



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
*TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM
ENGENHARIA QUÍMICA*



Estudo da regeneração por solvente de carvão ativado saturado com paracetamol

Autor: Eduardo Wolch Prado

Orientadora: Liliana Amaral Féris

Coorientadora: Júlia Viola Matzenbacher Hübner

Porto Alegre, janeiro de 2018.

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Símbolos	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Contaminação de recursos hídricos por fármacos	2
2.2 Legislação	4
2.3 Paracetamol	4
2.4 Métodos de tratamento para micropoluentes	6
2.4.1 Processos oxidativos avançados	6
2.4.2 Separação por membranas	7
2.4.3 Desinfecção	7
2.5 Processo de sorção	8
2.5.1 Adsorção	8
2.5.2 Mecanismo de adsorção	8
2.5.3 Fatores que influenciam a adsorção	9
2.5.4 Materiais adsorventes	9
2.5.5 Carvão ativado	10
2.6 Regeneração de carvão ativado	11
3 Materiais e Métodos	15
3.1 Materiais	15
3.2 Procedimentos experimentais	15
3.2.1 Etapa de adsorção	16
3.2.2 Etapa de regeneração	17
4 Resultados e Discussão	19
4.1 Etapa de adsorção	19
4.1.1 Influência do pH da solução inicial	19
4.1.2 Influência do tempo de contato	20
4.1.3 Influência da concentração do adsorvente	21
4.2 Etapa de regeneração	21
5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	23
6 Referências	24

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço aos meus pais por, desde pequeno, sempre lutarem para me proporcionar as mais diversas oportunidades de desenvolvimento. Agradeço também por todo apoio, incentivo e compreensão demonstrados durante os anos de graduação.

Agradeço a Thaisa, minha irmã e grande amiga, por todo companheirismo, pelas boas risadas e, sobretudo, pelos inúmeros desentendimentos que só nos fazem mais próximos.

Agradeço a Júlia, minha coorientadora, que teve papel fundamental na realização deste trabalho, estando sempre à disposição e demonstrando intenção de ajudar.

Agradeço a professora Liliana, que foi minha orientadora neste trabalho e me deu a oportunidade de realizá-lo no LASOP, junto à atividade de estágio.

Agradeço aos colegas do LASOP pelos ensinamentos e companhia.

Por fim, agradeço aos demais familiares, amigos e conhecidos, que de alguma forma estiveram presentes e contribuíram positivamente durante o período de graduação.

Resumo

Como resultado do aumento da utilização de fármacos, maior é a intensidade com a qual estas substâncias têm sido detectadas em diversas amostras ambientais, ETE, águas superficiais e no subsolo. Entre essas drogas, destaca-se o paracetamol, um analgésico e antitérmico que está na lista dos medicamentos com mais unidades comercializadas no Brasil em 2016. Apesar do lançamento destes poluentes em matrizes ambientais ser, em boa parte, consequência direta do uso doméstico do ser humano, atividades hospitalares, industriais e agrícolas também possuem contribuição significativa. Ao atingirem o meio ambiente, os fármacos passam a ser classificados como contaminantes emergentes. Para esta classe, pouco se sabe sobre sua toxicidade aos seres vivos e não há legislação específica para seu descarte no meio ambiente. Como a taxa de biodegradabilidade de fármacos em sistemas convencionais de tratamento está na ordem de apenas 50%, métodos mais eficientes precisam ser aplicados. Entre estes métodos, destaca-se a adsorção em carvão ativado, devido a sua eficiência e simplicidade na remoção de compostos farmacêuticos. No entanto, o custo do carvão ativado comercial é a maior limitação para o seu uso, tornando o estudo de novos sólidos adsorventes e das técnicas de regeneração as chaves para a viabilidade do processo de adsorção. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo estudar a regeneração por solvente de carvão ativado saturado com paracetamol. Os processos estudados consistem em duas etapas: adsorção de paracetamol em carvão ativado, a fim de se determinar as condições ótimas para este processo; e ciclos de regeneração por solvente de carvão ativado, com a finalidade de se avaliar a habilidade de regeneração da solução proposta. Na primeira etapa, as melhores condições para o processo de adsorção foram definidas como sendo o pH natural da solução de paracetamol com carvão ativado, tempo de 70 minutos, e concentração de carvão ativado de 10 g.L^{-1} . Para a etapa seguinte, os resultados evidenciaram a possibilidade de se realizar até 8 ciclos de regeneração, apresentando 69,91% de eficiência de regeneração no último ciclo. Estes resultados indicaram que o processo de regeneração por solvente, ao utilizar-se uma solução composta por acetato de etila, etanol e água destilada, demonstra ser capaz de proporcionar, de forma simples e eficaz, a reutilização do carvão ativado saturado com fármacos como o paracetamol.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Fontes e rotas de fármacos até a contaminação de águas	3
Figura 2.2: Fórmula química estrutural do paracetamol	5
Figura 2.3: Fenômenos envolvidos no processo de sorção	8
Figura 2.4: Processo de regeneração de carvão ativado.	11
Figura 2.5: Principais técnicas para a regeneração de carvão ativado	12
Figura 2.6: Princípios da extração sólido-líquido.	13
Figura 3.1: Representação esquemática dos procedimentos adotados.....	15
Figura 3.2: Curva de calibração do paracetamol por espectrofotometria UV/Visível.....	16
Figura 4.1: Remoção e concentração residual de paracetamol para diferentes valores de pH da solução inicial	19
Figura 4.2: Remoção e concentração residual de paracetamol para diferentes valores de tempo de contato	20
Figura 4.3: Remoção e concentração residual de paracetamol para diferentes valores de concentração de carvão ativado	21
Figura 4.4: Eficiência de regeneração do carvão ativado saturado com paracetamol ao longo dos ciclos de adsorção/regeneração	22

Lista de Símbolos

A – absorvância (AU).

C – concentração de paracetamol no tempo (mg.L^{-1}).

C_0 – concentração inicial de paracetamol (mg.L^{-1}).

E – eficiência percentual de regeneração.

m_0 – massa inicial de carvão ativado (g).

pH – potencial hidrogeniônico.

pK_a – constante de acidez.

R – remoção percentual de paracetamol.

R^2 – coeficiente de determinação.

R_i – remoção percentual de paracetamol durante o ensaio i .

R_{i-1} – remoção percentual de paracetamol durante o ensaio $i-1$.

t – tempo (min).

Lista de Abreviaturas e Siglas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

AU – absorbance units (unidades de absorbância).

EMA – European Medicines Agency (Agência Europeia de Medicamentos).

ETA – estação de tratamento de água.

ETAR – estação de tratamento de águas residuais.

ETE – estação de tratamento de esgoto.

FDA – Food and Drug Administration (Administração de Alimentos e Medicamentos).

INFARMED – Autoridade Nacional do Medicamento e Produtos de Saúde, I. P..

OMS – Organização Mundial da Saúde.

POA – Processo oxidativo avançado.

UV – ultravioleta.

1 Introdução

Estipula-se que em 2016, o número de medicamentos vendidos no Brasil ficou em torno de 4,5 bilhões de embalagens, para aproximadamente 6.300 produtos diferentes (ANVISA, 2016). O paracetamol, um analgésico e antitérmico utilizado para combater dores moderadas e febre, destacou-se por ser uma das drogas mais comercializadas neste período. Como consequência, este fármaco foi detectado em diversas amostras ambientais, ETE, águas superficiais e no subsolo (NAJJAR *et al.*, 2014).

O lançamento de fármacos em matrizes ambientais é, em boa parte, consequência direta do uso doméstico do ser humano. A excreção de produtos não metabolizados, em conjunto com metabólitos ativos, por meio das fezes e da urina, representa a principal porta de entrada destes poluentes no meio ambiente (THUROW, 2015). Outras fontes são as atividades hospitalares, industriais e agrícolas, que embora possuam menor volume, apresentam concentrações significativamente maiores quando comparadas aos efluentes domésticos (CHONOVA *et al.*, 2016; FARRÉ *et al.*, 2008; DÍAZ-CRUZ, ALDA, & BARCELÓ, 2003).

Ao atingirem o meio ambiente, os fármacos passam a ser classificados como poluentes emergentes. Eles são contaminantes ambientais, especialmente de corpos hídricos, que apenas foram detectados e reconhecidos como um problema em matrizes ambientais recentemente. Para estes poluentes, pouco se sabe sobre sua toxicidade aos seres vivos e, atualmente, não há legislação que regule o seu descarte no meio ambiente (THUROW, 2015; DELGADO *et al.*, 2012).

Normalmente, as estações convencionais de tratamento de efluentes são ineficientes quanto à remoção completa de fármacos, pois fazem uso somente de processos primários e secundários de tratamento (MAILLER *et al.*, 2015; ROHLOFF, 2011). Como a taxa de biodegradabilidade de fármacos nestes sistemas está na ordem de apenas 50% (MELO *et al.*, 2009), métodos mais eficientes precisam ser aplicados. Entre estes métodos, a adsorção de contaminantes em carvão ativado tem se destacado.

O carvão ativado é um material adsorvente que apresenta área específica e porosidade bastante definidas (SNOEYINK & WEBER JR., 1967). Ele é o sólido mais utilizado em processos de adsorção, sendo amplamente empregado no tratamento de águas de abastecimento, esgotos e águas de processamento industrial. Por possuir uma superfície apolar, é altamente hidrofóbico e organofílico, o que o torna uma excelente opção para os processos de adsorção de compostos farmacêuticos (RUTHVEN, 1984).

A capacidade do carvão ativado de adsorver compostos em baixas concentrações tornou comum a sua utilização nos processos avançados de tratamento de água e em outras aplicações industriais. No entanto, o custo do carvão ativado comercial é a maior limitação para o seu uso, tornando o estudo das técnicas de regeneração a chave para a viabilidade do processo de adsorção (SUTIKNO & HIMMELSTEIN, 1983).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a regeneração por solvente de carvão ativado saturado com paracetamol, utilizando como agente regenerador uma mistura composta por acetato de etila, etanol e água destilada. A habilidade de regeneração do solvente foi investigada através de ciclos de adsorção-regeneração, nos quais foram utilizados sempre o mesmo carvão ativado e o mesmo solvente.

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo tem como objetivo apresentar fundamentos teóricos a fim de auxiliar na compreensão do assunto tratado neste trabalho. Primeiramente, será exposta a situação atual da contaminação de recursos hídricos por fármacos, suas principais causas e os efeitos desencadeados por esta condição. Depois disto, o paracetamol será apresentado e situado em alguns casos de contaminação reportados em diferentes regiões do Brasil e do mundo. Também serão discutidos a legislação vigente e os métodos de tratamento disponíveis para substâncias farmacêuticas. Por fim, serão abordadas as características dos processos de adsorção e da posterior regeneração do material adsorvente, apontando particularidades relacionadas ao tema deste trabalho.

2.1 Contaminação de recursos hídricos por fármacos

Os fármacos são moléculas complexas biologicamente ativas, desenvolvidas para prevenção, diagnóstico e tratamento da saúde humana e animal. Por apresentarem características lipofílicas, frequentemente se caracterizam pela baixa biodegradabilidade no meio ambiente, o que dificulta a atividade dos sistemas de tratamento e leva a bioacumulação e persistência (FENT, WESTON, & CAMINADA, 2006).

Ao atingirem o meio ambiente, os fármacos passam a ser classificados como poluentes emergentes. Eles são contaminantes ambientais, especialmente de corpos hídricos, que apenas foram detectados e reconhecidos como um problema em matrizes ambientais recentemente. Para estes poluentes, pouco se sabe sobre sua toxicidade aos seres vivos e, atualmente, não há legislação que regule o seu descarte no meio ambiente (THUROW, 2015; DELGADO *et al.*, 2012).

A poluição causada pelo despejo destes compostos em matrizes ambientais tem despertado o interesse de pesquisadores, que através de diversos estudos, evidenciaram considerável presença de fármacos em águas superficiais e subterrâneas (MCEACHRAN *et al.*, 2016), esgotos (CARBALLA *et al.*, 2004), efluentes hospitalares (VERLICCHI *et al.*, 2012), e até mesmo na água potável (SUN *et al.*, 2015).

No Brasil, PESSOA *et al.* (2014) avaliaram a remoção de hormônios estrogênicos em cinco estações biológicas de tratamento de água, no estado do Ceará. Segundo os autores, o afluente apresentou concentrações de até $3,19 \mu\text{g.L}^{-1}$. Outra pesquisa, conduzida por MACHADO (2010), avaliando a concentração de poluentes desta mesma classe, encontrou concentrações de até $13,45 \mu\text{g.L}^{-1}$ na Bacia do Alto Iguaçu, região metropolitana de Curitiba, estado do Paraná.

STUMPF *et al.* (1999) detectou a presença de resíduos de medicamentos de função reguladora, anti-inflamatórios e diversos metabólitos no esgoto não tratado, em águas tratadas e em rios, no estado do Rio de Janeiro. De acordo com os autores, durante a passagem das amostras por uma ETE, a taxa de remoção dos contaminantes variou entre 12 e 90%, uma margem muito ampla para este tipo de substância.

Na Grécia, KOSMA, LAMBROPOULOU, & ALBANIS (2014) investigaram a presença de 18 produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal em ETAs. Todos eles foram identificados em concentrações de até $96,65 \mu\text{g.L}^{-1}$, sendo o paracetamol, junto com a cafeína, o ibuprofeno e o diclofenaco, os componentes em maior proporção.

Na Alemanha, TERNES (1998) estudou a ocorrência de resíduos de 32 diferentes fármacos em efluentes de ETE, rios e cursos d'água. Os resultados mostraram que mais de 80% das substâncias escolhidas foram detectadas em ao menos uma das ETE analisadas. Adicionalmente, 20 compostos e quatro metabólitos associados também foram encontrados em rios e cursos d'água.

O lançamento de fármacos em matrizes ambientais é, em boa parte, consequência direta do uso doméstico do homem. A excreção de produtos não metabolizados, em conjunto com metabólitos ativos, por meio das fezes e da urina, representa a principal porta de entrada destes poluentes no meio ambiente (THUROW, 2015). De um modo geral, 40 a 90% dos compostos farmacêuticos são excretados em sua forma ativa não modificada (DIAS, 2012).

Efluentes provenientes de hospitais, apesar de possuírem volumes menores, podem apresentar concentração de poluentes até 150 vezes maior do que efluentes domiciliares, sendo uma importante fonte de contaminantes (CHONOVA *et al.*, 2016). Outra fonte são as atividades agropecuárias, que por utilizarem subprodutos das lamas formadas durante o tratamento de estrume como fertilizantes para adubação do solo, causam a propagação de contaminantes por lixiviação ou percolação, atingindo águas profundas e o subsolo (FARRÉ *et al.*, 2008; DÍAZ-CRUZ, ALDA, & BARCELÓ, 2003).

Uma representação esquemática, de acordo com as fontes e as rotas percorridas pelos fármacos, até a contaminação de matrizes ambientais, é apresentada na Figura 2.1.

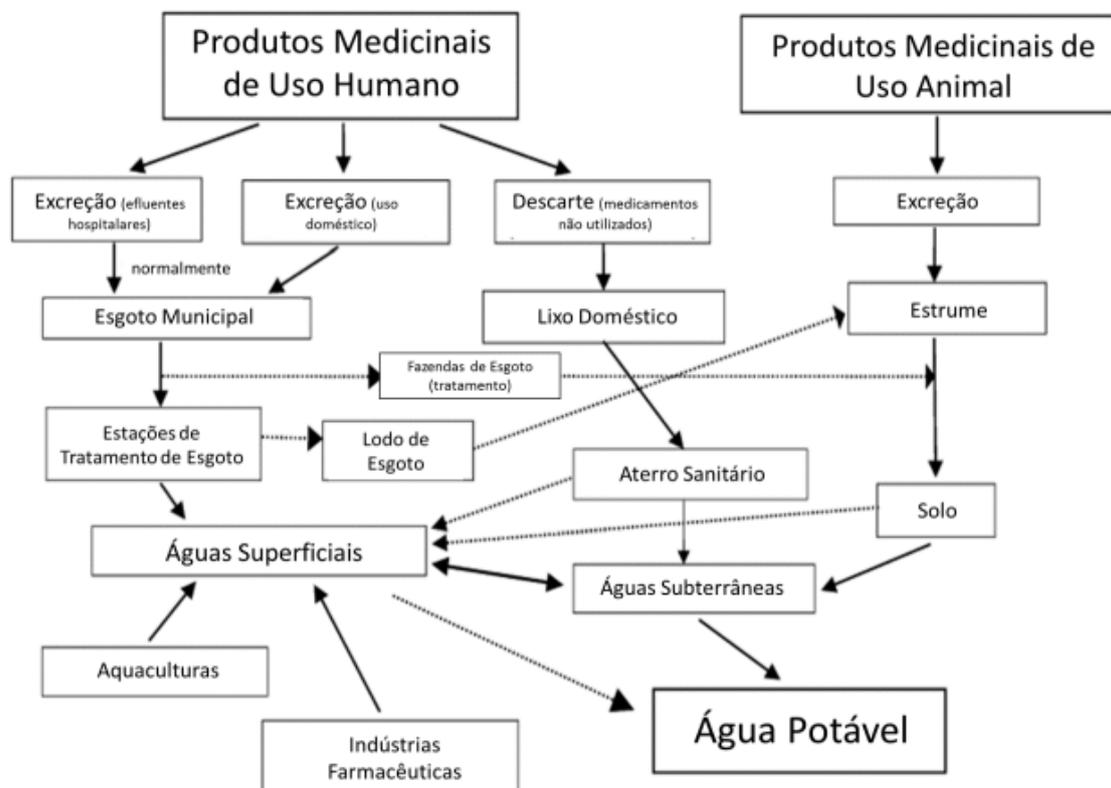


Figura 2.1: Fontes e rotas de fármacos até a contaminação de águas em matrizes ambientais (RHEINHEIMER, 2016).

Os danos causados pela contaminação dos corpos hídricos por fármacos são pouco conhecidos e as concentrações detectadas bastante baixas, porém a exposição a estes poluentes pelos seres vivos é contínua e possui efeito cumulativo (DAGHTON & TERNES, 1999). Apesar dos efeitos da exposição prolongada a estes contaminantes ainda não serem identificados em seres humanos (DELGADO *et al.*, 2012), alguns efeitos adversos já foram apresentados por outras formas de vida. Entre estes, disfunções endócrinas e alterações genéticas de espécies aquáticas, além do aumento da resistência microbiana de patógenos a antibióticos, são os mais relevantes (GIL & MATHIAS, 2005).

2.2 Legislação

No Brasil, o Ministério da Saúde, através da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), tem a responsabilidade de promover e proteger a saúde da população, regulando todos os setores os quais podem afetá-la. No entanto, ainda não há regulamentação que estabeleça um limite máximo à presença de fármacos em águas para consumo e em efluentes, tanto industriais como domésticos (THUROW, 2015).

Em relação à quantidade de medicamentos vendidos no Brasil, estipula-se que em 2016 o número ficou em torno de 4,5 bilhões de embalagens, para cerca de 6.300 diferentes produtos (ANVISA, 2016). Destes, ao menos 35% são adquiridos por automedicação, enquanto que 50% são prescritos, dispensados ou usados de forma inadequada. Os fármacos são responsáveis por 27% dos casos de intoxicações no país, sendo que 16% dos casos de intoxicação que levam a morte são causados por medicamentos (ROCHA, 2014).

De acordo com CONAMA (2011), no que diz respeito aos padrões de lançamento de efluentes, àqueles que forem oriundos de serviços de saúde estarão sujeitos às mesmas exigências estabelecidas para efluentes de esgotos sanitários, desde que atendidas às normas sanitárias específicas vigentes. Isto é, estes efluentes podem ser lançados em uma rede coletora de esgotos sanitários, conectada a estação de tratamento, ou serem lançados diretamente após tratamento especial.

Nos EUA, a FDA, uma agência federal do Departamento de Saúde e Serviços Humanos, que é responsável pelo controle de medicamentos, exige testes ecológicos e avaliação de fármacos quando a concentração ambiental exceder $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (BOLONG *et al.*, 2009). Na Europa, a EMEA, órgão descentralizado responsável pela avaliação científica, supervisão e monitoramento de medicamentos, exige que se realizem testes de toxicidade quando o valor de segurança de 10 ng.L^{-1} , por componente, for superado (GINEBREDÁ *et al.*, 2010).

A OMS publicou um relatório indicando que os efeitos da exposição prolongada a produtos farmacêuticos na água potável são, até então, uma lacuna de conhecimento. Portanto, pesquisas futuras nesta área são necessárias e devem ser realizadas para caracterizar melhor os potenciais riscos e, então, definir os níveis aceitáveis destes componentes em matrizes ambientais (WHO, 2012).

2.3 Paracetamol

Sintetizado pela primeira vez em 1873, o paracetamol foi descoberto como um poderoso analgésico e antitérmico em 1893 por Joseph von Mering em associação com a Companhia Bayer. O lançamento do medicamento, no entanto, ocorreu somente em 1953 pela Companhia Sterling-Winthrop, após a comprovação de que ele não exercia interferência na coagulação sanguínea do usuário (OLIVEIRA, 2016).

O paracetamol apresenta-se como um pó branco pouco solúvel em água. A fórmula molecular do composto é expressa por $C_8H_9NO_2$ e a estrutural é representada na Figura 2.2, pela qual se observa a presença de grupamentos funcionais carbonila, hidroxila e nitrila, além de uma estrutura aromática (anel benzênico). A nomenclatura IUPAC é N-(4-hidroxifenil)etanamida, porém o composto também é muitas vezes identificado pelo nome acetaminofeno.

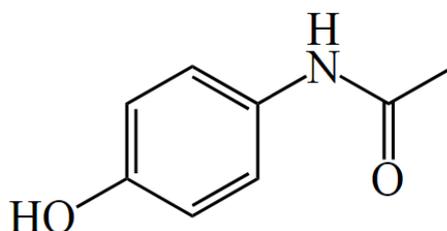


Figura 2.2: Fórmula química estrutural do paracetamol.

No Brasil, o paracetamol está entre os medicamentos mais vendidos no ano de 2016, em quantidade que ultrapassa os 50 milhões de unidades (ANVISA, 2016). É um medicamento de fácil acesso, que devido ao desconhecimento da população sobre seus efeitos nocivos, tem aumentado o número de intoxicações (LOPES & MATHEUS, 2012). De acordo com BOSCH *et al.* (2006), problemas como hepatotoxicidade e falha renal estão associados à ingestão de quantidades elevadas de paracetamol, devido ao acúmulo de metabólitos. A dosagem em excesso é a uma causa frequente de casos de insuficiência hepática fulminante na Europa e nos EUA.

O paracetamol pode ser até 90% metabolizado pelo organismo humano, por biotransformação hepática em ácidos glucurônicos e conjugados de sulfonato, que são eliminados por via renal. Apesar da alta metabolização, e de apenas 3 a 5% do medicamento ser excretado sem ser metabolizado pelos rins, este fármaco é bastante detectado como micropoluente em amostras ambientais, ETE, em águas superficiais e no subsolo (NAJJAR *et al.*, 2014).

AMÉRICO, MINILO, & CARVALHO (2012) detectaram a presença e determinaram a concentração de paracetamol em seis pontos de amostragem no Córrego da Onça, município de Três Lagoas, Mato Grosso do Sul. A maior incidência ocorreu no ponto a jusante da ETE do município em concentrações que variavam entre quantidades traço e $1,514 \text{ mg.L}^{-1}$. De acordo com os autores, os resultados evidenciaram contaminação do córrego por paracetamol, possivelmente devido aos indícios de ligações clandestinas de esgoto sanitário e/ou não eficiência do sistema de tratamento utilizado pela ETE.

SODRÉ *et al.* (2007) mostrou a incidência de contaminantes emergentes em águas superficiais da região metropolitana da cidade de Campinas. O paracetamol foi detectado ao menos uma vez nas amostras coletadas. Segundo RAIMUNDO (2007), foi comprovada a presença de paracetamol em amostras do ribeirão das Anhumas, afluente da margem esquerda do rio Atibaia, responsável pelo abastecimento hídrico de Campinas.

Em Portugal, FORTUNATO (2014) avaliou a ocorrência de diclofenaco, ibuprofeno e paracetamol em águas residuais, nos afluentes e efluentes, de quinze ETAR em cinco regiões distintas. O paracetamol apresentou ser o fármaco com teores mais elevados nos afluentes, com concentração máxima de $48,878 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Nos efluentes, a concentração detectada foi de $0,530 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Ainda em Portugal, SANTOS *et al.* (2013) detectou, além do

paracetamol, a presença de seu principal metabólito (paracetamol-glicuronídeo) e de seu principal produto de transformação (p-aminofenol), em águas de sete rios, localizados no norte do país. De acordo com INFARMED (2017), Portugal registrou a venda de 291.693 embalagens de paracetamol somente no primeiro trimestre de 2017, o que ajuda a explicar as contaminações, visto que este valor corresponde a quase 15% da quantidade de substâncias ativas vendidas no período.

2.4 Métodos de tratamento para micropoluentes

A remoção ou degradação de um poluente varia muito de acordo com o grupo ao qual pertencem (RODRIGUES, 2009). De um modo geral, ao passar por uma estação de tratamento, o contaminante possui três destinos por onde tem a possibilidade de seguir: ser biodegradável e sofrer mineralização a gás carbônico e água; passar por processo metabólico com degradação parcial; ou possuir caráter persistente e permanecer inalterado (BILA & DEZOTTI, 2003).

Normalmente, as estações convencionais de tratamento de efluentes são ineficientes quanto à remoção completa de fármacos, pois fazem uso somente de processos primários e secundários de tratamento (MAILLER *et al.*, 2015; ROHLOFF, 2011). Estes níveis de tratamento compreendem a retirada de sólidos grosseiros, suspensos e dissolvidos, além de areia, óleos e gordura (RHEINHEIMER, 2016). Como a taxa de biodegradabilidade de fármacos nestes sistemas está na ordem de 50% (MELO *et al.*, 2009), métodos mais eficientes precisam ser aplicados. Este nível de tratamento se caracteriza pela remoção de poluentes recalcitrantes, específicos ou em concentrações residuais, que apresentem toxicidade ou difícil degradação biológica (I. M. BARBOSA, 2012; ROHLOFF, 2011).

2.4.1 Processos oxidativos avançados

A necessidade de se desenvolver procedimentos que pudessem oferecer maior eficiência no tratamento de efluentes fez surgirem novas tecnologias, dentro das quais estão os POA (DIAS, 2012). Estes processos se baseiam na formação de radicais livres, espécies altamente oxidantes, principalmente o radical hidroxila (-OH), o que acaba por promover uma degradação mais efetiva do poluente (VASCONCELOS, 2011).

A irradiação ultravioleta (UV), por transmitir bastante energia, pode tornar as moléculas orgânicas suscetíveis à degradação ao absorvê-la. Ela atua fornecendo energia para que o rompimento de diferentes tipos de ligações químicas possa ocorrer. Isso ocasiona a geração de radicais livres, que iniciam reações em cadeia, degradando a molécula original e formando novos produtos (FRANÇA, 2011). A fotólise direta por UV é um método pouco eficiente ao ser aplicado de forma isolada a micropoluentes orgânicos, visto que a degradação das moléculas não ocorre tão facilmente. Quando combinado a outros processos apresenta melhores resultados (TROVÓ, 2009).

Entre os POA, um antigo e bastante conhecido é a fotólise com peróxido de hidrogênio. Neste caso, a irradiação UV promove a quebra homolítica da molécula de H_2O_2 , produzindo radicais hidroxila (LEGRINI, OLIVEROS, & BRAUN, 1993). O processo promove a degradação quase que total dos fármacos, porém exige doses elevadas de reagente e um tempo de exposição à radiação bastante alto. Além disso, há uma baixa eficiência no tratamento de efluentes com elevada absorvância, já que o peróxido de

hidrogênio possui absorção máxima em 220 nm (DOMÈNECH, JARDIM, & LITTER, 2004; LEGRINI *et al.*, 1993).

Outro processo bastante utilizado é a ozonização acompanhada de irradiação UV. Este é caracterizado pela atuação da molécula de ozônio na geração de radicais hidroxila (LEGRINI *et al.*, 1993). A grande vantagem frente à fotólise com peróxido de hidrogênio é que, por possuir absorvidade molar consideravelmente maior, o ozônio pode ser aplicado ao tratamento de efluentes com alta absorbância (DOMÈNECH *et al.*, 2004). O elevado custo para produção de moléculas de ozônio, além da limitação por transferência de massa destas à fase aquosa, são as principais barreiras no emprego deste método (HOMEM, 2011).

A oxidação química dos contaminantes também pode ser realizada por um semicondutor ativado por irradiação UV, em um processo que é denominado Fotocatálise Heterogênea. Em geral, o dióxido de titânio é a substância mais utilizada para este fim, já que pode ser regenerado termicamente (FRANÇA, 2011). Os pontos positivos são o custo modesto do semicondutor, a possível mineralização de grande parte dos compostos orgânicos dispersos ou dissolvidos na água, e a taxa relativamente alta de reação, que reduz bastante o tempo de operação. As desvantagens recaem sobre as dificuldades de penetração da radiação no meio reacional e posterior separação dos catalisadores, que são utilizados em forma de finas suspensões (LEGRINI *et al.*, 1993).

Entre os processos mais eficientes estão o Fenton e o Foto-Fenton. Ambos fazem uso do reagente de Fenton, H_2O_2 e sais de Fe^{2+} , e podem apresentar alta eficiência em períodos curtos de tempo (DIAS, 2012). Como o método Fenton não consegue mineralizar completamente todos os compostos orgânicos, uma extensão, denominada Foto-Fenton, foi desenvolvida pela utilização adicional de irradiação de luz ultravioleta (ANDREOZZI *et al.*, 1999). Esta mudança passou a favorecer a regeneração de íons Fe^{2+} e a ocorrência de reações de Fenton associadas à presença de H_2O_2 , aperfeiçoando o processo (RHEINHEIMER, 2016).

Como os processos apresentados envolvem diferentes etapas e várias reações que resultam em diferentes subprodutos, pode ocorrer de estes apresentarem toxicidade ou biodegradabilidade mais significativa do que a molécula original (SILVA, 2013). Portanto, um dos grandes desafios da aplicação destes processos, em relação à degradação de micropoluentes, é identificar e avaliar a rota predominante e os intermediários gerados (MELO *et al.*, 2009).

2.4.2 Separação por membranas

Por não exigir a aplicação de produtos químicos e apresentar efetividade bastante satisfatória, a utilização de membranas é considerada um processo bastante promissor para o tratamento de águas contaminadas por produtos farmacêuticos e cosméticos (ERBA *et al.*, 2012). As desvantagens ficam pelo alto custo de investimento e operação, além da necessidade de limpeza constante das membranas, grandes empecilhos para que este método seja mais frequentemente aplicado (FÉRIS, 2001).

2.4.3 Desinfecção

O processo de desinfecção é realizado com o objetivo de remover patógenos do meio aquoso. Para isso, o principal agente utilizado é o cloro, que é adicionado ao sistema por meio de cloritos e hipocloritos (NAVALON, ALVARO, & GARCIA, 2008). A cloração ainda é

capaz de eliminar odores, sabores e auxiliar na diminuição da turbidez da água. As vantagens de se utilizar este método consistem no baixo custo e no efeito residual prolongado, agindo sobre bactérias e vírus pela reação do ácido hipocloroso com a estrutura celular destes organismos (RHEINHEIMER, 2016).

Outros métodos empregados na desinfecção consistem na utilização de radiação ultravioleta e na adição de outras substâncias como ozônio, iodo e prata (ROHLOFF, 2011). Em relação às substâncias orgânicas, ainda existe uma preocupação com a formação de compostos tóxicos e, por isso, este método não é utilizado visando remover contaminantes farmacológicos (HOMEM, 2011).

2.5 Processo de sorção

Sorção é o termo genérico que envolve tanto os fenômenos de absorção quanto os de adsorção. A absorção consiste no processo que ocorre pela interpenetração de um soluto em outra fase, enquanto que a adsorção, por outro lado, é caracterizada pela concentração de um soluto em uma superfície ou interface (PERRY & GREEN, 2007; FÉRIS, 2001). A Figura 2.3 ilustra os fenômenos mencionados.

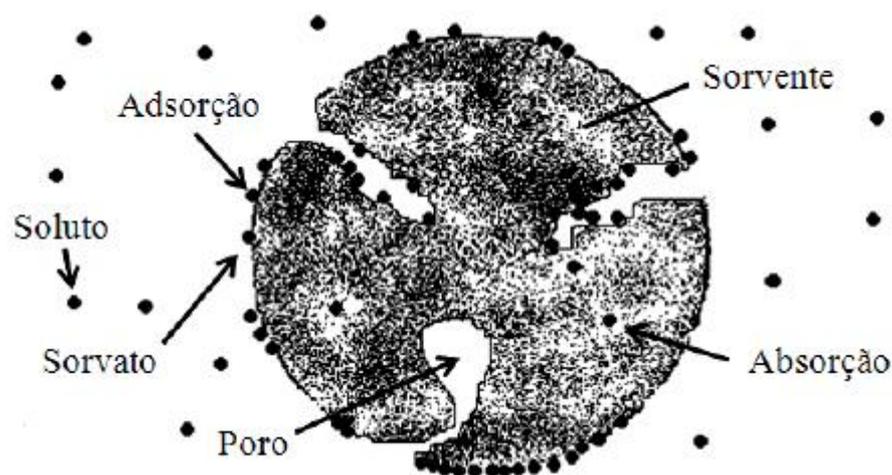


Figura 2.3: Fenômenos envolvidos no processo de sorção (ZANELLA, 2012).

2.5.1 Adsorção

A adsorção é uma operação unitária de transferência de massa em que um ou mais poluentes presentes em uma fase fluida migram para a superfície de um sólido chamado de adsorvente. Os poluentes, depois de adsorvidos, recebem nome de adsorbatos e ficam retidos na superfície do sólido. Este movimento ocorre devido ao gradiente de concentração entre a superfície do sólido e o fluido, força motriz do processo, e que possibilita a recuperação destes componentes (RUTHVEN, 1984).

2.5.2 Mecanismo de adsorção

De acordo com a natureza das interações produzidas entre o material adsorvido e a superfície do adsorvente, o processo de adsorção pode ser classificado em físico ou químico (LEÓN, 2002).

No processo de adsorção física, denominado fisissorção, as moléculas de um fluido se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida, podendo se mover sobre a

mesma, sem que ocorra reação química (FÉRIS, 2001). As forças predominantes são as de London e de van der Waals, ambas relativamente fracas, o que torna o processo pouco energético e faz com que a dessorção ocorra mais facilmente (ATKINS & PAULA, 2012).

Por outro lado, na adsorção química, denominada quimissorção, a molécula adsorvida sofre transformação química, formando ligações mais intensas com os centros ativos do adsorvente (FÉRIS, 2001). As forças envolvidas compreendem, além das de dispersão e de van der Waals, interações químicas e eletrostáticas, pontes de hidrogênio e forças hidrofóbicas. O processo exige bastante energia, o que torna mais difícil a dessorção e inviabiliza operações contínuas em ciclos de sorção/dessorção (ZANELLA, 2012). Por este motivo, a maioria dos processos de adsorção visa maior contribuição da adsorção física, possibilitando a futura regeneração do sólido (RUTHVEN, 1984).

2.5.3 Fatores que influenciam a adsorção

A combinação entre a intensidade e os tipos de forças envolvidas na fisissorção e na quimissorção resulta no fenômeno de adsorção. Os fatores que mais influenciam este processo são as propriedades do adsorvente e do adsorbato, a natureza do solvente, a temperatura do sistema e o pH do meio (COONEY, 1999).

Entre as propriedades do adsorvente incluem-se a área superficial específica, o tamanho dos poros, a densidade, os grupos funcionais presentes na superfície e a hidrofobicidade (COONEY, 1999). Diante disto, e aliando-se ao fato de que a adsorção é um fenômeno de superfície, pode-se afirmar que a natureza físico-química do material é fator determinante para que o processo ocorra de forma satisfatória (DOMINGUES, 2005). Partículas menores, por apresentarem menor resistência à difusão, terão grande parte da superfície interna disponível. O mesmo pode-se dizer de partículas bastante porosas e/ou que possuam grupos funcionais com elevada afinidade pelo adsorbato (SEKAR, SAKTHI, & RENGARAJ, 2004).

Por outro lado, a atuação do adsorbato depende da sua polaridade, do tamanho das moléculas e de sua solubilidade. A polaridade tem caráter fundamental no processo, já que indica por quem o adsorbato terá maior afinidade, se com o solvente ou com o material adsorvente (DOMINGUES, 2005). Já o tamanho da molécula, por atuar de forma a limitar o acesso aos poros do adsorvente, determina a capacidade de adsorção. Por fim, as interações hidrofóbicas são determinadas pela solubilidade das partículas no meio fluido. Partículas mais solúveis terão maiores afinidade com o solvente e resistência à adsorção (MORENO-CASTILLA, 2004).

Entre as características operacionais, tem-se a temperatura e o pH do sistema. Um aumento da temperatura, além de elevar a taxa de difusão intrapartícula do adsorbato, aumenta também a constante de velocidade de adsorção devido a um acréscimo na energia cinética e na mobilidade das moléculas do adsorbato (JIMENEZ, DAL BOSCO, & CARVALHO, 2004). O valor do pH, por outro lado, afeta a adsorção na medida em que os sólidos adsorventes têm cargas superficiais que dependem dele. Assim, dependendo da carga do poluente, o pH determina o grau de distribuição das espécies químicas sobre o material adsorvente (APPEL *et al.*, 2003).

2.5.4 Materiais adsorventes

A eficiência de operação e a viabilidade do processo de adsorção estão fortemente relacionadas com a escolha do sólido adsorvente. Estes sólidos podem ser descartados

após sua utilização ou, mais frequentemente, regenerados de forma a operar em vários ciclos. Para isso, torna-se essencial que possuam baixo custo e ótima capacidade de adsorção, respectivamente (FÉRIS, 2001).

Os materiais adsorventes convencionais mais utilizados atualmente são o carvão ativado, a alumina ativada, a sílica gel e as zeólitas. Também são utilizados materiais de origem natural e aqueles produzidos de maneira alternativa, ambos disponíveis em larga quantidade e produzidos a partir de resíduos e rejeitos industriais (HARO, 2011). Entre eles, destacam-se as cascas de árvores e materiais ricos em taninos, as argilas, a lignina e a quitina, biomassas e argilas (FÉRIS, 2001).

Para um adsorvente ser considerado efetivo e de baixo custo, ele deve possuir pouco processamento, ser abundante na natureza ou consistir em um subproduto industrial, sendo que uma melhor capacidade de adsorção pode ser compensada pelo custo de processamento adicional (BAILEY *et al.*, 1999). As características superficiais mais importantes são a área específica e a afinidade pelo adsorbato. Os valores de área específica oscilam entre 100 e 3000 m².g⁻¹, sendo que os materiais mais frequentemente utilizados possuem áreas entre 300 e 1200 m².g⁻¹ (KELLER II, ANDERSON, & YON, 1987).

Em relação aos compostos farmacológicos, é observado que existem diversos materiais com potencial para removê-los de efluentes líquidos. Argilas, sílica gel organomodificada, politeraftalato de etileno e outros polímeros, além de resíduos de produção agroindustrial, como o bagaço da cana e o engaço da uva (ZANELLA, 2015), são exemplos de adsorventes bastante avaliados em pesquisas na área (MESTRE *et al.*, 2009). Entretanto, por ser um sólido mais conhecido e com suas particularidades mais bem definidas, o carvão ativado tem sido amplamente utilizado no tratamento de águas residuárias e de abastecimento público (THUROW, 2015).

2.5.5 Carvão ativado

O carvão ativado é o material adsorvente mais empregado em processos de adsorção. Ele foi historicamente utilizado na remoção de contaminantes da água, visando sua potabilização, e na descoloração do açúcar. Em meados da década de 70 começou a ser aplicado também no tratamento de efluentes industriais, o que impulsionou estudos na área (SANTOS, 2013). Nos processos mais atuais, o carvão ativado tem sido amplamente utilizado no tratamento de águas de abastecimento, esgotos e águas de processamento industrial (GOMEZ-SERRANO *et al.*, 1998). Ele é utilizado para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, além de compostos que produzem cor, odor e sabor (CORSEUIL, 1984).

Em relação as suas características, o carvão ativado é um material que possui área específica e porosidade bastante definidas, o que lhe permite adsorver moléculas de substâncias orgânicas, tanto em fase líquida como gasosa (SNOEYINK & WEBER JR., 1967). A estrutura do carvão ativado é composta por um conjunto irregular de camadas amorfas com espaços entre si. Esta conformação constitui a porosidade do material e evita a formação de sua forma grafitica, inclusive quando exposto a temperaturas mais altas (FERREIRA, 2013).

A obtenção do carvão ativado ocorre a partir de qualquer material carbonáceos, como madeiras, carvão mineral (linhito, betuminoso e antracita), resíduos de petróleo, ossos animais, grãos de café, cascas de nozes e coco, caroços de frutas em geral, entre outros

(YANG, 2003). Ao escolher o tipo de matéria-prima precursora, as características mais importantes que devem ser levadas em conta são a estrutura dos poros e o tamanho das partículas a serem formadas, além da área específica destas (BARBOSA, 2015).

Para preparar o carvão ativado devem ser realizados dois processos. Primeiramente é realizada uma pirólise, por aquecimento da matéria-prima a temperaturas de até 700 °C e sem fornecimento de oxigênio, a fim de evitar a combustão completa do material (ODY, 2014). Como resultado, tem-se uma mistura de carvão, alcatrão e cinzas (SUZUKI, 1990). A partir de então, tem-se a ativação do carvão, por tratamento térmico, que ocorre através de sua exposição a gases oxidantes, como vapor d'água e gás carbônico, em temperaturas que podem oscilar entre 750 e 950 °C (SANTOS, 2013). Nesta etapa, o alcatrão e as cinzas são removidos, restando apenas um sólido carbonáceo altamente poroso e de grande área específica (RUTHVEN, 1984).

O carvão ativado, por apresentar uma superfície apolar, é altamente hidrofóbico e organofílico, o que o torna um excelente sólido adsorvente para ser utilizado na adsorção de compostos farmacêuticos (RUTHVEN, 1984).

2.6 Regeneração de carvão ativado

A capacidade do carvão ativado de adsorver compostos em baixas concentrações tornou comum a sua utilização nos processos avançados de tratamento da água e em outras aplicações industriais. No entanto, o custo do carvão ativado comercial é a maior limitação para seu uso, tornando o estudo de sólidos adsorventes alternativos e da regeneração do carvão ativado a chave para a viabilidade do processo. Desta forma, a economia do processo de adsorção depende muito da regeneração do material adsorvente e do método de regeneração utilizado (SUTIKNO & HIMMELSTEIN, 1983).

Entende-se por regeneração de carvão ativado a capacidade de se restaurar a capacidade de adsorção deste sólido após sua saturação, possibilitando o reuso. Para esta operação, existem duas vertentes pelas quais ela pode ser realizada. A primeira consiste na regeneração baseada somente na dessorção dos compostos adsorvidos sem a preocupação de destruí-los, onde ocorre somente o transporte do poluente da superfície do sólido para outro meio. Já a segunda vertente, trata da regeneração baseada na decomposição dos poluentes adsorvidos, que pode ocorrer em qualquer fase, envolvendo reações de decomposição com possibilidade da completa mineralização destes (ZANELLA, 2015). A Figura 2.4 ilustra as duas vertentes existentes para o processo de regeneração.

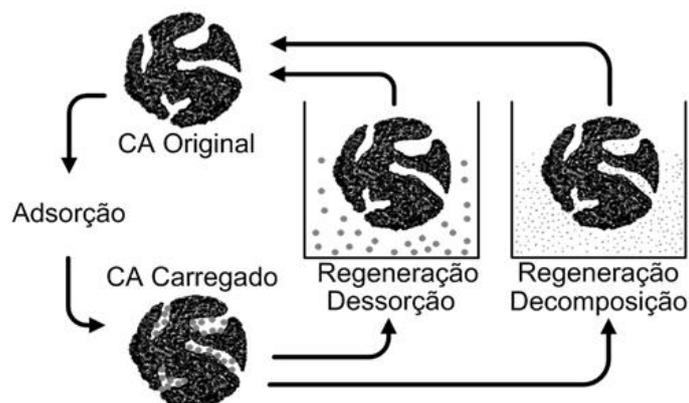


Figura 2.4: Processo de regeneração de carvão ativado.

Um esquema com as principais técnicas de regeneração, separadas nas duas vertentes pelas quais são baseadas, é apresentado na Figura 2.5.

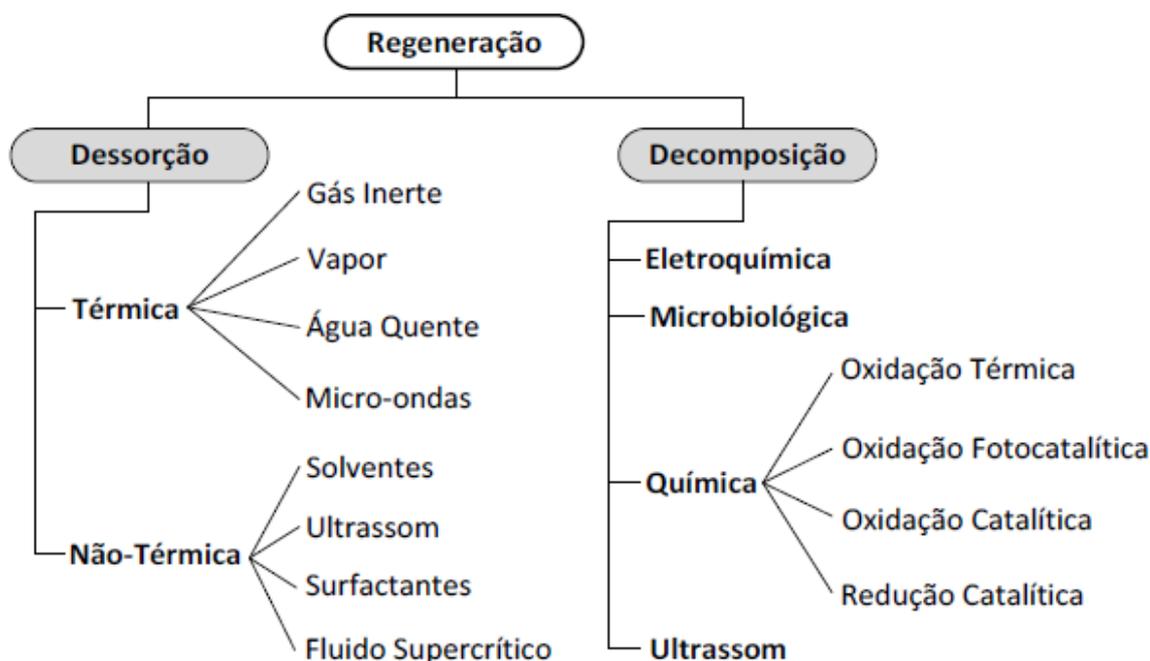


Figura 2.5: Principais técnicas para a regeneração de carvão ativado (ZANELLA, 2015).

Regeneração térmica

Na regeneração térmica, calor é transferido ao carvão ativado saturado, dentro de um forno que, geralmente, tem sua temperatura entre 800 e 850 °C. Neste processo, o carvão ativado é seco, toda água residual é eliminada, e os compostos orgânicos são volatizados e oxidados (BERENQUER *et al.*, 2010). É a técnica mais frequentemente utilizada, porém conta com o inconveniente de que 5 a 10% da massa de carvão são perdidos devido aos efeitos de atrito, queima e oxidação, durante cada ciclo. De forma complementar, o custo do combustível também é considerável, devido ao elevado consumo de energia (TAMON *et al.*, 1990).

DUAN *et al.* (2012) estudaram a regeneração térmica de carvão ativado saturado com azul de metileno, utilizando dióxido de carbono como agente regenerador. As condições ideais identificadas foram temperatura de 985 °C, tempo de 120 minutos e vazão de dióxido de carbono de 600 mL.min⁻¹. Para estes valores, a eficiência de regeneração foi de 67% e a adsorção de azul de metileno pelo carvão ativado permaneceu elevada, mostrando que a técnica é viável e efetiva para regeneração do carvão ativado.

Técnicas de regeneração utilizadas com menor frequência

ZAMBRANA (2013) examinou a regeneração de carvão ativado, empregado para adsorção de pesticidas, por meio de POAs baseados na peroxidação assistida por radiação UV e também na oxidação promovida por peroximonossulfato de potássio (processo PMS). Em relação à regeneração, ao utilizar o processo H₂O₂/UV, observou-se manutenção da capacidade de adsorção em torno de 60% nos dois primeiros ciclos, com diminuição moderada a partir de então. Já o processo PMS mostrou-se efetivo somente quando o carvão não se encontra saturado, o que desfavorece o método, tendo em vista a dificuldade de se confirmar frequentemente a ocorrência desta situação.

WENG & HSU (2008) utilizaram um processo eletroquímico para avaliar a eficácia da regeneração de carvão ativado proveniente de uma estação de tratamento de águas residuais. O desempenho desta técnica, para um gradiente de tensão de 5 V.cm^{-1} , tempo de 24 horas e dispondo de hidróxido de sódio 0,1 M como fluido de processamento, foi excelente, alcançando 91% de eficiência de regeneração. Por fim, os autores ainda compararam a decomposição eletroquímica com outras técnicas de regeneração, dentre elas, as regenerações térmica, por ultrassom e por lavagem. A regeneração eletroquímica se mostrou a mais efetiva e econômica.

LIM & OKADA (2005) avaliaram a viabilidade da regeneração por ultrassom de carvão ativado, saturado em tricloroetileno (TCE). A dessorção de TCE foi investigada utilizando uma frequência de 20 kHz, em ensaios de 1 hora. Nestas condições, observou-se que 64% do TCE foi dessorvido e rapidamente degradado pela radiação. Os autores também constataram que, apesar de promoverem irradiação ultrassônica prolongada em alguns ensaios, a decomposição do TCE não excedia o valor crítico de 64%.

Regeneração por solvente

A regeneração por solvente de carvão ativado é considerada uma técnica bastante simples, já que segue os princípios da extração sólido-líquido (Figura 2.6), de baixo custo energético e que apresenta bons resultados. O mecanismo utilizado para regenerar o carvão ativado é a dessorção, condição que torna necessário posterior tratamento do solvente, já que os contaminantes serão transferidos para este.

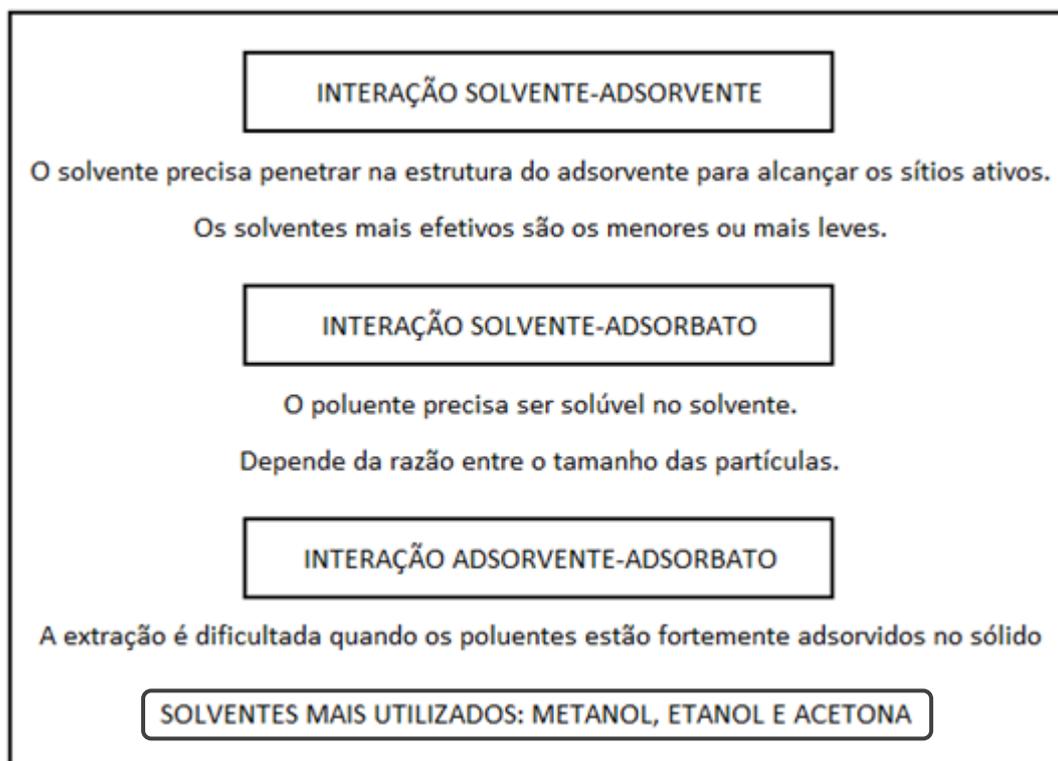


Figura 2.6: Princípios da extração sólido-líquido.

COONEY, NAGERL & HINES (1983) avaliaram dezenove solventes por meio de ensaios em batelada nos quais 0,1 g de fenol estavam adsorvidos em 0,5 g de carvão ativado. Três solventes (acetona, dimetilformamida e metanol) ainda foram testados de forma adicional em processos de leito fixo. Os efeitos da temperatura e da vazão do solvente

foram avaliados e considerados variáveis não críticas, enquanto que o volume e o tipo de solvente afetam o processo. Entre os solventes utilizados, o que apresentou melhores resultados foi o metanol, com 88% de eficiência de regeneração após 1 hora de regeneração. A partir do quinto ciclo, a capacidade de regeneração foi estabilizada em 81%, mostrando que o método é efetivo.

GUO *et al.* (2011) estudaram a regeneração de carvão ativado saturado, proveniente do tratamento de águas residuais de processos de coqueamento, utilizando como solventes o n-pentano, o diclorometano, o éter etílico e o dodecilbenzeno sulfonato de sódio. As condições para realização dos ensaios foram temperatura de 25 °C e tempo de 20 minutos. Para a secagem, o carvão foi exposto à temperatura de 150 °C por um tempo de 300 minutos. Os resultados indicaram que o n-pentano era o solvente mais efetivo e poderia regenerar repetidamente o carvão ativado. A eficiência de regeneração foi de 98% e não se verificou nenhuma alteração significativa na natureza do carvão para os processos de adsorção. Os autores acreditam que o bom efeito regenerativo do n-pentano pode ser devido à maior dessorção de ésteres embutidos na estrutura interna do carvão.

GUO *et al.* (2011) apontaram algumas vantagens e desvantagens ao utilizar-se a regeneração de carvão ativado por solventes. Entre as vantagens, destacam-se: (1) a possibilidade de recuperação de substâncias úteis a partir do solvente; (2) a viabilidade de se realizar o processo na própria coluna de adsorção; (3) a fácil aplicação prática; (4) a baixa perda de massa de carvão. Entre as desvantagens, destacam-se: (1) o solvente pode frequentemente tornar vários poluentes dessorvidos; (2) a regeneração não é completa devido ao preenchimento dos poros por ar; (3) a necessidade de se recuperar o solvente, tornando-o isento de poluentes.

3 Materiais e Métodos

O presente capítulo tem como objetivo apresentar a metodologia desenvolvida durante a realização deste trabalho. Inicialmente, serão identificados os materiais e suas particularidades. Após, serão abordados os procedimentos experimentais, identificados os equipamentos utilizados e expostos aspectos pertinentes à compreensão dos resultados. Toda a pesquisa foi realizada no LASOP/UFRGS (Laboratório de Separação e Operações Unitárias da UFRGS).

3.1 Materiais

O paracetamol (4-acetamidofenol, 98%, SIGMA-ALDRICH, CAS 103-90-2) foi utilizado como adsorbato nos ensaios de adsorção. Uma solução-mãe foi preparada por meio da dissolução de 2 g da substância em 1 L de água destilada. Esta solução foi mantida em frasco de vidro âmbar e refrigerada.

O carvão ativado granular comercial (ÊXODO CIENTÍFICA, CAS 7440-44-0) foi utilizado como adsorvente. A granulometria foi de 0-9 mesh (diâmetros de partícula entre 1 e 2 mm) e os sólidos foram lavados a fim de se eliminar as partículas mais finas do que 1 mm.

Durante a etapa de adsorção, para os testes de avaliação da influência do pH da solução inicial, foram utilizados como soluções ácida e básica, respectivamente, o ácido clorídrico (CAS 7647-01-0) e o hidróxido de sódio (CAS 1310-73-2), em concentrações que variaram de acordo com o ajuste necessário.

Para a etapa de regeneração do carvão ativado, o solvente utilizado foi uma solução composta por 50% de acetato de etila (99,5%, CAS 141-78-6), 25% de etanol (álcool etílico, 95%, CAS 64-17-5) e 25% de água destilada.

3.2 Procedimentos experimentais

O trabalho foi realizado em duas etapas. A primeira foi executada visando definir as melhores condições experimentais para o processo de adsorção de paracetamol em carvão ativado. As variáveis avaliadas foram o pH da solução inicial, o tempo de contato entre as fases e a concentração de material adsorvente. A segunda consistiu no estudo dos ciclos de regeneração de carvão ativado saturado com paracetamol, para os quais as definições da primeira etapa foram aplicadas. A Figura 3.1 sintetiza os procedimentos.

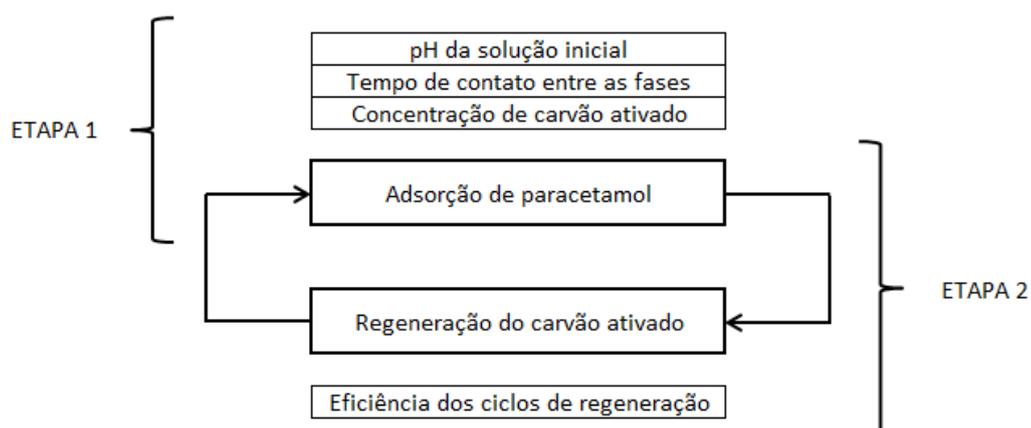


Figura 3.1: Representação esquemática dos procedimentos adotados.

Definições:

1. Remoção:
$$R = 1 - \frac{C}{C_0} \quad (\text{Equação 3.1})$$

2. Eficiência de Regeneração:
$$E = \frac{R_i}{R_{i-1}} \quad (\text{Equação 3.2})$$

Considerações:

1. O tempo de contato dos ensaios foi definido como sendo o tempo entre a adição do carvão ativado à solução e o momento em que a solução foi filtrada.
2. O espectrofotômetro Thermo Scientific, modelo Genesis 10S UV-VS, ajustado ao comprimento de onda de 243 nm, foi utilizado para a obtenção das medidas de absorbância das soluções. Para o cálculo das concentrações, foi utilizada a equação obtida a partir da regressão linear da curva de calibração (Figura 3.2) desenvolvida por (RHEINHEIMER, 2016) com base em dados experimentais.

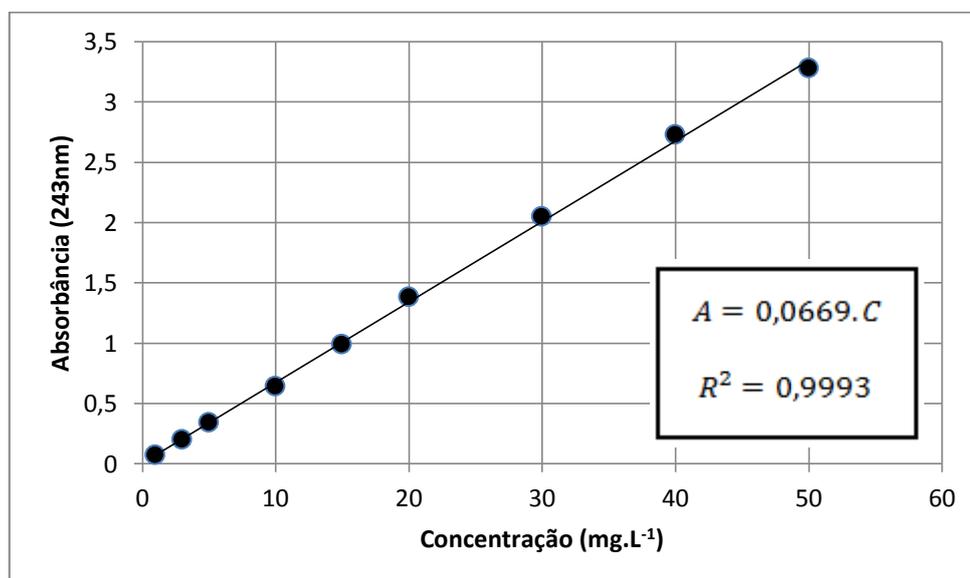


Figura 3.2: Curva de calibração do paracetamol por espectrofotometria UV/Visível. Regressão Linear adicionada ao gráfico. Adaptada de (RHEINHEIMER, 2016).

3.2.1 Etapa de adsorção

Para os ensaios de adsorção, utilizaram-se frascos Schott, com 250 mL de capacidade, preenchidos com 100 mL de solução de paracetamol a 20 ppm, preparada a partir da diluição da solução-mãe em água destilada. O carvão ativado foi pesado em balança semi-analítica (Ohaus, Adventurer AR3130, precisão de 0,001 g) e adicionado ao frasco. Todos os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata.

Os frascos foram colocados em agitação em um agitador de Wagner (Marconi, MA 160BP), operando na velocidade de 28 ± 2 RPM, a fim de promover o contato entre a solução e o adsorvente. Após finalizar cada ensaio, as soluções foram filtradas utilizando papéis filtro qualitativos com diâmetro de 11 cm (UNIFIL). Os filtrados foram submetidos à análise espectrofotométrica para determinação da concentração residual do fármaco na

solução, o que permitiu avaliar a remoção de paracetamol via processo de adsorção através da (Equação 3.1).

Ensaio de avaliação da influência do pH da solução inicial:

A influência do pH da solução inicial no processo de adsorção de paracetamol em carvão ativado foi investigada por meio do ajuste de pH da solução logo no início do processo de adsorção. Os experimentos foram realizados em diferentes valores de pH: 2, 4, 6, 8 e 10. O tempo do ensaio foi definido como 60 minutos e a concentração de carvão ativado foi de 10 g.L^{-1} . As medidas foram realizadas em um pHmetro digital (Ohaus, Starter 3100), previamente calibrado, mediante agitação manual.

Ensaio de avaliação da influência do tempo de contato:

A influência do tempo de contato entre a solução de paracetamol e o carvão ativado foi investigada por meio de experimentos que variaram o tempo de contato entre 5 minutos e 4 horas. Os tempos avaliados foram de 5, 10, 15, 20, 30, 60, 70, 80, 90, 120, 130 e 240 minutos. Para estes ensaios, a concentração de carvão ativado foi mantida em 10 g.L^{-1} e o pH utilizado foi aquele identificado como a melhor condição nos ensaios anteriores.

Ensaio de avaliação da influência da concentração de material adsorvente:

A influência da concentração de carvão ativado no processo de adsorção de paracetamol foi investigada por meio de experimentos utilizando diferentes massas de carvão ativado. As concentrações avaliadas foram as de 1, 3, 5, 10, 15, 20 e 25 g.L^{-1} . Tanto o pH como o tempo de contato foram aqueles identificados como as melhores condições nos ensaios anteriores.

3.2.2 Etapa de regeneração

Após o ensaio de adsorção do paracetamol, o carvão ativado saturado com o poluente foi regenerado. O preparo do solvente utilizado para regenerar o carvão ativado foi realizado mediante mistura de 50 mL de acetato de etila, 25 mL de etanol e 25 mL de água destilada em frascos Schott, com 250 mL de capacidade. Esta composição foi escolhida devido à existência de estudos preliminares, conduzidos no LASOP, que evidenciaram bons resultados para a dessorção de fármacos de carvão ativado.

Todos os ensaios de regeneração foram realizados em triplicata, em ensaios de 60 minutos. Para isso, o carvão ativado utilizado previamente em uma etapa de adsorção foi adicionado aos frascos contendo o solvente. Os recipientes foram colocados em agitação em um agitador de Wagner (Marconi, MA 160BP), operando na velocidade de 28 ± 2 RPM, a fim de promover o contato entre o solvente e os sítios do adsorvente.

Após finalizar cada ensaio, as soluções foram filtradas utilizando papéis filtro qualitativos com diâmetro de 11 cm (UNIFIL). O solvente era imediatamente acondicionado em recipiente fechado para ser reutilizado em um novo ciclo de regeneração. O carvão ativado regenerado era seco em temperatura ambiente e usado em um novo ensaio de adsorção.

Assim, foram realizados ciclos de adsorção-regeneração, utilizando sempre o mesmo carvão ativado e o mesmo solvente, a fim de se verificar o número de ensaios de

adsorção que o carvão regenerado pode realizar até o seu esgotamento (habilidade de regeneração).

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante a parte experimental deste trabalho. Em um primeiro momento, serão discutidas e definidas as melhores condições para a adsorção do paracetamol em carvão ativado. As variáveis avaliadas foram o pH da solução inicial, o tempo de contato e a concentração de material adsorvente. Por fim, será discutida a habilidade de regeneração do carvão ativado saturado com paracetamol, através da eficiência de regeneração de cada ciclo, ao utilizar-se a técnica de regeneração por solvente.

4.1 Etapa de adsorção

4.1.1 Influência do pH da solução inicial

A influência do pH da solução inicial de paracetamol foi investigada avaliando-se a remoção de paracetamol para diferentes valores de pH. A Figura 4.1 apresenta os resultados obtidos.

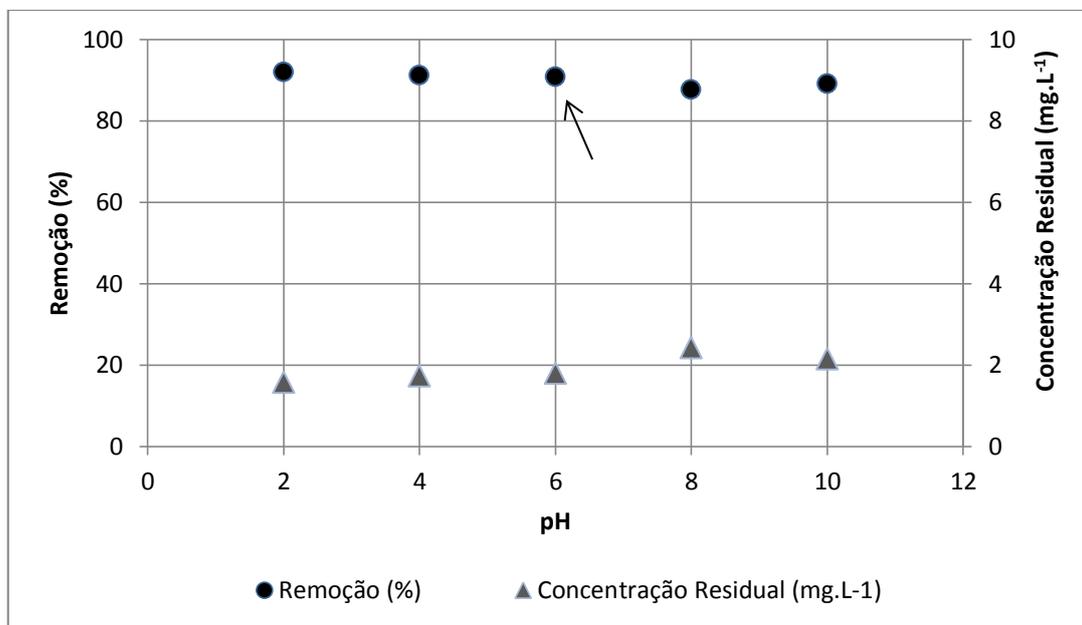


Figura 4.1: Remoção e concentração residual de paracetamol para diferentes valores de pH da solução inicial em ensaios de 60 minutos ($C_0 = 20,00 \text{ mg.L}^{-1}$ e $m_0 = 1,000 \text{ g}$).

Conforme a Figura 4.1, a remoção variou entre 87,57% e 91,91% na faixa de pH avaliada, não indicando tendência significativa de aumento da remoção de paracetamol para nenhum ponto específico, seja o meio ácido ou básico.

A adsorção de paracetamol em carvão ativado, embora apresente contribuição da quimissorção, possui na fisissorção seu fenômeno principal. Neste caso, as interações entre as cargas das moléculas em solução e as cargas presentes na superfície do adsorvente estabelecem as forças que determinam o processo (RHEINHEIMER, 2016). Este comportamento pode ser explicado pela característica ácido-base que o carvão ativado apresenta quando em solução, sendo capaz de protonar ou desprotonar grupos funcionais em sua superfície (MOHD, SUDIRMAN, & DRAMAN, 2015).

Portanto, apesar de o paracetamol ser levemente ácido, $pK_a = 9,5$ (CAIRNS, 2012), e ter preferência por sítios básicos, sua estrutura contém um anel benzênico (Figura 2.2), que pode proporcionar a ocorrência de interações com grupos ácidos através da complexação dos seus elétrons π (RHEINHEIMER, 2016; VILLAESCUSA *et al.*, 2011).

Diante disso, visto que o pH natural da solução de paracetamol com o carvão ativado é aproximadamente igual a 6, e que os dados experimentais evidenciaram remoção de 90,77% nesta mesma faixa, foi definido o pH natural como pH ótimo para o processo de adsorção de paracetamol em carvão ativado, evitando o uso de soluções ácidas e básicas.

4.1.2 Influência do tempo de contato

A influência do tempo de contato foi investigada avaliando-se a remoção de paracetamol para diferentes tempos de adsorção. A partir dos resultados do estudo de pH, foi mantido o pH natural da solução de paracetamol para condução destes ensaios. A Figura 4.2 apresenta os resultados obtidos.

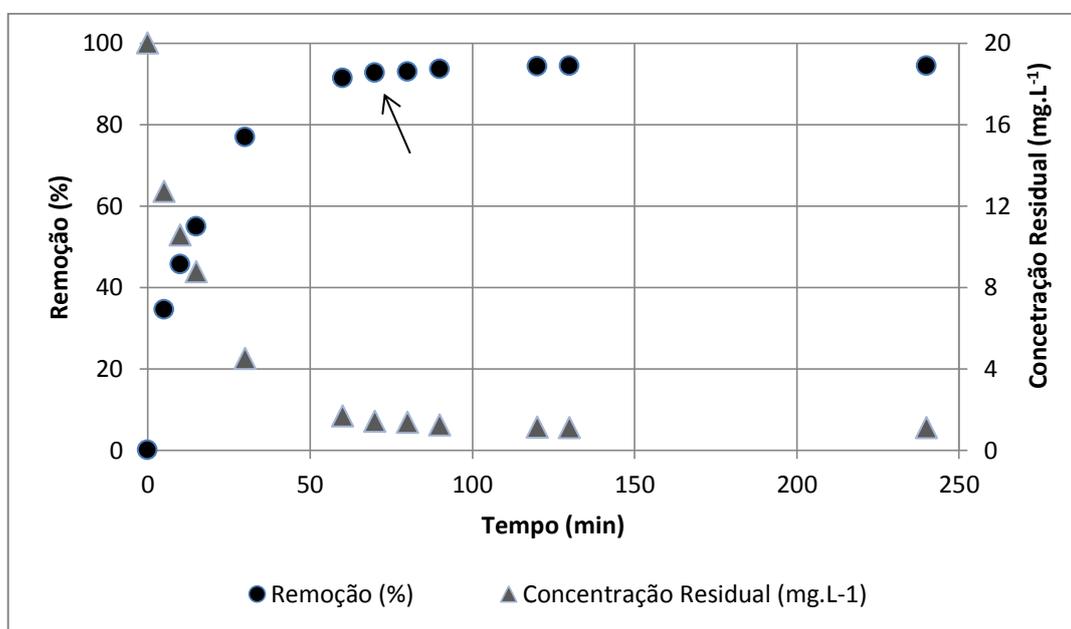


Figura 4.2: Remoção e concentração residual de paracetamol para diferentes valores de tempo de contato ($C_0 = 20,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $m_0 = 1,000 \text{ g}$ e $\text{pH} = 6$).

Observa-se na Figura 4.2 que a cinética de reação é mais rápida para tempos de contato inferiores a 60 minutos, já que até este momento existem sítios ativos ainda não ocupados no carvão ativado. A partir de 60 minutos, quando os sítios ativos já estão com preenchimento quase completo, a remoção não apresentou variação acentuada e atingiu valores entre 91,34% e 94,33%, indicando que esta é uma região onde o processo de adsorção já se encontra muito próximo ao equilíbrio.

A quantidade removida foi maior para tempos mais elevados, chegando a 94,33% em ensaios de 240 minutos. Porém, como o tempo influi diretamente no tamanho dos equipamentos e no gasto de energia envolvido, o tempo de contato definido como ótimo para o processo de adsorção de paracetamol em carvão ativado foi de 70 minutos. Para este valor, a concentração residual de paracetamol foi de $1,42 \text{ mg.L}^{-1}$.

4.1.3 Influência da concentração do adsorvente

A influência da concentração de material adsorvente foi investigada avaliando-se a remoção de paracetamol para diferentes massas de carvão ativado. Como resultados dos estudos de pH e tempo, foram mantidos o pH natural da solução de paracetamol e o tempo de contato de 70 minutos para condução destes ensaios. A Figura 4.3 apresenta os resultados obtidos.

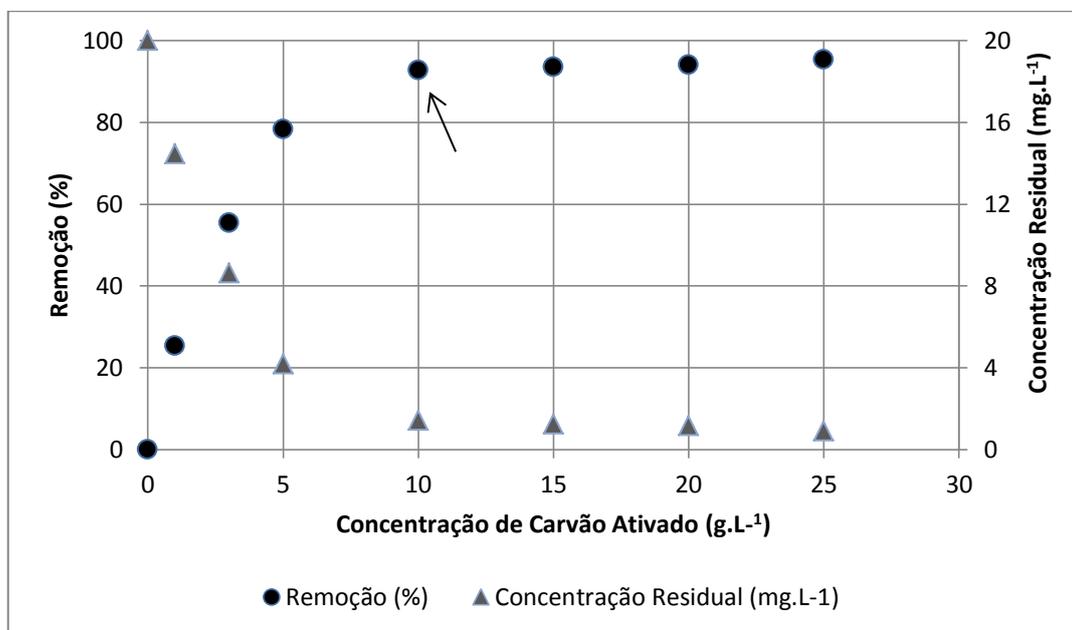


Figura 4.3: Remoção e concentração residual de paracetamol para diferentes valores de concentração de carvão ativado ($C_0 = 20,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$ e $t = 70 \text{ min}$).

Entre a faixa de concentrações de carvão ativado avaliada, a remoção cresceu acentuadamente até o valor de 10 g.L^{-1} , devido ao aumento da área específica disponível para adsorção. A partir deste ponto, apesar do número de sítios ativos livres aumentar com a concentração de carvão ativado, as interações soluto-soluto se tornaram mais fortes do que as interações soluto-solvente, devido à baixa concentração do fármaco, enfraquecendo o processo de adsorção. Esta condição acaba por estabelecer o patamar que é identificado entre as concentrações de 10 e 25 g.L^{-1} (FRANÇOIS, 2015).

Portanto, após realização dos ensaios de adsorção, as condições ótimas definidas para este processo, e que serão aplicadas aos ciclos desenvolvidos na próxima etapa, são as seguintes:

- I. pH natural da solução de paracetamol com carvão ativado;
- II. tempo de contato de 70 minutos;
- III. concentração de carvão ativado de 10 g.L^{-1} .

4.2 Etapa de regeneração

A habilidade de regeneração do solvente proposto foi investigada avaliando-se a eficiência de regeneração de cada ciclo de regeneração realizado. O processo foi considerado satisfatório (uma definição arbitrária do pesquisador) no momento em que a

eficiência de regeneração atingiu valor inferior a 70%. A Figura 4.4 apresenta os resultados obtidos.

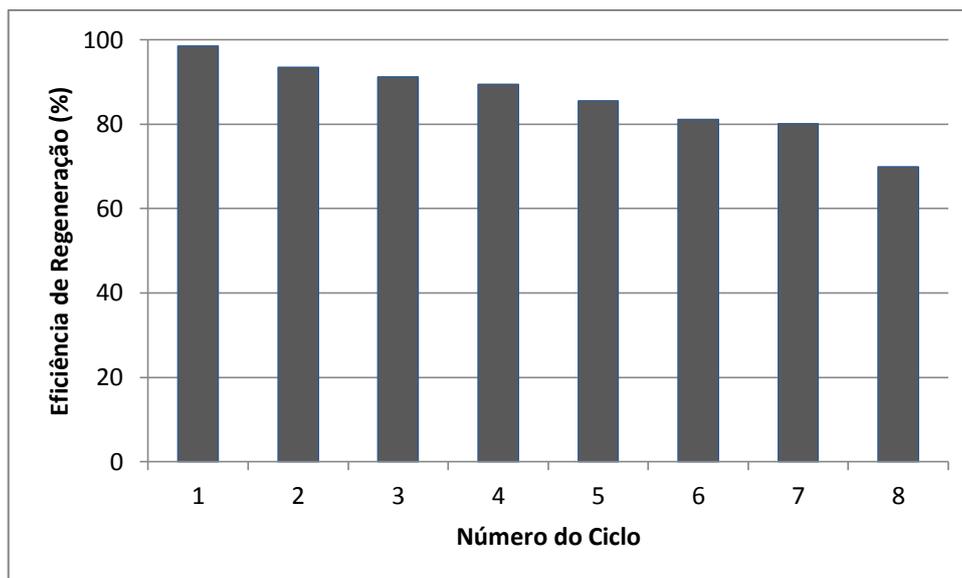


Figura 4.4: Eficiência de regeneração do carvão ativado saturado com paracetamol ao longo dos ciclos de adsorção/regeneração ($t = 60$ min).

Observando-se a Figura 4.4, percebe-se que nos primeiros 7 ciclos, quando a eficiência de regeneração atingiu valores entre 98,50% e 80,04%, apenas perdas moderadas de eficiência foram evidenciadas. Quando se realizou o oitavo ciclo, porém, uma queda acentuada foi detectada, fazendo com que a eficiência de regeneração caísse para 69,91%, valor abaixo do limite considerado ótimo para o processo.

Este comportamento é decorrente do tipo de mecanismo envolvido nesta técnica de regeneração. Como na dessorção ocorre somente o transporte do contaminante do adsorvente para outro meio, sem a finalidade de destruí-lo, um aumento da concentração de paracetamol é observado no solvente (ZANELLA, 2015). Além disto, o mesmo solvente foi utilizado durante todos os ciclos de regeneração, o que tornou este aumento da concentração de paracetamol cumulativo. Como consequência, a capacidade de dessorção diminui, explicando os resultados obtidos.

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

O presente trabalho teve como objetivo estudar a regeneração por solvente de carvão ativado saturado com paracetamol.

Inicialmente, os ensaios de adsorção definiram que a influência do pH da solução inicial não é significativa na adsorção do paracetamol em carvão ativado, sendo, portanto, utilizada a solução em seu pH natural, próximo a 6. O tempo de contato mais adequado ao processo foi 70 minutos e a concentração de carvão ativado que apresentou resultados mais satisfatórios foi 10 g.L^{-1} .

Ao estudar a regeneração por solvente de carvão ativado saturado com paracetamol, utilizou-se uma solução composta por 50% acetato de etila, 25% etanol e 25% água destilada. O número de ciclos obtidos até que a eficiência de regeneração fosse inferior a 70%, limite estabelecido para que o processo fosse considerado ainda atrativo, foi de 8 ciclos, uma condição interessante se comparada ao descarte imediato do adsorvente.

Desta forma, conclui-se que a técnica de regeneração por solvente, utilizando-se uma solução composta fundamentalmente por acetato de etila, é uma alternativa simples e eficiente, capaz de proporcionar a reutilização de carvão ativado saturado com fármacos como o paracetamol.

Para complementação deste trabalho, sugere-se:

- Estudar a proporção das substâncias escolhidas para compor o solvente utilizado neste trabalho, de modo a reduzir a quantidade de acetato de etila;
- Avaliar a influência da temperatura no processo de regeneração por solvente;
- Avaliar a influência das propriedades físico-químicas do carvão ativado no processo de regeneração por solvente;
- Estudar a regeneração por solvente de carvão ativado em coluna de leito fixo;
- Estudar a regeneração por solvente de carvão ativado para ciclos aplicados ao tratamento de um efluente real;
- Realizar estudos utilizando outras técnicas de regeneração para o carvão ativado saturado em paracetamol.

6 Referências

- AMÉRICO, J. H. P., MINILO, A., & CARVALHO, S. L. (2012). Detecção do analgésico paracetamol no Córrego da Onça, Três Lagoas - MS. *VIII Fórum Ambiental Da Alta Paulista*, 8 (12), 38–47.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., & MAROTTA, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51–59.
- ANVISA. (2016). *Anuário estatístico do mercado farmacêutico*.
- APPEL, C., MA, L. Q., RHUE, R. D., & KENNELLEY, E. (2003). Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, 113, 77–93.
- ATKINS, P., & PAULA, J. (2012). *Físico-Química* (9th ed.). Grupo Editorial Nacional - LTC.
- BAILEY, S. E., OLIN, T. J., BRICKA, R. M., & ADRIAN, D. D. (1999). Review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Pergamon*, 33 (11), 2469–2479.
- BARBOSA, D. L. (2015). *Estudo do processo de sorção utilizando rejeito do beneficiamento do carvão e melhoria do processo de modificação do carvão ativado comercial para remoção de íons nitrato*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- BARBOSA, I. M. (2012). *Degradação de abamectina por Processos Oxidativos Avançados*. Universidade Estadual de Campinas.
- BERENQUER, R., MARCO-LOZAR, J. P., QUIJADA, C., CAZAORLA-AMORÓS, D., & MORALLÓN, E. (2010). Comparison among chemical, thermal, and electrochemical regeneration of phenol-saturated activated carbon. *Energy Fuels*, 24, 3366–3372.
- BILA, D. M., & DEZOTTI, M. (2003). Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, 26 (4), 523–530.
- BOLONG, N., ISMAIL, A. F., SALIM, M. R., & MATSUURA, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239, 229–246.
- BOSCH, M. E., SÁNCHEZ, A. J. R., ROJAS, F. S., & OJEDA, C. B. (2006). Review - Determination of paracetamol: Historical evolution. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 42, 291–321.
- CAIRNS, D. (2012). Physicochemical properties of drugs. In *Essentials of Pharmaceutical Chemistry* (4^a ed.).
- CARBALLA, M. C., OMIL, F., LEMA, J. M., LLOMPART, M., GARCÍA-JARES, C., RODRÍGUEZ, I., ... TERNES, T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, 38, 2918–2926.
- CHONOVA, T., KECK, F., LABANOWSKI, J., MONTUELLE, B., RIMET, F., & BOUCHEZ, A. (2016). Separate treatment of hospital and urban wastewaters: A real scale comparison of effluents and their effect on microbial communities. *Science of the Total Environment*,

542, 965–975.

CONAMA. (2011). Resolução nº 430/2011 - CONAMA. Retirado do endereço <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>

COONEY, D. O. (1999). *Adsorption design for wastewater treatment*. CRC Press LLC.

COONEY, D. O., NAGERL, A., & HINES, A. L. (1983). Solvent regeneration of activated carbon. *Water Research*, 17, 403–410.

CORSEUIL, H. X. (1984). *Carvão ativado: Uma nova tecnologia no tratamento da drenagem ácida de minas de carvão*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

DAGHTON, C. G., & TERNES, T. A. (1999). *Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? Environmental Health Perspectives* (Vol. 107).

DELGADO, L. F., CHARLES, P., GLUCINA, K., & MORLAY, C. (2012). The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon - A review. *Science of the Total Environment*, 435–436, 509–525.

DIAS, D. X. (2012). *Impacto ambiental e métodos de tratamento de micropoluentes para a minimização de efeitos nocivos ao ecossistema*. Universidade de São Paulo.

DÍAZ-CRUZ, M. S., ALDA, M. J. L. de, & BARCELÓ, D. (2003). Environmental behaviour and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *Trends in Analytical Chemistry*, 22 (6), 340–351.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., & LITTER, M. I. (2004). *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*.

DOMINGUES, V. M. F. (2005). *Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas*. Universidade do Porto.

DUAN, X.-H., KANNAN, C. S., QU, W.-W., WANG, X., PENG, J.-H., ZHANG, L.-B., & XIA, H.-T. (2012). Thermal regeneration of spent coal-based activated carbon using carbon dioxide: process optimisation, Methylene Blue decolorisation isotherms and kinetics. *Coloration Technology*, 128, 464–472.

ERBA, C. M., TANGERINO, E. P., CARVALHO, S. L., & ISIQUE, W. D. (2012). Removal of diclofenac, ibuprofen, naproxen, and paracetamol in ecological filter followed by granular carbon filter biologically active. *Engenharia Sanitária E Ambiental*, 17 (2), 137–142.

FARRÉ, M. la, PÉREZ, S., KANTIANI, L., & BARCELÓ, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 27(11), 991–1007.

FENT, K., WESTON, A. A., & CAMINADA, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76, 122–159.

FÉRIS, L. A. (2001). *Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD*. Universidade Federal do Rio Grande

do Sul.

FERREIRA, F. T. (2013). *Adsorção do corante amarelo tartrazina utilizando carvão ativado e casca de arroz*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FORTUNATO, A. I. C. (2014). *Ocorrência de diclofenac, ibuprofeno e paracetamol em águas residuais em Portugal*. Universidade de Coimbra.

FRANÇA, M. D. (2011). *Degradação de paracetamol empregando tecnologia oxidativa avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar*. Universidade Federal de Uberlândia.

GIL, E. de S., & MATHIAS, R. O. (2005). Classificação e riscos associados aos resíduos químico-farmacêuticos. *Revista Eletrônica de Farmácia*, 2 (2), 87–93.

GINEBRED, A., MUÑOZ, I., ALDA, M. L. de, BRIX, R., LÓPEZ-DOVAL, J., & BARCELÓ, D. (2010). Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environment International*, 36, 153–162.

GOMEZ-SERRANO, V., MACIAS-MACIAS, A., ESPINOSA-MANSILLA, A., & VALENZUELA-CALAHORRO, C. (1998). Adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulphurized activated carbon. *Pergamon*, 32 (1), 1–4.

GUO, D., SHI, Q., HE, B., & YUAN, X. (2011). Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1788–1793.

HARO, N. K. (2011). *Avaliação da remoção de íons nitrato utilizando carvão ativado modificado com diferentes reagentes como sólido sorvente*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

HOMEM, V. M. F. da C. (2011). *Tecnologias alternativas de remoção de antibióticos de águas contaminadas*. Universidade do Porto.

INFARMED, A. N. do M. e P. de S. (2017). *Monitorização trimestral das vendas de medicamentos não sujeitos a receita médica fora das farmácias: Janeiro-Março/2017*.

JIMENEZ, R. S., DAL BOSCO, S. M., & CARVALHO, W. A. (2004). Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolcita - influência da temperatura e do ph na adsorção em sistemas manoelementares. *Química Nova*, 27 (5), 734–738.

KELLER II, G., ANDERSON, R., & YON, C. (1987). Adsorption. In *Handbook of Separation Process Technology* (pg. 644–696). John Wiley & Sons.

KOSMA, C. I., LAMBROPOULOU, D. A., & ALBANIS, T. (2014). Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, 466–467, 421–438.

LEGRINI, O., OLIVEROS, E., & BRAUN, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93 (2), 671–698.

- LEÓN, A. B. T. de. (2002). *Modificação estrutural de bentonitas nacionais: caracterização e estudos de adsorção*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- LIM, J.-L., & OKADA, M. (2005). Regeneration of granular activated carbon using ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 277–282.
- LOPES, J., & MATHEUS, M. E. (2012). Risco de hepatotoxicidade do paracetamol (acetaminofem). *Revista Brasileira de Farmácia*, 93 (4), 411–414.
- MACHADO, K. S. (2010). *Determinação de hormônios sexuais femininos na bacia do alto iguaçu, região metropolitana de Curitiba-PR*. Universidade Federal do Paraná.
- MAILLER, R., GASPERI, J., COQUET, Y., DESHAYES, S., ZEDEK, S., CREN-OLIVÉ, C., ... ROCHER, V. (2015). Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 72, 315–330.
- MCEACHRAN, A. D., SHEA, D., BODNAR, W., & NICHOLS, E. G. (2016). Pharmaceutical occurrence in groundwater and surface waters in forests land-applied with municipal wastewater. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35 (4), 898–905.
- MELO, S. A. S., TROVÓ, A. G., BAUTITZ, I. R., & NOGUEIRA, R. F. P. (2009). Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, 32 (1), 188–197.
- MESTRE, A. S., PIRES, J., NOGUEIRA, J. M. F., PARRA, J. B., CARVALHO, A. P., & ANIA, C. O. (2009). Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. *Bioresource Technology*, 100, 1720–1726.
- MOHD, N., SUDIRMAN, M. F. A. E., & DRAMAN, S. F. S. (2015). Isotherm and thermodynamic study of paracetamol removal in aqueous solution by activated carbon. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 10 (20), 9516–9520.
- MORENO-CASTILLA, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42, 83–94.
- NAJJAR, N. H. El, TOUFFET, A., DEBORDE, M., JOURNEL, R., & LEITNER, N. K. V. (2014). Kinetics of paracetamol oxidation by ozone and hydroxyl radicals, formation of transformation products and toxicity. *Separation and Purification Technology*, 136, 137–143.
- NAVALON, S., ALVARO, M., & GARCIA, H. (2008). Reaction of chlorine dioxide with emergent water pollutants: Product study of the reaction of three β -lactam antibiotics with ClO₂. *Water Research*, 42, 1935–1942.
- ODY, D. A. (2014). *Remoção de corantes têxteis de efluentes por adsorção com carvão ativado*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- OLIVEIRA, F. de. (2016). *Remoção de paracetamol em solução aquosa via processos oxidativos avançados (fenton e foto-fenton)*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- PERRY, R. H., & GREEN, D. W. (2007). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (8^a ed.). McGraw-Hill Education.

PESSOA, G. P., SOUZA, N. C. de, VIDAL, C. B., ALVES, J. A. C., FIRMINO, P. I. M., NASCIMENTO, R. F., & SANTOS, A. B. dos. (2014). Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 490, 288–295.

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

RHEINHEIMER, M. O. W. (2016). *Remoção de paracetamol por adsorção em carvão ativado: Processo em batelada e coluna de leito fixo*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ROCHA, A. L. R. da. (2014). *Uso racional de medicamentos*. Fundação Oswaldo Cruz.

RODRIGUES, C. R. B. (2009). *Aspectos legais e ambientais do descarte de resíduos de medicamentos*. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

ROHLOFF, C. C. (2011). *Avaliação da situação dos hospitais do Rio Grande do Sul no que se refere ao licenciamento de estações de tratamento de efluentes*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

RUTHVEN, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons.

SANTOS, F. C. (2013). *Estudo dos ciclos de sorção/dessorção de nitrato em sorvente regenerado com $C_6H_8O_7$ e $CaCl_2$* . Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SANTOS, L. H. M. L. M., PAÍGA, P., ARAÚJO, A. N., PENA, A., DELERUE-MATOS, C., & MONTENEGRO, M. C. B. S. M. (2013). Development of a simple analytical method for the simultaneous determination of paracetamol, paracetamol-glucuronide and p-aminophenol in river water. *Journal of Chromatography B*, 930, 75–81.

SEKAR, M., SAKTHI, V., & RENGARAJ, S. (2004). Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon from coconut shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, 307–313.

SILVA, C. A. A. R. da. (2013). *Degradação de flumequina por Processos Oxidativos Avançados*. Universidade Estadual de Campinas.

SNOEYINK, V. L., & WEBER JR., W. J. (1967). The surface chemistry of activated carbon: A discussion of structure and surface functional groups. *Environmental Science and Technology*, 1 (3), 228–234.

SODRÉ, F. F., MONTAGNER, C. C., LOCATELLI, M. A. F., & JARDIM, W. F. (2007). Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil). *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, 2 (2), 187–196.

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

SUN, J., LUO, Q., WANG, D., & WANG, Z. (2015). Occurrences of pharmaceuticals in

drinking water sources of major river watersheds, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 117, 132–140.

SUTIKNO, T., & HIMMELSTEIN, K. J. (1983). Desorption of phenol from activated carbon by solvent regeneration. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 22, 420–425.

SUZUKI, M. (1990). Adsorption Engineering. In *Chemical Engineering Monographs*. Kodansha and Elsevier Science.

TAMON, H., SAITO, T., KASHIMURA, M., OKAZAKI, M., & TOEI, R. (1990). Solvent regeneration of spent activated carbon in wastewater treatment. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23, 426–432.

TERNES, T. A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Pergamon*, 32 (11), 3245–3260.

THUROW, E. P. (2015). *Estudo do processo de adsorção de amoxicilina utilizando carvão ativado como sólido sorvente*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

TROVÓ, A. G. (2009). *Fotodegradação de fármacos por procesos oxidativos avançados utilizando fonte de irradiação artificial e solar: Avaliação química e toxicológica*. Universidade Estadual Paulista.

VASCONCELOS, O. M. de S. (2011). *Degradação do antibiótico amoxicilina em efluente de indústria farmacêutica*. Universidade Federal de Minas Gerais.

VERLICCHI, P., AUKIDY, M. Al, GALLETTI, A., PETROVIC, M., & BARCELÓ, D. (2012). Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, 430, 109–118.

VILLAESCUSA, I., FIOL, N., POCH, J., ANTONIO, B., & BAZZICALUPI, C. (2011). Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination*, 270, 135–142.

WENG, C.-H., & HSU, M.-C. (2008). Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process. *Separation and Purification Technology*, 64, 227–236.

WHO. (2012). *Pharmaceuticals in drinking-water*. World Health Organization.

YANG, R. T. (2003). *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons.

ZAMBRANA, C. O. (2013). *Regeneração de carvão ativado utilizado para adsorção de pesticida por meio de processos oxidativos avançados*. Universidade de São Paulo.

ZANELLA, O. (2012). *Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: Estudo de ciclos de sorção/regeneração*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

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