equilíbrio verificados nos ensaios anteriores. Com isso, foi observada uma concentração ótima de sólido adsorvente de 10 g L^{-1} para a AMX e o PAR, e de $12,5 \text{ g L}^{-1}$ o DCF. A quantidade adsorvida de fármaco também foi investigada como função da concentração de carvão, onde foi observado que a mesma diminuiu com o aumento da concentração de adsorvente. Em concentrações muito elevadas de sólido, pode haver agregação das partículas do adsorvente e aumento na interação entre as mesmas, causando uma queda na eficiência de adsorção pelo excesso de área disponível.

O equilíbrio de adsorção foi estudado utilizando a concentração ótima de sólido adsorvente para cada fármaco e tempo de contato de 24 h nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Na investigação da adsorção da AMX, a isoterma que melhor descreveu seu comportamento a 25 e 35 °C foi a de Langmuir, enquanto que a equação de Sips foi a que melhor representou a adsorção do antibiótico a 45 °C. No caso do DCF, a isoterma de Freundlich apresentou melhor ajuste dos dados experimentais. Já o PAR, o modelo de três parâmetros de Redlich-Peterson foi o mais adequado para descrever a adsorção do analgésico nas três temperaturas.

O estudo termodinâmico indicou que a adsorção do DCF e do PAR apresentou valores da variação da energia de Gibbs (ΔG^0) negativos, indicando que a adsorção dos compostos é espontânea. O aumento do valor de ΔG^0 com o aumento da temperatura indica que a adsorção da AMX é favorecida a temperaturas mais elevadas. Os valores positivos de ΔH^0 também revelam que a adsorção é endotérmica. Já as variações de entropia (ΔS^0) foram positivas para o DCF e o PAR,

o que evidencia que o grau de desordem na interface sólido-líquido aumentou para os esses poluentes. Em contrapartida, ΔS^0 foi negativo no caso da AMX, o que indica diminuição no grau de desordem na interface.

Através da realização de planejamentos experimentais distintos para os três fármacos, a adsorção em coluna de leito fixo foi investigada. Os efeitos da concentração inicial, massa de adsorvente e vazão foram estudados em termos da influência sobre o tempo de saturação da coluna (t_{sat}), além da quantidade adsorvida (q_{sat}).

Foi observado que o tempo de saturação diminuiu com o aumento da concentração inicial e da vazão para os três fármacos. O aumento dessas variáveis diminui a resistência à transferência de massa do sistema, o que ocasiona uma saturação mais rápida do adsorvente. Já a massa de adsorvente exibiu efeito positivo. Quanto menor o leito, menos sítios ativos disponíveis para a adsorção, e mais rápido o sólido é saturado.

A quantidade adsorvida na coluna aumentou com o aumento da concentração inicial e diminuição da vazão de alimentação. No caso da AMX e do DCF, o aumento da massa de adsorvente não aumentou q_{sat} , apesar do aumento de área disponível para a adsorção. A quantidade de adsorvente só teve efeito positivo no caso do PAR, sendo obtidos maiores valores de q_{sat} para leitos maiores de carvão.

Na comparação entre as curvas de ruptura nas mesmas condições para a AMX, o DCF e também para o PAR, foi observado que a adsorção em modo contínuo refletiu o comportamento da adsorção em batelada. Entre os três compostos, o que exibiu menor afinidade com o carvão ativado, assim como o maior tamanho de molécula foi a AMX, seguido do DCF e do PAR. A amoxicilina foi o fármaco que atingiu o menor percentual de remoção e a menor quantidade adsorvida nas mesmas condições dos outros fármacos no ensaio em batelada. Como consequência, ela também foi o poluente que apresentou os menores tempos de saturação, seguido do DCF e do PAR.

A modelagem das curvas de ruptura foi realizada utilizando três modelos analíticos reportados pela literatura: modelo de Thomas, de Bohart-Adams e de Yan. Na comparação entre as médias dos coeficientes de determinação de todos os experimentos dos planejamentos, foi constatado que o modelo de Yan foi o que melhor reproduziu o comportamento das curvas de ruptura para os três fármacos.

O modelo numérico proposto no software EMSO retornou valores médios de R^2 superiores às médias dos modelos de Thomas e Bohart-Adams mas inferior as médias do modelo de Yan, para os três fármacos. Logo, a utilização de um modelo mais complexo não trouxe vantagens expressivas quando comparado ao modelo analítico de Yan.

O presente trabalho mostrou que os processos de adsorção com carvão ativado granulado, tanto em batelada quanto em coluna de leito fixo, são eficazes para a remoção dos fármacos amoxicilina, diclofenaco sódico e paracetamol de soluções aquosas. Dessa forma, essa tecnologia afirma-se como uma alternativa viável para o tratamento avançado de água e efluentes que contenham esses poluentes.

É importante observar também que essa pesquisa serve como uma abordagem inicial para que outros estudos possam ser realizados, principalmente no que se refere a aplicação da adsorção em grande escala. Para tanto, como sugestões para trabalhos futuros indica-se:

- investigar o comportamento da adsorção dos fármacos em mistura (adsorção multicomponente);
- estudar a remoção de outros fármacos, especialmente de outras classes terapêuticas;
- aplicar a adsorção para o tratamento de efluentes reais, como os provenientes de hospitais e indústrias farmacêuticas, que contenham maiores concentrações de fármacos em solução;
- comparar os resultados obtidos da adsorção em carvão ativado comercial com outros adsorventes.

APÊNDICE A

A.1 Testes estatísticos dos ensaios de pH

Com os resultados obtidos nos ensaios de pH dos fármacos, uma análise de variância (ANOVA) fator único foi realizada para o seguinte teste de hipóteses:

H_0 : Não há diferença significativa entre os percentuais de remoção obtidos para diferentes valores de pH testados.

H_1 : Há diferença significativa entre os percentuais.

Amoxicilina

Tabela A.1– Análise de variância do ensaio de pH para a amoxicilina.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0135	4	0,0034	3,0380	0,1272	5,1922
Dentro dos grupos	0,0056	5	0,0011			

*gl: graus de liberdade

O valor de p, o qual representa a probabilidade de significância da análise realizada, é maior que o p estabelecido de 0,05 (95% de confiança) entre as repetições:

$$p = 0,13 > 0,05$$

Além disso, o valor de $f_{\text{calculado}} = 3,04$ é menor que $f_{\text{crítico}} = 5,19$, o que leva a aceitar a hipótese H_0 , pois não há evidência estatística para provar a hipótese H_1 .

Diclofenaco sódico

Tabela A.2– Análise de variância do ensaio de pH para o diclofenaco sódico.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0101	3	0,0034	4,5207	0,0895	6,5914
Dentro dos grupos	0,0030	4	0,0007			

*gl: graus de liberdade

O valor de p , o qual representa a probabilidade de significância da análise realizada, é maior que o p estabelecido de 0,05 (95% de confiança) entre as repetições:

$$p = 0,08 > 0,05$$

Além disso, o valor de $f_{\text{calculado}} = 4,52$ é menor que $f_{\text{crítico}} = 6,59$, o que leva a aceitar a hipótese H_0 , pois não há evidência estatística para provar a hipótese H_1 .

Paracetamol

Tabela A.3 – Análise de variância do ensaio de pH para o paracetamol.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0071	4	0,0018	0,4079	0,7972	5,1922
Dentro dos grupos	0,0218	5	0,0044			

*gl: graus de liberdade

O valor de p , o qual representa a probabilidade de significância da análise realizada, é maior que o p estabelecido de 0,05 (95% de confiança) entre as repetições:

$$p = 0,80 > 0,05$$

Da mesma forma, o valor de $f_{\text{calculado}} = 0,41$ é menor que $f_{\text{crítico}} = 5,19$. Com isso, afirma-se que não há evidência estatística para provar a hipótese H_1 .

Conclui-se, então, que os percentuais de remoção no processo de adsorção em carvão ativado em diferentes pHs, tanto para a amoxicilina quanto para o diclofenaco sódico e o paracetamol não apresentam diferença estatística.

A.2 Testes estatísticos dos ensaios de tempo de adsorção

Com os resultados obtidos nos ensaios de tempo dos fármacos, uma análise de variância (ANOVA) fator único foi realizada para o seguinte teste de hipóteses:

H_0 : Não há diferença significativa entre os percentuais de remoção obtidos entre os valores de tempo analisados.

H₁: Há diferença significativa entre os percentuais.

Amoxicilina

Tabela A.4 – Análise de variância do ensaio de tempo da amoxicilina entre 150 a 240 min.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0006	2	0,0003	0,5708	0,6165	9,5521
Dentro dos grupos	0,0016	3	0,0005			

*gl: graus de liberdade

Como o valor de p de 0,62 é superior ao valor de p estabelecido de 0,05 e, além disso, $f_{\text{calculado}} = 0,57$ é menor que $f_{\text{crítico}} = 9,55$, pode-se afirmar que dentro deste conjunto não há diferença estatisticamente significativa.

Diclofenaco sódico

Tabela A.5– Análise de variância do ensaio de tempo do diclofenaco sódico entre 150 a 330 min.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,008187	6	0,001365	1,250084	0,38436	3,865969
Dentro dos grupos	0,007641	7	0,001092			

*gl: graus de liberdade

Como o valor de p de 0,38 é superior ao valor de p estabelecido de 0,05 e, $f_{\text{calculado}} = 1,25$ é menor que $f_{\text{crítico}} = 3,87$, pode-se afirmar que dentro deste conjunto não há diferença estatisticamente significativa.

Paracetamol

Tabela A.6– Análise de variância do ensaio de tempo do paracetamol entre 180 a 360 min.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0048	6	0,0008	1,2854	0,3714	3,8660
Dentro dos grupos	0,0043	7	0,0007			

*gl: graus de liberdade

Como o valor de p de 0,37 é superior ao valor de p estabelecido de 0,05 e, $f_{\text{calculado}} = 1,29$ é menor que $f_{\text{crítico}} = 3,87$, pode-se afirmar que dentro deste conjunto não há diferença estatisticamente significativa.

A.3 Testes estatísticos dos ensaios de concentração de adsorvente

Os resultados obtidos nos ensaios de concentração de adsorvente para os três fármacos foram analisados estatisticamente através de uma análise de variância (ANOVA) fator único para o seguinte teste de hipóteses:

H_0 : Não há diferença significativa entre os percentuais de remoção obtidos entre as diferentes concentrações de carvão.

H_1 : Há diferença significativa entre os percentuais.

Amoxicilina

Tabela A.7– Análise de variância do ensaio de concentração de adsorvente da amoxicilina entre os valores de 10 a 15 g L⁻¹.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0046	2	0,0023	6,1300	0,0872	9,5521
Dentro dos grupos	0,0011	3	0,0004			

*gl: graus de liberdade

O valor de p é maior que o p estabelecido de 0,05 (95% de confiança) entre as repetições:

$$p = 0,09 > 0,05$$

Além disso, $f_{\text{calculado}} = 6,13$ é menor que $f_{\text{crítico}} = 9,55$. Logo, optou-se por assumir o valor de 10 g L⁻¹ como aquele em que o máximo percentual de remoção é atingido.

Diclofenaco sódico

Tabela A.8– Análise de variância do ensaio de concentração de adsorvente do diclofenaco sódico entre os valores de 12,5 a 20 g L⁻¹.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,1580	2	0,0790	0,2957	0,7543	5,1433
Dentro dos grupos	1,6027	6	0,2671			

*gl: graus de liberdade

O valor de p de 0,75 é muito superior ao valor de p estabelecido de 0,05. Além disso, $f_{\text{calculado}} = 0,29$ é menor que $f_{\text{crítico}} = 5,14$, podendo ser possível afirmar que dentro deste conjunto não há diferença estatisticamente significativa.

Paracetamol

Tabela A.9 – Análise de variância do ensaio de concentração de adsorvente do paracetamol entre os valores de 10 a 15 g L⁻¹.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,00254	2	0,0013	4,0566	0,1403	9,5521
Dentro dos grupos	0,0009	3	0,0003			

*gl: graus de liberdade

Como o valor de p de 0,14 é maior que o valor de p estabelecido de 0,05, e $f_{\text{calculado}} = 4,06$ seja menor que $f_{\text{crítico}} = 9,55$. Logo, pode-se afirmar que dentro deste conjunto não há diferença estatisticamente significativa.

APÊNDICE B

DOUTORADO SANDUÍCHE

O Apêndice B tem o objetivo apresentar os resultados do doutorado sanduíche que foi realizado na Universidade McGill em Montreal (Quebec, Canadá) com bolsa concedida pelo Programa de Doutorado Sanduíche (PDSE) da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). O projeto foi conduzido entre os meses de maio a setembro de 2017 no Laboratório de Bicolóides e Superfícies (*Biocolloids and Surfaces Laboratory*) sob orientação da Professora Nathalie Tufenkji.

B.1 Introdução

O grafeno, um alótropo do carbono, possui muitas propriedades físicas e químicas superiores, como alta condutividade eletrônica e térmica, elevada resistência mecânica, grande área superficial e funcionalização química. O crescimento de pesquisas na área da nanotecnologia tem possibilitado um aumento no estudo das aplicações para o grafeno, e têm proporcionado grandes avanços nas áreas de eletrônica, fotônica, geração e armazenamento de energia, sensores e metrologia, bioaplicações além de aplicações ambientais (CHEN; YAN, 2011; SHEN; FANG; CHEN, 2015).

O óxido de grafeno (OG) é um derivado muito importante do grafeno e tem sido amplamente utilizado em materiais compósitos. A superfície do OG apresenta um elevado teor de grupos funcionais, como hidroxila e a carbonila, o que melhora substancialmente a capacidade do OG em se ligar a outros materiais (LI *et al.*, 2016a; ZHUANG *et al.*, 2016). Além disso, devido à sua elevada área superficial específica, o OG tem atraído a atenção na sua aplicação como um adsorvente de alta performance para os compostos orgânicos e íons metálicos em águas contaminadas. No entanto, a recuperação do OG na corrente líquida após o processo de tratamento é difícil devido à sua natureza altamente estável em ambientes aquosos (ZHAO; REN; CHENG, 2012).

Dessa forma, o desenvolvimento de estruturas 3D do OG tem sido reconhecida como uma das estratégias mais promissoras para o "*bottom-up*" da nanotecnologia, de forma que este nicho de pesquisa se tornou o mais atrativo nos últimos quatro

anos (SHEN; FANG; CHEN, 2015). Macroestruturas 3D porosas, como os hidrogéis, têm sido investigadas como forma de explorar a sua elevada área superficial e também facilitar a sua recuperação na água tratada. Os hidrogéis de OG têm sido aplicados como adsorventes no tratamento de água para a remoção de corantes como o azul de metileno (ZHUANG *et al.*, 2016) e o alaranjando de metila (GAN *et al.*, 2015), e além de metais como o cromo hexavalente (LI *et al.*, 2016b) e o céσιο (JANG; LEE, 2016).

Neste contexto, a formação de hidrogéis robustos com boa capacidade de adsorção tem sido um desafio significativo. Embora o óxido de grafeno seja um dos materiais mais fortes já conhecidos, as propriedades mecânicas dos hidrogéis de OG são criticamente influenciadas pela força de ligação entre as “folhas” que compõem sua nanoestrutura, o que a torna tipicamente fraca.

Os métodos de síntese de hidrogéis existentes podem requerer um elevado gasto energético, além do uso de produtos químicos tóxicos. Entre todos os polímeros que podem ser utilizados nas rotas de síntese, os polissacarídeos naturais têm recebido grande atenção, uma vez que são ecologicamente mais apropriados, biocompatíveis e abundantes na natureza (Tan *et al.* 2013).

O grupo de pesquisa da Professora Dr^a. Nathalie Tufenkji, do Departamento de Engenharia Química da Universidade de McGill (Montreal, QC, Canadá), desenvolveu um método simples para a preparação de hidrogéis de OG de estrutura ultra reforçada a baixa pressão utilizando a vitamina C como um agente de ligação. A síntese proposta incorpora nanocristais de celulose (NCCs), um polissacarídeo natural, como o reforço para a nanoestrutura dos hidrogéis. Resultados anteriores obtidos pelo seu grupo de pesquisa demonstraram que os hidrogéis formados por esta técnica são excepcionalmente fortes, além de demonstrarem boa capacidade de adsorção de corantes e metais.

Assim, o plano de trabalho estabelecido para o projeto do doutorado sanduíche se propôs a realizar a síntese do hidrogel de óxido de grafeno através da rota desenvolvida pelo grupo de pesquisa da Professora Nathalie Tufenkji e realizar a sua aplicação no tratamento de água. A capacidade de adsorção do hidrogel de grafeno foi avaliada em termos da remoção de três tipos de contaminantes, sendo um corante (azul Be metileno), um fármaco (diclofenaco sódico) e um metal (cobre). O processo de adsorção foi realizado em batelada e em coluna de leito fixo, utilizando o hidrogel

de OG sintetizado e também o carvão ativado granulado comercial nas mesmas condições experimentais para fins de comparação.

B.2. Objetivos

Os objetivos do plano de estudo proposto compreenderam:

- Realizar a síntese do hidrogel de óxido de grafeno nanosuportado com vitamina C;
- Investigar a aplicação do hidrogel de OG como adsorvente na adsorção dos contaminantes azul de metileno (AM), diclofenaco sódico (DCF) e cobre (Cu^{2+}) em água em processo em batelada e em coluna de leito fixo.
- Comparar os resultados de capacidade de adsorção do hidrogel de OG com o carvão ativado granulado comercial.

B.3. Metodologia

A metodologia experimental, assim como a infraestrutura laboratorial específica é descrita nos tópicos a seguir. Todos os reagentes descritos, assim como os equipamentos foram disponibilizados pelo Laboratório de Biocolóides e Superfícies da Universidade de McGill.

B.3.1 Principais reagentes

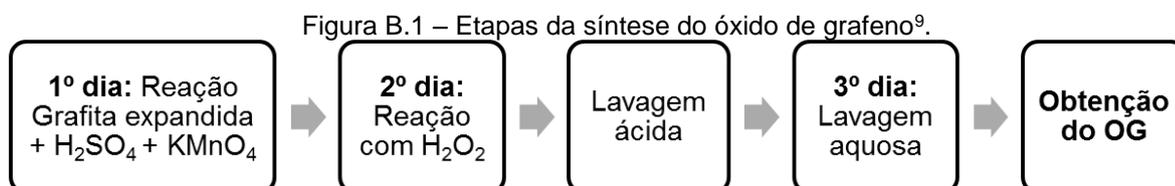
Os principais reagentes utilizados no projeto estão listados na Tabela B.1.

Tabela B.1 – Reagentes utilizados no projeto de doutorado sanduíche.

Reagente	Fornecedor/ Especificação
Azul de metileno	Merck
Diclofenaco sódico	Sigma-Aldrich
Sulfato ferroso	Sigma Aldrich
Carvão ativado comercial granulado	Cabot/ Norit 1240

B.3.2 Síntese do óxido de grafeno

As etapas de síntese do óxido de grafeno são mostradas na Figura B.1. O processo era dividido em etapas sucessivas, realizadas ao longo de três dias.



B.3.3 Síntese do hidrogel de óxido de grafeno

Para realizar a síntese do hidrogel, o óxido de grafeno (OG) previamente preparado era misturado com nanocristais de celulose (NCC) em frascos de vidro. Posteriormente, vitamina C (VC) era adicionada a mistura de forma a se atingir a razão mássica (OG:VC) desejada. Os frascos eram agitados vigorosamente em um *vortex* e ultrassom. Posteriormente, eles eram transferidos para um banho de água aquecido até que as dispersões formassem os hidrogéis.

B.3.4 Testes de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados utilizando o hidrogel de óxido de grafeno (HOG) e o carvão ativado granulado comercial (CAG) como adsorventes na adsorção dos contaminantes azul de metileno (AM), diclofenaco sódico (DCF) e cobre (Cu^{2+}) em água em processo em batelada e coluna de leito fixo.

Adsorção em batelada

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados em béqueres de capacidade de 600 mL. Para investigação da cinética de adsorção dos contaminantes,

⁹ Tendo em vista que tanto a preparação do OG quanto a rota de síntese dos hidrogéis são processos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa da Prof^a Nathalie Tufenkji que não ainda não foram publicados, maior detalhamento sobre os processos foram suprimidos.

foi utilizado um volume de 200 mL de solução aquosa do contaminante a uma concentração inicial de 20 mg L⁻¹. O hidrogel contendo 20 mg de OG era envolto em um saco de papel, semelhante à um saco de chá, para proteger a peça de hidrogel da agitação vigorosa. Após a adição do adsorvente, a parte superior do béquer era então fechada com filme plástico e envolto em papel alumínio e mantido sob agitação contínua em um agitador de plataforma.

Para a investigação da cinética de adsorção, alíquotas da solução aquosa foram retiradas antes da adição do adsorvente e após 5, 10, 30, 60, 120 e 240 min. Posteriormente as amostras tinham suas concentrações medidas, conforme o método analítico adequado para cada contaminante.

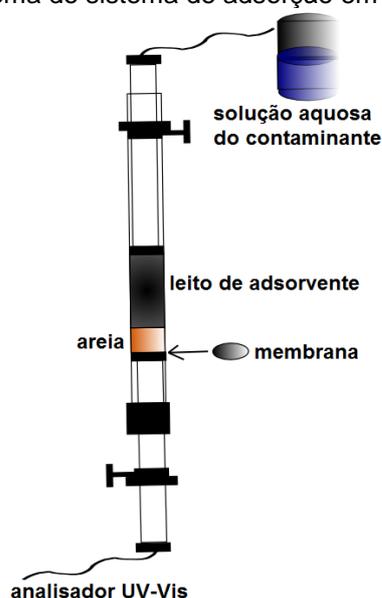
Já na investigação das isotermas de adsorção, os experimentos foram realizados variando-se a concentração inicial do contaminante entre os valores de 15, 20, 30 e 40 mg L⁻¹ e 24 h de contato.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata e a temperatura ambiente (~ 22 °C). Os mesmos procedimentos foram adotados para os experimentos utilizando carvão ativado granulado comercial.

Adsorção em coluna de leito fixo

Os experimentos de adsorção em leito fixo foram realizados utilizando o sistema disponível no laboratório, ilustrado pela Figura B.2.

Figura B.2 – Esquema do sistema de adsorção em coluna de leito fixo.



A solução contendo o contaminante era bombeada em fluxo descendente através da coluna a uma vazão controlada de 0,5 mL min⁻¹. O leito era formado pelo adsorvente e suportado por uma camada de 1,0 g de areia previamente lavada e seca. Uma membrana de celulose era posicionada na parte de baixo do leito para evitar que sólidos fossem carregados através da mangueira de saída da coluna.

B.3.4 Metodologia analítica

A concentração de cada contaminante foi determinada através de diferentes métodos analíticos, conforme demonstra a Tabela B.2.

Tabela B.2 – Métodos analíticos dos contaminantes estudados.

Contaminante	Método
Azul de metileno	<i>Espectrofotometria UV de onda de 664 nm</i>
Diclofenaco sódico	<i>Cromatografia Líquida de alta eficiência (HPLC)</i>
Cobre	<i>Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES)</i>

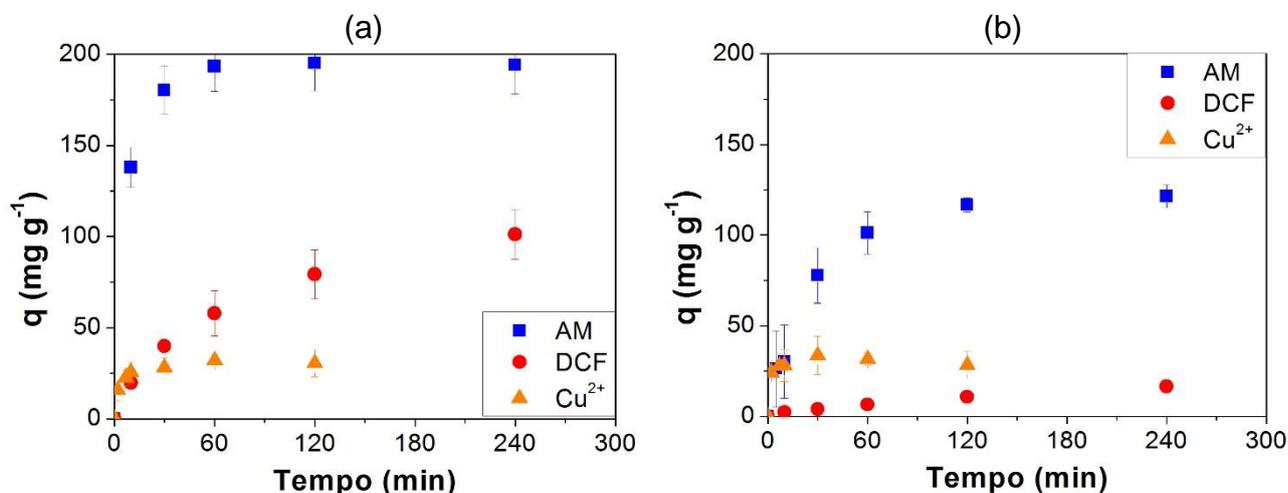
B.4 Resultados e discussão

B.4.1 Cinética de adsorção

Os resultados dos ensaios da cinética de adsorção do azul de metileno (AM), diclofenaco sódico (DCF) e cobre (Cu²⁺) utilizando o hidrogel de OG e o carvão ativado são apresentados na Figura B.3.

É possível observar que foram obtidas maiores capacidades de adsorção utilizando o hidrogel de OG com o adsorvente na comparação com o carvão ativado comercial para os três contaminantes estudados. A Figura B.3 apresenta os valores da capacidade de adsorção e os percentuais de remoção de cada adsorvente obtidos experimentalmente.

Figura B.3– Cinética de adsorção do azul de metileno, diclofenaco sódico e cobre utilizando o: (a) hidrogel de OG; e (b) carvão ativado granulado comercial ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, massa de adsorvente = 20 mg, $V = 200 \text{ mL}$).



Observa-se que a capacidade de adsorção do hidrogel de OG para o corante azul de metileno foi de 194 mg g^{-1} , relativa a uma remoção de 96%, enquanto que a capacidade obtida com o CAG foi de 121 mg g^{-1} e percentual de remoção de 68%. Essa diferença se deve não só a interação dos grupos funcionais nas superfícies dos adsorventes com o adsorvato, mas também às diferentes áreas superficiais. O hidrogel de OG apresenta uma área de $2080 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto que a área superficial do carvão ativado da Cabot (Norit 1240) é de $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Zhao, Ren e Cheng (2012) na sua investigação da adsorção do AM em hidrogel (ou “*esponja*”, tradução literal) de grafeno obtiveram uma capacidade de adsorção de 184 mg g^{-1} após 4 h de contato entre adsorvato e adsorvente e concentração inicial de aproximadamente 60 mg L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Com relação ao diclofenaco sódico, a capacidade de adsorção do HOG foi de 101 mg g^{-1} (remoção de 60%) e de apenas $16,5 \text{ mg g}^{-1}$ com o CAG (remoção de 9%). Já para o cobre, as capacidades de adsorção foram mais próximas, de $30,5$ e $24,8 \text{ mg g}^{-1}$ para o HOG e o CAG, e as remoções de 15,7 % e 12,5 %, respectivamente.

Tabela B.3 – Parâmetros e coeficientes de determinação dos modelos de PPO e PSO na cinética de adsorção AM, DCF e Cu²⁺ utilizando o hidrogel de OG e carvão ativado granulado comercial como adsorventes.

		Azul de Metileno		Diclofenaco sódico		Cobre	
		HOG	CAG	HOG	CAG	HOG	CAG
Experimental	q_{exp} (mg g ⁻¹)	194,2	121,4	101,3	16,5	30,5	24,8
	Remoção (%)	96,3	68,0	60,2	9,1	15,7	12,5
Pseudoprimeira ordem	q_e (mg g ⁻¹)	137,4	116,4	79,67	16,04	25,87	17,13
	k_1 (min ⁻¹)	0,1782	2,99 10 ⁻²	2,13 10 ⁻²	8,40 10 ⁻³	0,1693	0,4410
	R ²	0,9756	0,9929	0,9960	0,9940	0,9607	0,9408
Pseudosegunda ordem	q_e (mg g ⁻¹)	196,1	131,6	112,36	19,84	31,15	28,74
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	2,86 10 ⁻³	4,27 10 ⁻⁴	2,26 10 ⁻⁴	6,47 10 ⁻⁴	1,95 10 ⁻²	3,54 10 ⁻²
	R ²	0,9997	0,9875	0,9444	0,7840	0,9984	0,9963

Em todos os casos, o hidrogel de OG mostrou ser um adsorvente mais eficiente na remoção dos três compostos avaliados nas mesmas condições experimentais. No entanto, é importante salientar que, para uma futura aplicação no tratamento de água e efluentes, o adsorvente proposto requer uma rota de síntese de grande complexidade. Já o carvão ativado granulado comercial, apesar de ter apresentado menor capacidade de adsorção para estes contaminantes, apresenta grande disponibilidade.

Os modelos analíticos de pseudoprimeira (equação 2) e pseudosegunda ordem (equação 3) foram utilizados na análise dos dados. Os valores dos parâmetros cinéticos bem como dos coeficientes de determinação são apresentados na Tabela B.3.

Entre os dois modelos cinéticos estudados, o de pseudosegunda ordem foi o que melhor reproduziu o comportamento da adsorção do azul de metileno no hidrogel de OG, com um R² de 0.9997. Além disso, o valor de q_e estimado pelo modelo de PSO apresentou um erro relativo inferior a 1 % em relação à capacidade de adsorção experimental obtida. No caso do CAG, os dois modelos retornaram valores de R² muito próximos. Apesar do modelo de PPO apresentar o maior valor de R², de 0.9929, o

erro relativo entre q_e predito pelo modelo de PSO e o valor experimental foi menor, cerca de 4 %.

A adsorção do diclofenaco sódico seguiu uma cinética de pseudoprimeira ordem, tanto no caso do HOG quanto no CAG da marca Cabot ($R^2 > 0,99$). O modelo de PSO foi o que apresentou a melhor predição de q_e na adsorção do DCF no HOG, com erro de 11 %. No entanto, na adsorção do DCF no CAG comercial, a predição de q_e pelo modelo de PPO foi a que apresentou menor erro relativo, de 2,6 %, em relação ao valor de q_e experimental.

Na comparação com a investigação da cinética de adsorção do carvão ativado granulado comercial apresentada no item 3.4.3, foi observado que os modelos de PPO e PSO apresentaram coeficientes de determinação semelhantes na adsorção do DCF no carvão ativado da marca Êxodo Científica. No entanto, verificou-se através do comportamento dos dados experimentais que adsorção do fármaco seguiu uma cinética de pseudosegunda ordem.

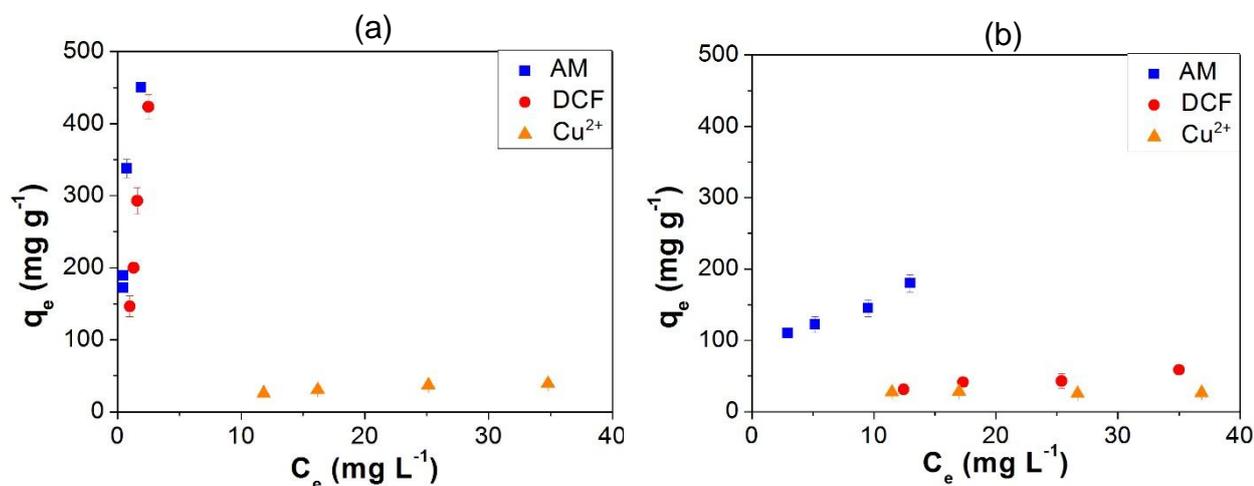
Já na avaliação da cinética de adsorção do metal cobre, tanto a adsorção utilizando o HOG quanto o CAG seguiram cinética de pseudosegunda ordem, com R^2 superiores a 0,99. Os erros relativos entre os valores experimentais e preditos de q_e na adsorção em HOG e CAG foram de 2 % e 15,7 %, respectivamente.

B.4.2 Isotermas de adsorção

Para investigar as isotermas de adsorção foram realizados experimentos seguindo os protocolos do laboratório com as concentrações iniciais de 15, 20, 30 e 40 mg L⁻¹ dos contaminantes e tempo de contato de 24 h. Os resultados obtidos para os dois adsorventes são mostrados nos gráficos da Figura B.4.

Observa-se que as isotermas de adsorção dos três contaminantes são favoráveis no intervalo estudado, tanto na superfície do HOG quanto do CAG comercial. Os pontos das isotermas relativos às concentrações iniciais mais elevadas mostraram-se superiores no caso do HOG, indicando que as capacidades de adsorção são mais elevadas, principalmente nos casos do AM e do DCF.

Figura B.4 – Isotermas de adsorção do azul de metileno, diclofenaco sódico e cobre utilizando o: (a) hidrogel de OG; e (b) carvão ativado granulado comercial (massa de adsorvente = 20 mg, V = 200 mL, tempo de contato de 24h, T = 22°C).



Para avaliar o comportamento do equilíbrio de adsorção dos três contaminantes, as isotermas de Langmuir e de Freundlich foram ajustadas aos dados experimentais. Os resultados são apresentados na Tabela B.4.

Tabela B.4 – Parâmetros e coeficientes de determinação das isotermas de Langmuir e Freundlich da adsorção do azul de metileno, diclofenaco sódico e cobre no hidrogel de OG e carvão ativado granulado comercial.

			Azul de metileno		Diclofenaco sódico		Cobre	
			HOG	GAC	HOG	GAC	HOG	GAC
<i>Langmuir</i>	q_e	mg g^{-1}	1428,6	188,7	123,5	91,74	54,95	25,13
	k_1	min^{-1}	0,3182	0,4309	5,400	0,0425	0,0757	0,9277
	R^2		0,9062	0,8667	0,9864	0,9187	0,9938	0,5059
<i>Freundlich</i>	n	mg g^{-1}	1,523	3,150	0,8477	1,845	2,569	16,39
	K_F	$\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	316,8	75,08	149,0	8,169	10,11	32,10
	R^2		0,8695	0,9314	0,9755	0,9146	0,9700	0,5370

O comportamento do equilíbrio de adsorção do azul de metileno na superfície do HOG foi melhor representada pela isoterma de Langmuir ($R^2 = 0,9062$) na comparação com a isoterma de Freundlich ($R^2 = 0,8695$). No entanto, esta última equação foi a que melhor se ajustou aos dados da adsorção do AM em CAG comercial, com $R^2 = 0,9314$, na comparação com o modelo de Langmuir ($R^2 = 0,8667$).

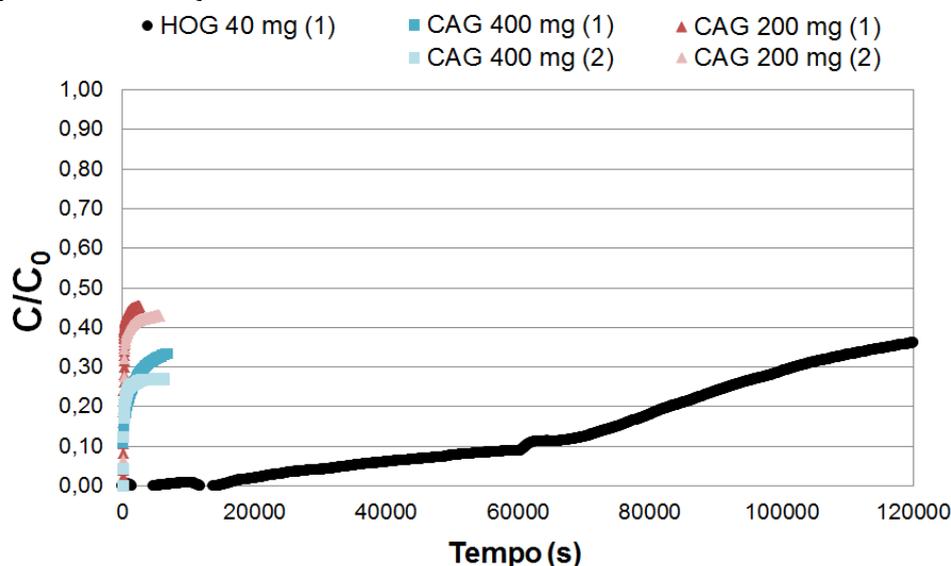
A adsorção do DCF no HOG seguiu o comportamento do modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9864$). Já na adsorção no CAG comercial, os ajustes de Langmuir e Freundlich foram similares, sendo necessária maior investigação a fim de prever o comportamento do restante da curva de equilíbrio. No entanto, segundo os resultados obtidos no presente trabalho e apresentados no item 3.4.5, o equilíbrio do fármaco DCF tende a seguir um comportamento descrito pela isoterma de Freundlich em superfícies de carvões ativados.

O modelo de Langmuir descreveu melhor o comportamento do equilíbrio de adsorção do cobre na superfície do HOG ($R^2 = 0.9938$) na comparação com o modelo de Freundlich ($R^2 = 0.9700$). Já os ajustes dos dois modelos aos dados da adsorção do íon metálico na superfície do CAG não retornaram R^2 satisfatórios. No entanto, a isoterma de Freundlich foi a que apresentou maior R^2 , de 0,5370.

B.4.3 Adsorção em coluna de leito fixo

A adsorção em leito fixo utilizando o hidrogel de óxido de grafeno foi realizada apenas com o diclofenaco sódico. Para formar o leito, um hidrogel contendo 40 mg de OG era triturado manualmente com uma espátula e inserido na coluna, seguindo o protocolo específico de ensaios em coluna de leito fixo do laboratório. Duas quantidades de CAG comercial foram avaliadas: 200 e 400 mg. Os resultados são apresentados pela Figura B.5.

Figura B.5 – Adsorção em leito fixo do diclofenaco sódico em HOG e CAG comercial.



Observa-se que, mesmo utilizando quantidades 5 e 10 vezes superior ao OG contido no hidrogel, a capacidade de adsorção do adsorvente sintetizado é muito maior. A curva de ruptura do DCF no HOG é mais ampla e revela que a adsorção do fármaco ocorre de forma mais lenta e gradual, indicando uma operação mais prolongada. Para um mesmo tempo de operação, a concentração de fármaco detectada na saída da coluna é maior quando empregado CAG no leito em comparação ao HOG.

APÊNDICE C

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

O trabalho desenvolvido nesta tese foi divulgado no meio científico através de publicações em revistas científicas (2), além de eventos nacionais (3) e internacionais (3). A Tabela C.1 apresenta a produção bibliográfica alcançada.

Tabela C.1 – Produção bibliográfica alcançada com a realização deste trabalho.

Ano	Congresso/ Revista	Título
Revistas científicas		
2017	<i>Journal of Cleaner Production</i> (v. 161, p. 947 – 956)	<i>Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling</i>
2018	<i>Journal of Cleaner Production</i> (v.181, p.145 – 154)	<i>Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling</i>
Eventos internacionais		
2016	5º Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente	Remoção de cafeína em solução aquosa por processo de adsorção em batelada utilizando carvão ativado comercial
2017	<i>The 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies</i>	<i>Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column</i>
2018	6º Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente	Adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado granulado por processo em batelada
Eventos nacionais		
2016	XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química	Remoção de cafeína em solução aquosa por processo de adsorção em batelada e coluna de leito fixo utilizando carvão ativado
2016	11º Encontro Brasileiro de Adsorção	Estudo do processo de adsorção de amoxicilina utilizando carvão ativado como sólido adsorvente
2018	12º Encontro Brasileiro de Adsorção	Adsorção de amoxicilina em carvão ativado granulado: cinética, isotermas e curvas de ruptura

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHEAMPONG, M. A. et al. Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 841–848, 2013.

ADRIANO, W. S. et al. Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models. **Biochemical Engineering Journal**, v. 27, n. 2, p. 132–137, 2005.

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 298–303, 2010.

AHMAD, M.; IQBAL, M.; MURTAZA, G. Comparison of bioavailability and pharmacokinetics of diclofenac sodium and diclofenac potassium in normal and alloxan-diabetic rabbits. **Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 42, n. 4, p. 395–400, 2010.

AHMADPOUR, A.; DO, D. D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. **Carbon**, v. 35, n. 12, p. 1723–1732, 1997.

AHMARUZZAMAN, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. **Advances in colloid and interface science**, v. 143, n. 1–2, p. 48–67, 4 nov. 2008.

AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal of colloid and interface science**, v. 287, n. 1, p. 14–24, 1 jul. 2005.

AHMED, M. B. et al. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. **Science of The Total Environment**, v. 532, p. 112–126, 2015.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. **Separation and Purification Technology**, v. 49, n. 3, p. 205–216, maio 2006.

AKSU, Z.; TUNC, O. D. Application of biosorption for penicillin G removal: Comparison with activated carbon. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 2, p. 831–847, 2005.

ALBADARIN, A. B. et al. Modelling and fixed bed column adsorption of Cr(VI)

onto orthophosphoric acid-activated lignin. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 469–477, 2012.

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.

ALLAHDIN, O. et al. Performance of FeOOH-brick based composite for Fe(II) removal from water in fixed bed column and mechanistic aspects. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 12, p. 2732–2742, 2013.

ÁLVAREZ-TORRELLAS, S. et al. Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 936–947, 2016.

ÁLVAREZ, S. et al. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 229–238, 2015.

AMÉRICO, M. A.; MOSSIN, S. A. G.; NISHIYAMA, P. Perfil de fármacos por espectrofotometria no ultravioleta. **Rev. bras. anal. clin.**, v. 40, n. 4, p. 257–259, 2008.

ANDREOZZI, R. et al. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. **Water Research**, v. 37, n. 5, p. 993–1004, 2003.

ANDREOZZI, R. et al. Antibiotics in the Environment: Occurrence in Italian STPs, Fate, and Preliminary Assessment on Algal Toxicity of Amoxicillin. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 24, p. 6832–6838, 2004a.

ANDREOZZI, R. et al. Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. **Water Science and Technology**, v. 50, n. 5, p. 23–28, 2004b.

ANDREOZZI, R. et al. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 3, p. 243–250, 2005.

ASHTON, D.; HILTON, M.; THOMAS, K. V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. **Science of the Total Environment**, v. 333, n. 1–3, p. 167–184, 2004.

AY, F.; KARGI, F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 622–627, 2010.

BABIC, S. et al. Determination of pK_a values of active pharmaceutical ingredients. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 1043–1061, 2007.

BACCAR, R. et al. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. **Chemical Engineering Journal**, v. 211–212, n. November, p. 310–317, 2012.

BALES, J. R.; NICHOLSON, J. K.; SADLER, P. J. Two dimensional proton nuclear magnetic resonance ' maps ' of acetaminophen metabolites Two-Dimensional Acetaminophen Metabolites in Human Urine. **Clinical Chemistry**, v. 31, n. 5, p. 757–763, 1985.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BENOTTI, M. J.; BROWNAWELL, B. J. Distributions of pharmaceuticals in an urban estuary during both dry- and wet-weather conditions. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 16, p. 5795–5802, 2007.

BENREDOUANE, S.; BERRAMA, T.; DOUFENE, N. Strategy of screening and optimization of process parameters using experimental design: application to amoxicillin elimination by adsorption on activated carbon. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 155, p. 128–137, 2016.

BERTOLINI, A. et al. Paracetamol: New vistas of an old drug. **CNS Drug Reviews**, v. 12, n. 3–4, p. 250–275, 2006.

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.

BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. **Journal of the Franklin Institute**, v. 189, n. 5, p. 669, 1920.

BOLONG, N. et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 238, n. 1–3, p. 229–246, 2009.

BORBA, C. E. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo**. [s.l.] Unicamp, 2006.

BOUND, J. P.; VOULVOULIS, N. Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: Implications for risk assessment. **Water Research**, v. 40, n. 15, p. 2885–2892, 2006.

BOXALL, A. B. A. et al. Pharmaceuticals and personal care products in the

environment: what are the big questions? **Environment Health Perspectives**, v. 120, n. 9, p. 1221–1229, 2012.

BUENO, M. J. M. et al. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. **Environmental Pollution**, v. 164, p. 267–273, 2012.

CABAN, M. et al. Determination of pharmaceutical residues in drinking water in Poland using a new SPE-GC-MS(SIM) method based on Speedisk extraction disks and DIMETRIS derivatization. **Science of the Total Environment**, v. 538, p. 402–411, 2015.

CABRERA-LAFAURIE, W. A.; ROMÁN, F. R.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. Removal of salicylic acid and carbamazepine from aqueous solution with Y-zeolites modified with extraframework transition metal and surfactant cations: Equilibrium and fixed-bed adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 899–906, 2014.

CABRERA-LAFAURIE, W. A.; ROMÁN, F. R.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. Single and multi-component adsorption of salicylic acid, clofibric acid, carbamazepine and caffeine from water onto transition metal modified and partially calcined inorganic-organic pillared clay fixed beds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 174–182, 2015.

CABRERA REINA, A. et al. Modelling the photo-Fenton oxidation of the pharmaceutical paracetamol in water including the effect of photon absorption (VRPA). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 295–301, 2015.

CABRITA, I. et al. Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 249–255, 2010.

CALERO, M. et al. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 886–893, 15 nov. 2009.

CALISTO, V. et al. Production of adsorbents by pyrolysis of paper mill sludge and application on the removal of citalopram from water. **Bioresource Technology**, v. 166, p. 335–344, 2014.

CALZA, P. et al. Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, n. 3–4, p. 197–205, 2006.

CANIZARES, P. et al. Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400. **Journal of Hazardous Materials**, v. 131, n. 1–3, p. 243–248, 2006.

CERUTTI, M. L. M. N. **DESSULFURIZAÇÃO DA GASOLINA POR ADSORÇÃO EM ZEÓLITAS “Y” TROCADAS COM COBRE**. [s.l.] UFSC, 2007.

CHANG, S.; LU, C.; LIN, K.-Y. A. Comparisons of kinetics, thermodynamics and regeneration of tetramethylammonium hydroxide adsorption in aqueous solution with graphene oxide, zeolite and activated carbon. **Applied Surface Science**, v. 326, p. 187–194, 2015.

CHAYID, M. A.; AHMED, M. J. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1592–1601, 2015.

CHEN, S. et al. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 114–120, jun. 2012.

CHEN, W.; YAN, L. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures. **Nanoscale**, v. 3, p. 3132–3137, 2011.

CHERN, J.; CHIEN, Y. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves. v. 36, p. 647–655, 2002.

CHIAVOLA, A.; D’AMATO, E.; BACIOCCHI, R. Ion exchange treatment of groundwater contaminated by arsenic in the presence of sulphate. Breakthrough experiments and modeling. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 223, n. 5, p. 2373–2386, 2012.

CONAMA. Resolução 357 de 2005. **Diário Oficial**, n. 053, p. 58–63, 2005.

CONAMA. Resolução 430 de 2011. **Diário Oficial da União**, p. 8, 2011.

CONRAD, K.; BRUUN, H. C. Sorption of zinc and lead on coir. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 89–97, 2007.

COSTA, A. M. **Estudo De Adsorção De Proteínas Em Hidroxiapatita E Zinco-Hidroxiapatita Nanoestruturadas**. [s.l.] IME, 2013.

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**, v. 73, n. 2, p. 285–294,

2012.

CRUZ-OLIVARES, J. et al. Modeling of lead (II) biosorption by residue of allspice in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 21–27, 2013.

CUEVAS, L. A. S. **Adsorção de corantes em turfa de origem magalhânica**. [s.l.] Unicamp, 2011.

DA SILVA, E. A. **Estudo da remoção dos íons Cromo (III) e Cobre (II) em colunas de leito fixo pela alga marinha Sargassum sp.** [s.l.: s.n.].

DA SILVA GUILARDUCI, V. V. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226–1232, 2006.

DA SILVA, W. L. et al. Photocatalytic degradation of drugs by supported titania-based catalysts produced from petrochemical plant residue. **Powder Technology**, v. 279, n. April, p. 166–172, 2015.

DABROWSKI, A et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-- a critical review. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1049–70, fev. 2005.

DĄBROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DARWEESH, T. M.; AHMED, M. J. Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 138, n. December 2016, p. 139–145, 2017.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment. **Environmental Health Perspectives**, v. 107, n. 6, p. 907–938, 1999.

DE OLIVEIRA, C. C. N. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção de corante têxtil Remazol black B sobre bagaço de cana in natura e carvão ativado. 2003.

DERBYSHIRE, F. et al. Carbon materials in Environmental Applications. In: RADOVIC, L. R. (Ed.). **Chemistry and Physics of Carbon**. [s.l.] Marcel Dekker, 2001.

DIAMOND, J. M.; LATIMER II, H. A.; MUNKITTRICK, K. R.; THORNTON, K. W.; BARTELL, S. M.; KIDD, K. A. Prioritizing Contaminants of Emerging Concern for Ecological Screening Assessments. **Environmental Toxicology And Chemistry**, v. 30, n. 11, p. 2385–2394, 2011.

DIMITRAKOPOULOU, D. et al. Degradation, mineralization and antibiotic

inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis. **Journal of Environmental Management**, v. 98, n. 1, p. 168–174, 2012.

DRAMAN, S. F. S.; BATRA'AZMAN, I. A.; MOHD, N. Removal of Paracetamol From Aqueous Solution By Dried Cellulose and Activated Carbon. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 10, n. 20, p. 9544–9548, 2015.

DREVE, S. et al. Chitosan-based delivery systems for diclofenac delivery: preparation and characterization. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 182, p. 012065, 2009.

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

EL-NAAS, M. H.; AL-ZUHAIR, S.; ALHAIJA, M. A. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 3, p. 997–1005, 1 set. 2010.

ELMOLLA, E.; CHAUDHURI, M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 666–672, 2009a.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 1476–1481, 2009b.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. **Desalination**, v. 252, n. 1–3, p. 46–52, 2010a.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. **Journal of hazardous materials**, v. 173, p. 445–449, 2010b.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. The feasibility of using combined TiO₂ photocatalysis-SBR process for antibiotic wastewater treatment. **Desalination**, v. 272, n. 1–3, p. 218–224, 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.

FARRELL, S. E.; DEFENDI, G. L. Acetaminophen Toxicity. **Medscape**, 2016.

FENG, S.; ZHANG, X.; LIU, Y. New insights into the primary phototransformation of acetaminophen by UV/H₂O₂: photo-Fries rearrangement versus hydroxyl radical induced hydroxylation. **Water Research**, v. 86, p. 1–11, 2015.

FÉRIS, L. A. **Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento do carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

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**, v. 29, n. 1, p. 47–53, abr. 2015.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FOUST, A. S.; CLUMP, C. W. **Princípios de Operações Unitárias**. 2^a edição ed. [s.l.] LTC, 1982.

FRANZ, M.; ARAFAT, H. A.; PINTO, N. G. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. **Carbon**, v. 38, p. 1807–1819, 2000.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the Adsorption in Solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, n. 25, p. 385–471, 1906.

GABARRÓN, S. et al. Evaluation of emerging contaminants in a drinking water treatment plant using electrodialysis reversal technology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 309, p. 192–201, 2016.

GAN, L. et al. Konjac glucomannan/graphene oxide hydrogel with enhanced dyes adsorption capability for methyl blue and methyl orange. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 866–872, 2015.

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**, v. 279, p. 18–30, 2015.

GARCÍA-REIRIZ, A.; DAMIANI, P. C.; OLIVIERI, A. C. Different strategies for the direct determination of amoxicillin in human urine by second-order multivariate analysis of kinetic-spectrophotometric data. **Talanta**, v. 71, n. 2, p. 806–815, 2007.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations** Prentice-Hall International, 1993. Disponível em: <<http://books.google.com/books?id=i9->

TQgAACAAJ&pgis=1>

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)**, v. 846, p. 3973–3993, 1960.

GINEBREDÁ, A. et al. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). **Environment International**, v. 36, n. 2, p. 153–162, 2010.

GLUECKAUF, E. .; COATES, J. I. Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, n. 0, p. 1315, 1947.

GODFREY, E.; WOESSNER, W. W.; BENOTTI, M. J. Pharmaceuticals in On-Site Sewage Effluent and Ground Water, Western Montana. **Groundwater**, v. 45, n. 3, p. 263–271, 2007.

GOKHALE, S. V.; JYOTI, K. K.; LELE, S. S. Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized *Spirulina platensis* in packed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 735–743, 30 out. 2009.

GONG, J. L. et al. Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. **Applied Surface Science**, v. 330, p. 148–157, 2015.

GUPTA, S. SEN; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, n. 1–2, p. 39–58, 2011.

GUPTA, V. K. et al. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 891–901, 2011.

HALLING-SORENSEN, B. et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceuticals substance in the environment - A review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357–393, 1998.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter

models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of hazardous materials**, v. 147, n. 1–2, p. 381–94, 17 ago. 2007.

HAN, R. et al. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 2938–2946, 2008.

HANK, D. et al. Optimization of phenol adsorption onto bentonite by factorial design methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2256–2263, jul. 2014.

HANWELL, M. D. et al. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, v. 4, n. 8, p. 1–17, 2012.

HARO, N. K. Remoção de bisfenol-A por adsorção. p. 19–41, 2013.

HARO, N. K. et al. Removal of atenolol by adsorption – Study of kinetics and equilibrium. **Journal of Cleaner Production**, v. 154, p. 214–219, 2017.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.

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

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. November, p. 332–340, 1998.

HOMEM, E. M. **Remoção de Chumbo , Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado**. [s.l.] Unicamp, 2001.

HOMEM, V.; ALVES, A.; SANTOS, L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 24, p. 6272–6280, 2010.

HOMEM, V.; ALVES, A.; SANTOS, L. Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin. **Chemical Engineering Journal**, v. 220, p. 35–44, 2013.

HUERTA-FONTELA, M.; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. **Water Research**, v. 45, n. 3, p. 1432–1442, 2011.

IOVINO, P. et al. A modeling analysis for the assessment of ibuprofen adsorption mechanism onto activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 360–367, 2015.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2–3, p. 434–442, 2010.

JANG, J.; LEE, D. S. Enhanced adsorption of cesium on PVA-alginate encapsulated Prussian blue-graphene oxide hydrogel beads in a fixed-bed column system. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 294–300, 2016.

JODEH, S. et al. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated carbon (CTAC). **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, 2014.

JUNG, Y. J. et al. Removal of amoxicillin by UV and UV/H₂O₂ processes. **Science of the Total Environment**, v. 420, p. 160–167, 2012.

KAMBLE, S. P. et al. Adsorption of phenol and o-chlorophenol on surface altered fly ash based molecular sieves. **Chemical Engineering Journal**, v. 138, n. 1–3, p. 73–83, maio 2008.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 51, n. 1, p. 25–40, 2001.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. **Water Research**, v. 42, n. 13, p. 3498–3518, 2008.

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**, v. 43, n. 2, p. 363–380, 2009.

KLAUSON, D. et al. Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin. **Catalysis Today**, v. 151, n. 1–2, p. 39–45, 2010.

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.

KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Optimized correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 23, p. 5819–5829, 2000.

KOUYOUMDJIEV, M. S. Kinetics of Adsorption from Liquid Phase on Activated

Carbon. **Thesis, University of Technology**, 1992.

KUMAR, S. et al. Modeling studies on simultaneous adsorption of phenol and resorcinol onto granular activated carbon from simulated aqueous solution. **Journal of hazardous materials**, v. 185, n. 1, p. 287–94, 15 jan. 2011.

KÜMMERER, K. **Pharmaceuticals in the Environment : A Brief Review**. 2^o ed. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2004. v. 53

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part II. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 435–441, 2009.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LAROUS, S.; MENIAI, A.-H. Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2016.

LAZAREVIC, N.; ADNADJEVIC, B.; JOVANOVIC, J. Adsorption of nicotine from aqueous solution onto hydrophobic zeolite type USY. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 18, p. 8017–8023, 2011.

LEKKERKERKER-TEUNISSEN, K. et al. Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H₂O₂ treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 96, p. 33–43, 2012.

LI, G. et al. Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Preparation of graphene oxide / polyacrylamide composite hydrogel and its effect on Schwann cells attachment and proliferation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 143, p. 547–556, 2016a.

LI, Y. et al. Removal of Cr(VI) by 3D TiO₂-graphene hydrogel via adsorption enriched with photocatalytic reduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 199, p. 412–423, 2016b.

LIAO, P. et al. Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and fixed-bed column study. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 496–505, 2013.

LIM, A. P.; ARIS, A. Z. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. **Biochemical Engineering Journal**, v. 87, p. 50–61, 2014.

LIMA, D. R. S. Remoção De Fármacos E Desreguladores Endócrinos De Águas Naturais Por Clarificação Associada À Adsorção Em Carvão Ativado Em Pó. p. 126, 2013.

LIN, K. et al. Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders. **Journal of hazardous materials**, v. 161, n. 1, p. 231–40, 15 jan. 2009.

LIN, S.-H.; JUANG, R.-S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 3, p. 1336–49, mar. 2009.

LIPPENS, B. C.; DE BOER, J. H. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 3, p. 319–323, 1965.

LITTER, M. I. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. **The Handbook of Environmental Chemistry**, v. 2, n. July, p. 325–366, 2005.

LIU, J.-L.; WONG, M.-H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China. **Environment International**, v. 59, n. 0, p. 208–224, 2013.

LLADÓ, J. et al. Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 51–59, 2015.

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.

MANSOURI, H. et al. Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 449, p. 252–260, 2015.

MARTÍNEZ BUENO, M. J. et al. Pilot survey of chemical contaminants from industrial and human activities in river waters of Spain. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 90, n. 3–6, p. 321–343, 2010.

MATTSON, J. A. et al. Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 31, n. 1, p. 116–130, 1969.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5ª edição ed. [s.l.] McGraw-Hill International Editions, 1993.

MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation. **Water Research**, v. 42, n. 3, p. 585–594, 2008.

MENG, M. et al. Highly efficient adsorption of salicylic acid from aqueous solution by wollastonite-based imprinted adsorbent: A fixed-bed column study. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 331–339, jun. 2013.

METCALF, E.; EDDY, H. **Wastewater engineering: treatment and reuse** Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 4th edition. New Delhi, India, 2003. Disponível em: <<http://www.lavoisier.fr/notice/fr097556.html>>

MIAO, M. S. et al. Removal of cephalexin from effluent by activated carbon prepared from alligator weed: Kinetics, isotherms, and thermodynamic analyses. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 104, p. 481–489, 2016.

MICHAEL, I. et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. **Water Research**, v. 47, n. 3, p. 957–995, 2013.

MITRA, T. et al. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using water hyacinth root by fixed-bed column and ANN modeling. **Journal of hazardous materials**, v. 273, p. 94–103, 30 maio 2014.

MOCTEZUMA, E. et al. Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 243, p. 130–138, 2012.

MOHAMED, E. F. et al. Competitive adsorption of phenolic compounds from aqueous solution using sludge-based activated carbon. **Environmental technology**, v. 32, n. 11–12, p. 1325–36, 2011.

MOHD, N. et al. Isotherm and Thermodynamic Study of Paracetamol Removal in Aqueous Solution By Activated Carbon. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 10, n. 20, p. 9516–9520, 2015.

MONDAL, S.; AIKAT, K.; HALDER, G. Journal of Environmental Chemical Engineering Ranitidine hydrochloride sorption onto superheated steam activated biochar derived from mung bean husk in fixed bed column. **Biochemical Pharmacology**, v. 4, n. 1, p. 488–497, 2016.

MONTANHER, S. F. et al. Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal*

and Analysis. **Nova Science Publishers**, p. 51–78, 2007.

MOREIRA, N. F. F. et al. Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater. **Water Research**, v. 87, p. 87–96, 2015.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. In: **Carbon**. [s.l: s.n.]. v. 42p. 83–94.

MORSE, A.; JACKSON, A. Fate of amoxicillin in two water reclamation systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 157, n. 1–4, p. 117–132, 2004.

MOUSSAVI, G. et al. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 217, p. 119–128, 2013.

MSAGATI, T. A. M.; NINDI, M. M. Determination of β -lactam residues in foodstuffs of animal origin using supported liquid membrane extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 100, n. 2, p. 836–844, 2007.

MUNIR, M. A.; ENANY, N.; ZHANG, J. M. Nonopioid Analgesics. **Anesthesiology Clinics**, v. 25, n. 4, p. 761–774, 2007.

NABAIS, J. M. V.; TINOCO, M. T.; CRUZ-MORAIS, J. In vivo adsorption study of fluoxetine using carbon materials. **Carbon**, v. 48, n. 2, p. 565–567, 2010.

NADDEO, V. et al. Fate of pharmaceuticals in contaminated urban wastewater effluent under ultrasonic irradiation. **Water Research**, v. 43, n. 16, p. 4019–4027, 2009.

NAIDU, R. et al. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, v. 154, p. 350–357, 2016.

NAZARI, G.; ABOLGHASEMI, H.; ESMAIELI, M. Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 357–365, 2016.

OECD. **Health at a Glance 2015**. [s.l: s.n.].

OLADIPO, A. A.; GAZI, M. Nickel removal from aqueous solutions by alginate-based composite beads: Central composite design and artificial neural network modeling. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p. e81–e91, 2015.

OLIVEIRA, R. F. Estudo de Adsorção de cromo Hexavalente em Altas Concentrações. p. 63, 2013.

PASCOE, D.; KARNTANUT, W.; MÜLLER, C. T. Do pharmaceuticals affect

freshwater invertebrates? A study with the cnidarian *Hydra vulgaris*. **Chemosphere**, v. 51, n. 6, p. 521–528, 2003.

PATHAK, P. D.; MANDAVGANE, S. A. Preparation and characterization of raw and carbon from banana peel by microwave activation: Application in citric acid adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2435–2447, 2015.

PEREIRA, C. D. S. et al. Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. **Science of the Total Environment**, v. 548–549, p. 148–154, 2016.

PÉREZ-ESTRADA, L. A. et al. Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3–4 SPEC. ISS., p. 219–226, 2005.

PERINI, J. A. L. et al. Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under ultraviolet germicidal irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, n. August 2017, p. 761–771, 2018.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Chemical Engineers' Handbook**. 7ª edição ed. [s.l.] McGraw-Hill, 1997. v. 27

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. [s.l.] UFSC, 2003.

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**, v. 72, n. 0, p. 3–27, 2014.

PETRONI, S. L. G. **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.

PETROVIĆ, M. et al. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: A review. **Journal of Chromatography A**, v. 1067, n. 1–2, p. 1–14, 2005.

PEZOTI, O. et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778–788,

2016.

PINTO, L. K. A. **Estudo da degradação do diclofenaco em meio aquoso: fotólise vs. fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV)**. [s.l.] USP, 2013.

PINTO, R. B. **Remoção Do Corante Têxtil Preto De Remazol B De Soluções Aquosas Usando Adsorventes a Base De Casca De Pinhão**. [s.l.: s.n.].

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, n. 1–2, p. 2–13, 2009.

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**, v. 1, p. 64–73, 2014.

PUTRA, E. K. et al. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. **Water Research**, v. 43, n. 9, p. 2419–2430, 2009.

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**, v. 136, n. PB, p. 423–428, 2015.

RAKIĆ, V. et al. The adsorption of nicotine from aqueous solutions on different zeolite structures. **Water Research**, v. 44, n. 6, p. 2047–2057, 2010.

RAKIĆ, V. et al. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons. **Journal of hazardous materials**, v. 282, p. 141–149, 2014.

RAMAKRISHNAN, A.; BLANEY, L.; KAO, J.; TYAGI, R. R.; ZHANG, T. C., SURAMPALLI, R. Y. Emerging contaminants in landfill leachate and their sustainable management. **Environmental Earth Science**, v. 73, p. 1357–1368, 2015.

RAO, K. S.; ANAND, S.; VENKATESWARLU, P. Modeling the kinetics of Cd(II) adsorption on *Syzygium cumini* L leaf powder in a fixed bed mini column. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 2, p. 174–181, 2011.

RAVINA, M.; CAMPANELLA, L.; KIWI, J. Accelerated mineralization of the drug Diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor. **Water Research**, v. 36, n. 14, p. 3553–3560, 2002.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024–1024, 1959.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. **The Engineering of Pt / Carbon Catalyst Preparation**. Chicago: [s.n.].

REYNEL-AVILA, H. E. et al. Assessment of naproxen adsorption on bone char in aqueous solutions using batch and fixed-bed processes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 187–195, 2015.

RIBAS, M. C. et al. Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 248, p. 315–326, 2014.

RICHARDSON, S. D. Water analysis. **Analytical Chemistry**, v. 71, p. 181–215, 1999.

RIVERA-UTRILLA, J. et al. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, n. 1–3, p. 1–23, 2011.

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.

RIZZO, L. et al. Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. **Water Research**, v. 43, n. 4, p. 979–988, 2009.

ROBERTS, E. et al. Paracetamol: not as safe as we thought? A systematic literature review of observational studies. **Annals of the Rheumatic Diseases**, p. 1–8, 2015.

ROJAS-MAYORGA, C. K. et al. Breakthrough curve modeling of liquid-phase adsorption of fluoride ions on aluminum-doped bone char using micro-columns: Effectiveness of data fitting approaches. **Journal of Molecular Liquids**, v. 208, n. November, p. 114–121, 2015.

ROSAL, A. R. et al. Removal of emerging pollutants in urban wastewater through biological treatment followed by ozonation. **Water research**, v. 44, p. 578–588, 2010.

ROSALES, E. et al. Grapefruit peelings as a promising biosorbent for the removal of leather dyes and hexavalent chromium. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 101, p. 61–71, 2016.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. [s.l.]

A Wiley - Interscience Publication, 1984.

SADAF, S.; BHATTI, H. N. Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 541–553, 2014.

SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 33–40, 2011.

SENTHILKUMAR, P. et al. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, v. 261, n. 1–2, p. 52–60, 2010.

SENTHILKUMAR, R. et al. Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc(II) ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 791–799, 2006.

SHAKIR, M. et al. Photocatalytic degradation of the Paracetamol drug using Lanthanum doped ZnO nanoparticles and their in-vitro cytotoxicity assay. **Journal of Luminescence**, v. 176, p. 159–167, 2016.

SHEN, Y.; FANG, Q.; CHEN, B. Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures: Adsorption, transformation, and detection. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 67–84, 2015.

SHIN, J. H.; PARK, S. S.; HA, C.-S. Adsorption behavior of nicotine on periodic mesoporous organosilicas. **Colloids and surfaces. B, Biointerfaces**, v. 84, n. 2, p. 579–584, 2011.

SHUKLA, A. et al. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 95, n. 1–2, p. 137–152, 2002.

SILVA, N. C. **Remoção de Antibióticos da Água Por Meio do Processo de Adsorção em Carvão Ativado**. [s.l.: s.n.].

SINGH, S.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 332, n. 1, p. 50–56, 2009.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. II. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 5, p. 490–495, 1948.

SKOUMAL, M. et al. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe²⁺, Cu²⁺ and UVA light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 3–4, p.

228–240, 2006.

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

SOMMER, C.; BIBBY, B. M. The influence of soil conditions on the decomposition of organic matter in the soil. **European Journal of Soil Biology**, v. 38, p. 155–159, 2002.

SONG, J. et al. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. **Desalination**, v. 265, n. 1–3, p. 119–125, jan. 2011.

SONG, J. et al. KBrO₃ and graphene as double and enhanced collaborative catalysts for the photocatalytic degradation of amoxicillin by UVA/TiO₂ nanotube processes. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 52, p. 32–37, 2016.

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. Study of natural clay adsorbent sepiolite for the removal of caffeine from aqueous solutions: Batch and fixed-bed column operation. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 224, n. 3, 2013a.

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**, v. 228, p. 102–113, jul. 2013b.

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.

STUART, M. et al. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 416, p. 1–21, 2012.

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**, v. 225, n. 1–2, p. 135–141, 1999.

SU, C. C. et al. Degradation of acetaminophen by Fenton and electro-Fenton processes in aerator reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 99, p. 8–13, 2012.

SUN, X. et al. Adsorption of phosphate using calcined Mg₃-Fe layered double hydroxides in a fixed-bed column study. **Journal of Industrial and Engineering**

Chemistry, v. 20, n. 5, p. 3623–3630, set. 2014.

TAMIMI, M. et al. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 1, p. 103–108, 2008.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. **Desalination**, v. 225, n. 1–3, p. 13–28, 2008.

TERNES, T. A. et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 17, p. 3855–3863, 2002.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers1Dedicated to Professor Dr. Klaus Haberer on the occasion of his 70th birthday.1. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3245–3260, 1998.

TERZYK, A. P.; RYCHLICKI, G. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: The temperature dependence of adsorption at the neutral pH. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 163, n. 2–3, p. 135–150, 2000.

THOMAS, C. H. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 2, p. 1664 – 1666, 1944.

TORRELLAS, S. Á. et al. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 788–798, 2015.

TOVAR-GÓMEZ, R. et al. Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 1098–1109, 2013.

TROVÓ, A. G. et al. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process - Chemical and toxicological assessment. **Water Research**, v. 45, n. 3, p. 1394–1402, 2011.

TROVÓ, A. G. et al. Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species. **Water Research**, v. 46, n. 16, p. 5374–5380, 2012.

UNRUH, C. Adsorção do hormônio 17 α -etinilestradiol com uso de Carvão Ativado Granular. p. 56, 2011.

UNUABONAH, E. I. et al. Modeling of fixed-bed column studies for the adsorption of cadmium onto novel polymer-clay composite adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 415–423, 15 jul. 2010.

URANO, K. et al. Adsorption of chlorinated organic compounds from water with cerium oxide-activated carbon composite. **Water Research**, v. 25, n. 12, p. 1459–1464, 1991.

VALCÁRCEL, Y. et al. Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk. **Chemosphere**, v. 84, p. 1336–1348, 2011.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. [s.l.] UFSC, 2008.

VEIT, M. T.; DA SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R. Biossorção de cromo(III) em coluna de leito fixo. **Estudos Tecnológicos**, v. 4, p. 88–104, 2008.

VELICHKOVA, F. et al. Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano)particles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 1214–1222, 2013.

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

VOGNA, D. et al. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. **Water Research**, v. 38, n. 2, p. 414–422, 2004.

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**, v. 29, n. 17, p. 2424–2431, 2011.

WATKINSON, A. J.; MURBY, E. J.; COSTANZO, S. D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4164–4176, 2007.

WENG, X. et al. Enhancement of catalytic degradation of amoxicillin in aqueous solution using clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. **Chemosphere**, v. 103, p. 80–85, 2014.

XU, Z.; CAI, J.; PAN, B. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 14, n. 3, p. 155–176, 13 mar. 2013.

YAGHMAEIAN, K.; MOUSSAVI, G.; ALAHABADI, A. Removal of amoxicillin from contaminated water using NH₄Cl-activated carbon: Continuous flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 538–544, 2014.

YANG, L.; YU, L. E.; RAY, M. B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. **Water Research**, v. 42, n. 13, p. 3480–3488, 2008.

YOUSEF, R. I.; EL-ESWED, B.; AL-MUHTASEB, A. H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1143–1149, jul. 2011.

ZAMBON, G. A. **Remoção de Chumbo (Pb²⁺) utilizando Zeólita natural Clinoptilolita**. [s.l.] Unicamp, 2003.

ZANELLA, O. Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl₂: Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração. **Dissertação De Mestrado**, 2012.

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.

ZHANG, X. et al. Photodegradation of acetaminophen in TiO₂ suspended solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2–3, p. 300–307, 2008.

ZHANG, Y.; GEISSEN, S. U.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**, v. 73, n. 8, p. 1151–1161, 2008.

ZHAO, J.; REN, W.; CHENG, H.-M. Graphene sponge for efficient and repeatable adsorption and desorption of water contaminations. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 38, p. 20197–20202, 2012.

ZHAO, Y.; LIU, F.; QIN, X. Adsorption of diclofenac onto goethite: Adsorption kinetics and effects of pH. **Chemosphere**, v. 180, p. 373–378, 2017.

ZHUANG, Y. et al. Batch and column adsorption of methylene blue by graphene/alginate nanocomposite: Comparison of single-network and double-network hydrogels. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 147–156,

2016.

ZUCCATO, E. et al. Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 1042–1048, 2010.