



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



Remoção dos poluentes emergentes paracetamol e diclofenaco sódico por adsorção em carvão ativado em pó

Autora: Laura da Silva Dembogurski

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Liliana Amaral Féris

Coorientadora: MSc Morgana Rosset

PORTO ALEGRE, JULHO DE 2019

Agradecimentos

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, por sempre ter me dado saúde e força para enfrentar todas as dificuldades.

Aos meus pais, Neusa e Ivan, por sempre me apoiarem, incondicionalmente, me oferecendo amor e carinho e me lembrando a todo instante que o meu maior bem é o conhecimento. À minha irmã, Maria Eduarda, por estar ao meu lado em todos os momentos e ser uma grande parceira, tanto nas horas difíceis quanto nas alegres. Vocês são minha base e essa vitória só foi possível pois sempre tive o incentivo de vocês.

Ao meu amor, Lucas, por ser meu grande amigo e companheiro de todas as horas. Sou grata por todo apoio emocional, tão importante nesta etapa da minha vida. Obrigada por me inspirar a cada dia ser alguém melhor. Te amo!

Agradeço à minha orientadora, prof.^a Liliana, por me receber de braços abertos desde o início da graduação na UFRGS, por nunca medir esforços para nos passar seus conhecimentos, pelo carinho e por todo o suporte neste último semestre.

À Morgana, minha coorientadora, pela dedicação em me apoiar neste trabalho, por todas as sugestões e confiança. À bolsista de iniciação científica Letícia, pelo comprometimento em me ajudar a alcançar bons resultados.

Ao pessoal do LASOP, por tornar os dias de experimentos mais alegres e divertidos.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para que esta etapa da minha vida fosse completa e enriquecedora.

Resumo

A frequência de poluentes emergentes encontrados em matrizes aquáticas tem sido crescente nos últimos anos e se tornou de grande preocupação ambiental, pois seus efeitos a longo prazo ainda são desconhecidos. Nesta categoria encontram-se os fármacos, hormônios, esteroides, pesticidas e os resíduos industriais. Dentre estes, os fármacos requerem atenção, uma vez que os processos convencionais de tratamento de efluentes não conseguem removê-los com eficácia, e em acúmulo no meio ambiente, seus efeitos podem ser danosos a organismos vivos e aos ecossistemas. Entre os processos de tratamentos avançados para remoção destes compostos presentes em soluções aquosas, a adsorção merece destaque. A técnica apresenta menor custo em comparação a outros e tem fácil operação. Neste contexto, o presente estudo avaliou a remoção de paracetamol (PAR) e diclofenaco sódico (DCF) pelo processo de adsorção em batelada utilizando carvão ativado em pó (CAP) como sólido adsorvente. Os experimentos foram realizados para cada fármaco de forma independente. Foi avaliada a influência do pH (2 – 10), concentração de adsorvente (0,1 – 5 g L⁻¹) e tempo de contato (5 – 120 min). Obtidas as melhores condições operacionais, foi investigado o equilíbrio de adsorção através de isotermas na temperatura de 25 °C. O pH que foi obtido melhor remoção para os dois fármacos é 6, com concentração ideal de sólido de 1 g L⁻¹ e tempo de adsorção de 20 min. O modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo proposto por Redlich-Peterson, que é uma combinação entre as isotermas de Langmuir e Freundlich. Com estes resultados é possível concluir que o processo de adsorção em carvão ativado em pó é eficiente na remoção de PAR e DCF de soluções aquosas e esta técnica pode ser utilizada como tratamento de efluentes contaminados com fármacos.

Sumário

| | |
|---|-----|
| Lista de figuras | v |
| Lista de tabelas | vi |
| Lista de símbolos | vii |
| Lista de abreviaturas e siglas | ix |
| 1. Introdução | 1 |
| 1.1 Objetivo geral | 2 |
| 1.2 Objetivos específicos | 2 |
| 2. Revisão Bibliográfica | 3 |
| 2.1 Fármacos | 3 |
| 2.1.1 Fármacos e o meio ambiente | 4 |
| 2.1.2 Paracetamol | 7 |
| 2.1.3 Diclofenaco sódico | 9 |
| 2.2 Tecnologias aplicadas ao tratamento de águas e esgotos..... | 10 |
| 2.3 Adsorção | 12 |
| 2.3.1 Mecanismos de adsorção..... | 13 |
| 2.3.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção | 14 |
| 2.3.3 Materiais adsorventes | 15 |
| 2.3.4 Isotermas de adsorção | 16 |
| 3. Materiais e Métodos | 20 |
| 3.1 Especificações dos reagentes | 20 |
| 3.1.1 Soluções aquosas dos reagentes | 20 |
| 3.2 Especificações do sólido adsorvente..... | 20 |
| 3.2.1 Caracterização do sólido adsorvente | 21 |
| 3.2.2 Densidade aparente | 21 |
| 3.2.3 Massa Específica | 21 |
| 3.2.4 Ponto de carga zero | 22 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3 Ensaio de Adsorção | 22 |
| 3.3.1 Determinação das concentrações de PAR e DCF | 23 |
| 3.3.2 Determinação do pH..... | 25 |
| 3.3.3 Determinação da concentração do sólido adsorvente | 25 |
| 3.3.4 Determinação do tempo de residência | 25 |
| 3.3.5 Isotermas de adsorção | 25 |
| 4. Resultados e Discussões..... | 28 |
| 4.1 Caracterização do sólido adsorvente..... | 28 |
| 4.1.1 Ponto de carga zero | 29 |
| 4.2 Influência do pH | 30 |
| 4.3 Influência da concentração de sólido adsorvente..... | 33 |
| 4.4 Influência do tempo de contato..... | 36 |
| 4.5 Isotermas de adsorção | 38 |
| 4.6 Controle de resíduos | 42 |
| 5. Conclusões e Sugestões..... | 44 |
| Referências Bibliográficas | 46 |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 Vias de entrada de resíduos de medicamentos no meio ambiente. | 5 |
| Figura 2.2 Processos de tratamentos terciários de águas e esgotos. | 11 |
| Figura 3.1 Curva de calibração do PAR por espectrofotometria UV/visível. | 24 |
| Figura 3.2 Curva de calibração do DCF por espectrofotometria UV/visível. | 24 |
| Figura 4.1 Experimento dos 11 pontos. | 29 |
| Figura 4.2 Efeito do pH na Remoção (%) e Concentração residual (mg L^{-1}) de PAR (a) e DCF (b). | 30 |
| Figura 4.3 Efeito da concentração de sólido adsorvente na Remoção (%) e Concentração residual (mg L^{-1}) de PAR (a) e DCF (b). | 33 |
| Figura 4.4 Remoção (%) e Concentração residual (mg L^{-1}) de PAR (a) e DCF (b) em função do tempo de contato em carvão ativado em pó. | 36 |
| Figura 4.5 Isotermas de adsorção do PAR (a) e do DCF (b) em carvão ativado em pó e ajustes aos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson na temperatura de 25 °C. | 39 |

Lista de tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1 Classes de compostos e fármacos comumente encontrados na água..... | 6 |
| Tabela 2.2 Informações sobre o paracetamol. | 8 |
| Tabela 2.3 Informações sobre o diclofenaco sódico..... | 9 |
| Tabela 2.4 Características de adsorção física e química..... | 13 |
| Tabela 3.1 Informações sobre os fármacos utilizados no trabalho..... | 20 |
| Tabela 4.1 Caracterização do carvão em pó. | 28 |
| Tabela 4.2 Análise de variância para os ensaios de adsorção de PAR entre os pHs 2 e 10 ($\alpha = 0,05$)..... | 31 |
| Tabela 4.3 Análise de variância para os ensaios de adsorção de DCF entre os pHs 2 e 6 ($\alpha = 0,05$)..... | 32 |
| Tabela 4.4 Análise de variância para os ensaios de adsorção de PAR entre as concentrações de sólido adsorvente de 0,5 e 5 g L ⁻¹ ($\alpha = 0,05$)..... | 35 |
| Tabela 4.5 Análise de variância para os ensaios de adsorção de DCF entre as concentrações de sólido adsorvente de 1 e 5 g L ⁻¹ ($\alpha = 0,05$)..... | 35 |
| Tabela 4.6 Análise de variância para os ensaios de adsorção de PAR entre os tempos de 5 a 120 min ($\alpha = 0,05$)..... | 38 |
| Tabela 4.7 Análise de variância para os ensaios de adsorção de DCF entre os tempos de 5 a 120 min ($\alpha = 0,05$)..... | 38 |
| Tabela 4.8 Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para adsorção de PAR e DCF a 25 °C. | 40 |

Lista de símbolos

A – Absorbância

a – Coeficiente angular da reta

A_{BET} – Área da superfície pelo modelo BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

a_{R} – Constante da isoterma de Redlich-Peterson (L mg^{-1})

C_e – Concentração final ou de equilíbrio do adsorvato (mg L^{-1})

C_f – Concentração final do soluto (mg L^{-1})

C_i – Concentração inicial do soluto (mg L^{-1})

d_a – Densidade aparente (Kg m^{-3})

d_p – Diâmetro médio dos poros (Å)

K_F – Constante de Freundlich ($\text{mg g}^{-1}/(1 \text{mg}^{-1})^{1/n}$)

K_L – Constante de Langmuir no equilíbrio (L mg^{-1})

K_R – Constante da isoterma de Redlich-Peterson (L g^{-1})

K_S – Constante de equilíbrio na isoterma de Sips (L mg^{-1})

M_s – Massa de sólido adsorvente (g)

n – Constante da isoterma de Freundlich

N – Número de experimentos

pH_{PCZ} – pH no ponto de carga zero

Q_e – Quantidade de soluto adsorvida na fase sólida (mg L^{-1})

$Q_{e,\text{calc}}$ – Quantidade adsorvida no equilíbrio calculado pelo modelo

$Q_{e,\text{exp}}$ – Quantidade adsorvida no equilíbrio obtido experimentalmente

$q_{\text{máx}}$ – Quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1})

R – Remoção percentual

R^2 - Coeficiente de determinação

V – Volume de solução (L)

V_v – Volume dos poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)

β – Expoente da isoterma de Redlich-Peterson

γ – Constante de heterogeneidade na isoterma de Sips

ρ – Massa específica (Kg m^{-3})

Lista de abreviaturas e siglas

AINE – Anti-inflamatório não esteroide

ANOVA – Analysis of variance – Análise de variância

BET – Brunauer – Emmett – Teller

BJH – Barrett – Joyner – Halenda

CAG – Carvão ativado granular

CAP – Carvão ativado em pó

DCF – Diclofenaco sódico

ETA – Estação de tratamento de águas

ETE – Estação de tratamento de efluentes

PAR– Paracetamol

PCZ – Ponto de carga zero

pH – Potencial de hidrogênio

pKa – Constante de dissociação ácida

POA – Processos oxidativos avançados

UE – União Europeia

UV – Radiação Ultravioleta

1. Introdução

Com o crescimento da economia global, o desenvolvimento de novos produtos químicos se tornou necessário para agricultura, a indústria e a saúde humana e veterinária. Porém, o descarte inadequado desses compostos, tanto dos recém desenvolvidos como aqueles que já passaram do seu prazo de validade, estão causando impacto nas águas, no ar e no solo (DELGADO, N.; CAPPARELLI, A.; NAVARRO, A.; MARINO, D., 2019). Nestes produtos químicos estão inclusos os fármacos de diversas classes, como anti-inflamatórios, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, antidepressivos, entre outros (TAMBOSI, 2008). Estes compostos também podem ser chamados de contaminantes emergentes.

Os fármacos, após a sua ingestão, são parcialmente metabolizados e excretados através da urina e fezes. Uma vez presentes em esgotos sanitários, por consequência, entram nas estações de tratamento de esgoto (ETEs), onde são tratados em conjunto de outros constituintes orgânicos e inorgânicos. Contudo, diferentes estudos científicos reportam que estes fármacos não são completamente removidos nas ETEs, ficando disponíveis no meio ambiente (TAMBOSI, 2008; PRASSE *et al.*, 2015).

Os contaminantes emergentes estão cada vez atraindo a atenção dos pesquisadores, devido aos seus potenciais impactos ambientais. Por mais que eles sejam detectados no ambiente em baixas concentrações, seus efeitos adversos são encontrados em organismos e, em geral, são incertos para vários contaminantes. Entre estes fármacos encontrados em águas residuais, o Diclofenaco sódico e o Paracetamol estão presentes em expressiva quantidade, por serem dois fármacos muito utilizados pela população no mundo todo (LONAPPAN L.; ROUISSI, T.; BRAR S. K.; VERMA M.; SURAMPALLI, R. Y., 2018; ZANELLA, 2012).

Diversas tecnologias avançadas de tratamento podem ser utilizadas, tais como, técnicas de separação por membranas, processos oxidativos avançados e a adsorção. Entre as várias técnicas existentes, a adsorção pode se apresentar como uma alternativa eficiente na remoção de micropoluentes das águas residuais, pois apresenta um alto grau de purificação para contaminantes em baixas concentrações. Além disso, apresenta vantagens como o baixo custo, a facilidade de operação, a não geração de compostos tóxicos (ALVARÉZ,S.; RIBEIRO, R. S.; GOMES, H. T.; SOTELO, J. L.; GARCÍA, J., 2015; TAMBOSI, 2008; DEL VECCHIO, 2016; ZANELLA, 2012).

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Sendo assim, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção, dentre eles a escolha do material adsorvente, que pode tornar o processo mais eficiente ou não. Dentre os sólidos utilizados como adsorventes, se encontra o carvão ativado comercial, que pode tanto ser em pó – que é o utilizado para o estudo realizado no presente trabalho - como granular (NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C, 2014; DEL VECCHIO, 2016).

O carvão ativado em pó (CAP) possui uma grande vantagem em comparação ao carvão ativado granular (CAG), principalmente devido a sua área superficial ser superior. Isso faz com que o processo de adsorção se torne mais rápido e mais eficiente, com resultados de remoção muito elevados. Além disso, o CAP apresenta, da mesma forma que o CAG, custo acessível, estrutura e distribuição dos poros favoráveis ao processo e estabilidade térmica. (DELGADO *et al.*, 2019).

1.1 Objetivo geral

Este trabalho possui como objetivo geral avaliar a remoção dos fármacos diclofenaco sódico e paracetamol de soluções aquosas, através do processo de adsorção, utilizando carvão ativado em pó como sólido adsorvente.

1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos constituem-se em:

Determinar as melhores condições experimentais para remoção dos fármacos por adsorção, avaliando os efeitos de variação pH na solução, tempo de contato e variação da concentração de sólido adsorvente;

Avaliar o equilíbrio de adsorção através da construção da isoterma de adsorção, e dessa forma conhecer as interações soluto-sorbato do presente sistema.

Comparar a eficiência e os resultados experimentais do CAP – adsorvente em estudo - e do CAG – estudado por outros pesquisadores.

2. Revisão Bibliográfica

O presente capítulo apresenta os fundamentos teóricos relevantes para o desenvolvimento e compreensão do trabalho. A revisão da literatura científica é realizada abordando os fármacos e suas diversas classes, a presença desses compostos em ambientes aquáticos, em efluentes e a comparação da remoção destes por meio de processos convencionais e processos avançados. Além disso, se destacam os fundamentos da adsorção, seus mecanismos e a abordagem do processo em batelada.

2.1 Fármacos

Os fármacos são moléculas complexas, com diferentes propriedades biológicas e físico-químicas, que possuem um papel de grande importância na nossa sociedade, desde o combate das enfermidades até funções mais recentes, como o de proporcionar cada vez mais o prolongamento da longevidade humana. Ou seja, compreendem a um conjunto grande de diversos compostos químicos para efeitos específicos, que podem ser utilizados para fins medicinais, tanto na medicina humana como veterinária (KHETAN, S.K; COLLINS, T. J., 2007; UEDA, J.; TAVERNARO, R.; MAROSTEGA, V.; PAVAN, W., 2009; PRIGOL, G. S., 2018; HARO, 2017).

Eles representam um dos alicerces para sustentar os desejos e o estilo de vida dos grandes centros urbanos (UEDA *et al.*, 2009), pois com o aumento da expectativa de vida, os fármacos são utilizados, cada vez mais, em diagnósticos, alívio de sintomas, tratamentos ou prevenções de doenças. Em contrapartida, a indústria farmacêutica vem obtendo ingredientes farmacêuticos ativos mais eficazes, com maior potência, biodisponibilidade e resistência à degradação, tornando os fármacos mais persistentes a ambientes aquáticos (KHETAN *et al.*, 2007). Com isso, eles também podem trazer grandes males se administrados de forma incorreta ou feito o descarte indevido ao meio ambiente.

Devido ao aumento da expectativa de vida, à industrialização e à consequente inversão das pirâmides de idade populacionais, observa-se o crescimento considerável na produção e consumo de medicamentos. Pessoas idosas, por exemplo, consomem mais medicamentos, uma vez que o organismo já não funciona tão bem e o índice de doenças crônicas é mais elevado nesta população. Na União Europeia (UE), cerca de 3000 substâncias diferentes são usadas na medicina humana, incluindo analgésicos, anti-inflamatórios, contraceptivos, antibióticos, β -bloqueadores, reguladores lipídicos, e muitas outras. Também um grande número de fármacos é utilizado na medicina veterinária, entre eles antibióticos e anti-inflamatórios (TAMBOSI, 2008).

No Brasil, esse aumento é nítido entre 2012 e 2017, quando a população manteve esta tendência de aumento de envelhecimento em 18%, passando a ter 4,8 milhões de idosos a mais, superando a marca de 30 milhões em 2017 (IBGE). O aumento no consumo dos fármacos também influencia no aumento da geração de resíduos. Uma vez no ambiente, estes resíduos se comportam como contaminantes e podem ser tóxicos a diversos organismos, inclusive a espécie humana. Os seres humanos ficam expostos aos resíduos de fármacos por meio da água potável e via alimentação, como os peixes. Nesse sentido, os resíduos de medicamentos também podem poluir águas superficiais e subterrâneas, solos e ar (QUADRA, G. R.; COSTA, R. S.; SOUZA, H. R.; FERNANDES, M. A., 2018).

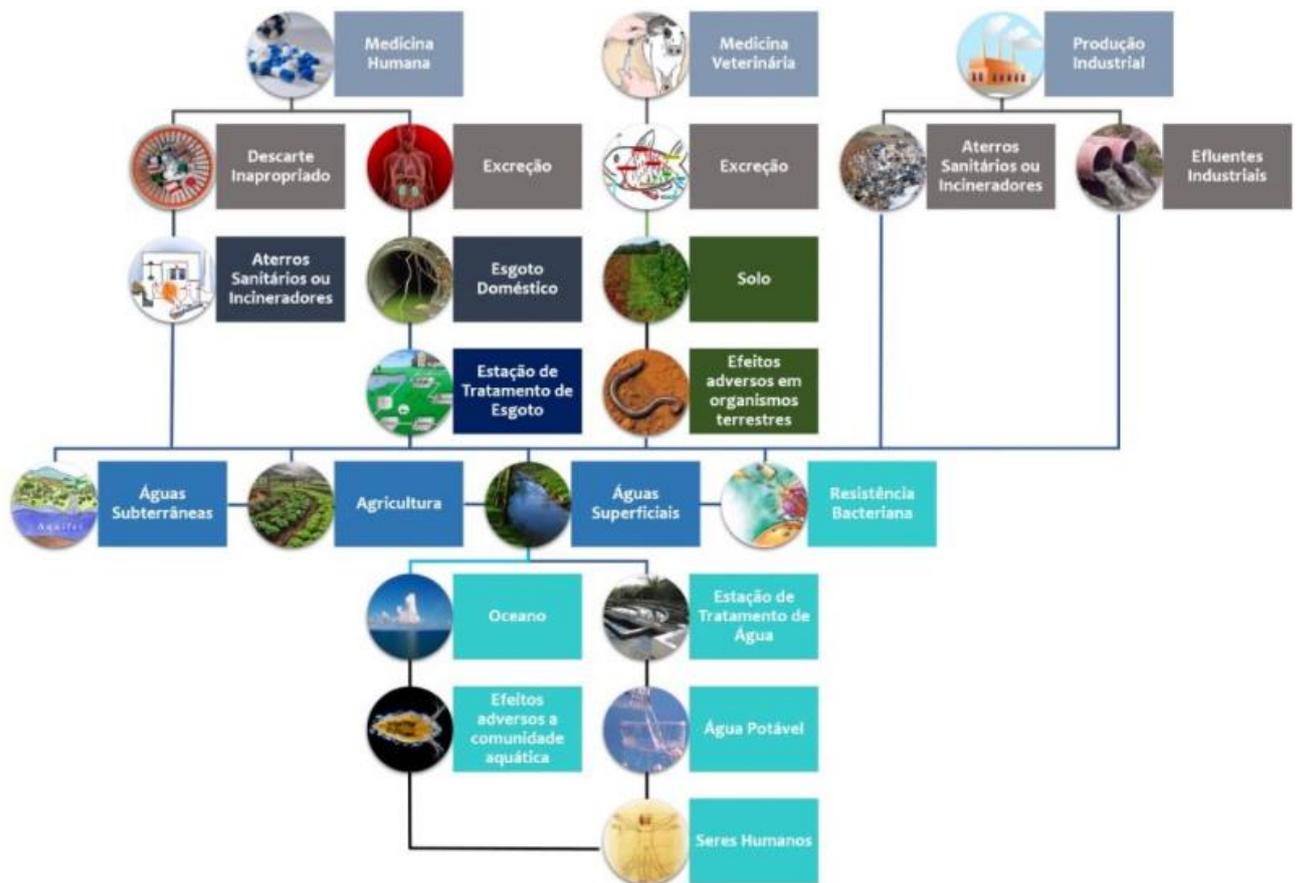
2.1.1 Fármacos e o meio ambiente

Nas duas últimas décadas, a preocupação com a presença de contaminantes fármacos e bioativos químicos nos efluentes, vem se tornando um problema ambiental global. Estes poluentes estão sendo introduzidos ao meio ambiente sem tratamento específico, podendo ter impacto sobre as fontes de água, ecossistemas e saúde humana (RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. A.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R., 2013). No Brasil, o descarte indevido de medicamentos é consequência de um conjunto de fatores relacionados à má gestão, ausência de fiscalização farmacêutica e leis mais rigorosas.

O descarte de fármacos no lixo doméstico pode causar grandes problemas ambientais, pois os aterros sanitários não conseguem eliminar os resíduos destes medicamentos, com isso, os compostos químicos presentes neles vão sendo transportados para meios receptores do solo. Por consequência, essas substâncias podem ter um conjunto de efeitos danosos aos seres humanos ou animais que possam entrar em contato com o solo contaminado (TANNUS, 2017).

Existem diversas rotas para os produtos farmacêuticos chegarem ao meio ambiente, conforme Figura 2.1. A principal porta de entrada de fármacos na água é através de efluentes vindos das estações de tratamento de esgotos, pois as tecnologias convencionais de tratamento apresentam limitações na remoção de uma variedade de fármacos (CARVALHO, G. G.; PIRES, A. J. V.; GARCIA, R.; VELOSO, C. M.; SILVA, R. R.; MENDES, F. B. L.; PRINHEIRO, A. A.; SOUZA, D. R., 2009).

Figura 2.1 Vias de entrada de resíduos de medicamentos no meio ambiente.



Fonte: www.oeco.org.br, consultado em 24 de junho de 2019.

Grande parte dos fármacos são moléculas polares solúveis em água, e no organismo não são completamente metabolizados (RAKIĆ, V.; RAJIĆ, N.; DEKOVIĆ, A.; AUROUX, A., 2013). Consequentemente, em acompanhamento de seus produtos de metabolismo, são excretados e permanecem como moléculas biologicamente ativas em esgotos e efluentes (KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D., 2009; TAMBOSI *et al.*, 2010).

Os fármacos são desenvolvidos para serem persistentes, mantendo suas propriedades químicas o bastante para servir a um propósito terapêutico. Porém, cerca de 50% a 90% de uma dosagem do fármaco é excretado inalterado e persiste no meio ambiente (BILA, D. M.; DEZOTTI, M., 2003). A existência de fármacos residuais no meio ambiente pode expor a efeitos adversos organismos aquáticos e terrestres. Sendo os efeitos de qualquer nível da hierarquia biológica: celular, órgãos, organismos, população, ecossistema. Podendo ser observado em concentrações na ordem de ng L^{-1} .

Os fármacos mais comumente encontrados em matrizes aquosas (ETA, ETE, águas residuais, efluentes hospitalares, etc.) e suas classes correspondentes são mostrados na Tabela 2.1 (MANIERO, M. G.; BILA, D.; DEZOTTI, M., 2008; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013).

Tabela 2.1 Classes de compostos e fármacos comumente encontrados na água.

| CLASSE | FÁRMACOS MAIS ENCONTRADOS |
|---|--|
| Anti-inflamatórios e analgésicos | Paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno, naproxeno e diclofenaco |
| Antidepressivos e antiepiléticos | Benzodiazepinas e carbamazepina |
| Reguladores lipídicos | Fibratos |
| B-bloqueadores | Atenolol, propranolol e metropolol |
| Anti-histamínicos | Ranitidina e famotidina |
| Hormônios | 17-alfa-etinilestradiol e 17-beta-estradiol |
| Antibióticos | Tetraciclina, betalactamas, penicilinas, quinolonas, sulfonamidas, fluoroquinolonas, cloranfenicol e derivados de imidazol |

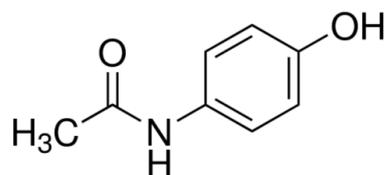
Fonte: Rivera-Utrilla *et al.* (2013); Maniero, *et al.* (2008).

Apesar de existir no Brasil várias orientações, através de estabelecimentos de saúde, sobre procedimentos para descarte de medicamentos vencidos usados em residências, a cultura quanto à preocupação com o meio ambiente não existe no país. Além disso, as empresas não utilizam grandes esforços para avaliar os impactos ambientais ocasionados pela poluição destas substâncias ao meio ambiente. A falta de consciência ambiental tanto de quem descarta, quanto de quem poderia receber estes medicamentos é o principal motivo deles serem encontrados no meio do lixo comum, recebendo, assim, tratamento inadequado (TANNUS, 2017).

2.1.2 Paracetamol

O paracetamol (PAR), também conhecido como acetaminofeno, é um dos medicamentos mais utilizados mundialmente. Com efeito analgésico e antipirético, atua no combate a dor e a febre (NUNES, B.; ANTUNES, S. C.; SANTOS, J.; MARTINS, L.; CASTRO, B. B., 2014; MAJHI *et al.*, 2011; LOURENÇÃO *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2008). 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. Porém, diferente de outros fármacos da mesma classe, o PAR não apresenta atividade anti-inflamatória (Sigma-Aldrich, 2014; FRANCO, 2018). 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 está ilustrada na Tabela 2.2. (HARO, 2018).

Os fármacos são elaborados para manterem sua estrutura inalterada por tempo suficiente para que atue como o previsto. Cerca de 90% do PAR é metabolizado pelo organismo, o restante, 10%, são excretados pela urina na sua forma inalterada. Apesar de a maior parte do fármaco ser metabolizada, o seu alto consumo faz com que o PAR seja um micropoluinte encontrado em efluentes de estações de tratamento de esgoto e efluentes hospitalares.

Tabela 2.2 Informações sobre o paracetamol.

| | |
|---|---|
| Fórmula Molecular | C ₈ H ₉ NO ₂ |
| Massa Molar (g mol⁻¹) | 151,1 |
| pKa | 9,5 |
| Registro CAS | 103-90-2 |

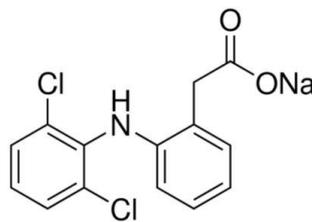
Fonte: Sigma-Aldrich, 2019.

Embora o PAR possa ser considerado uma droga segura por não apresentar implicações imediatas e também não interagir com a maioria dos outros medicamentos, suas doses tóxicas estão na ordem de 7,5 g por dia, para um indivíduo adulto. Se ingerido em grandes doses pode causar necrose hepática e falha renal, apesar de raramente acometer os demais órgãos. Diversos estudos levam a concluir que o uso recorrente do PAR pode levar a desenvolver problemas cardiovasculares, gastrointestinais e renais. Além destes, formação de tumores e doenças do sangue, podem ser outros problemas decorrentes do uso do fármaco (RHEINHEIMER, 2016; HARO, 2017; FRANCO, 2018).

2.1.3 Diclofenaco sódico

O diclofenaco é um fármaco ácido pertencente ao grupo das drogas anti-inflamatórias não esteróides (AINEs), usado para tratar dor e inflamação. Em geral, é apresentado como um sal, que pode ser tanto formado por sódio ou potássio. Ambos os sais de diclofenaco possuem propriedades físico-químicas parecidas, exceto os seus pesos moleculares. O diclofenaco está disponível em 120 países diferentes, sendo o anti-inflamatório não esteroide mais utilizado do mundo, posição de 8º mais vendido. Foi introduzido no EUA em 1989, mas foi comercializado pela primeira vez no Japão em 1974 (AHMAD *et al.*, 2010). O diclofenaco sódico (DCF), que possui sua estrutura molecular representada na Tabela 2.3, é um medicamento muito utilizado no tratamento de inflamações e dor, em patologias como artrite reumatoide e pós-operatório.

Tabela 2.3 Informações sobre o diclofenaco sódico.



| | |
|---|--|
| Fórmula Molecular | C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NO ₂ Na |
| Massa Molar (g mol⁻¹) | 317,989 |
| pKa | 4,03 – 4,21 |
| Registro CAS | 15307-86-5 |

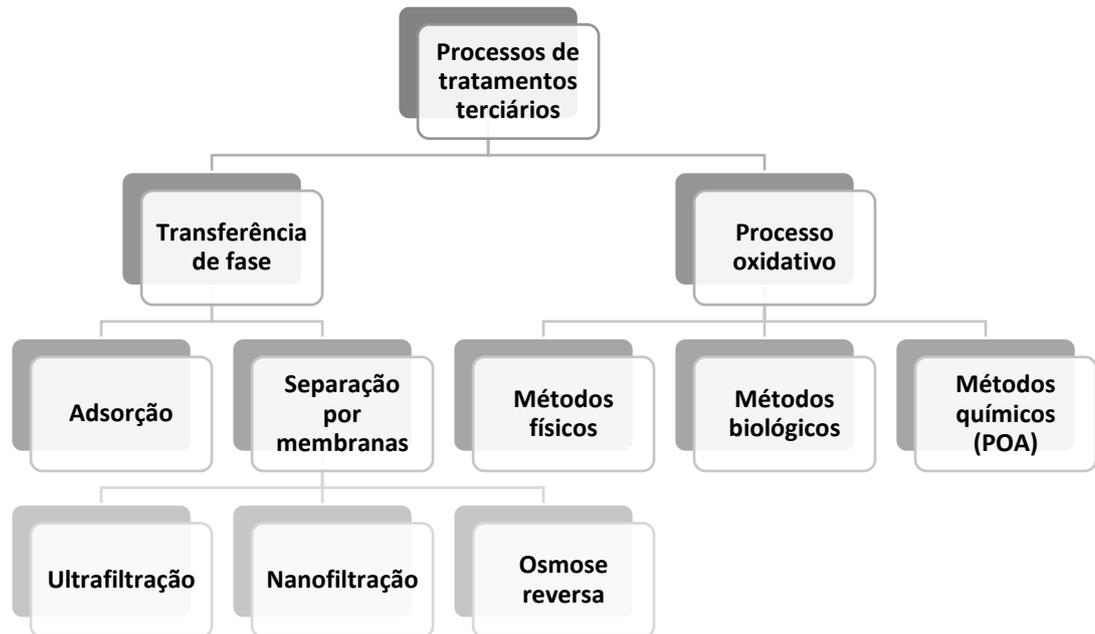
Fonte: Sigma-Aldrich, 2019.

Entre diversos poluentes emergentes os anti-inflamatórios não-esteroidais, em particular o DCF, são os compostos mais comuns detectados no ambiente. Grande parte devido ao seu alto consumo no mundo. Vem sendo comprovado, que a exposição prolongada a esta droga, pode levar a efeitos toxicológicos crônicos, ou os seus metabólitos se tornar mais tóxico do que o composto original. Além disso, o DCF pode interagir com outros contaminantes orgânicos ou inorgânicos da matriz de águas residuais, produzindo compostos mais perigosos (CANTARELLA *et al.*, 2019).

Após administrado, por via oral, o DCF é eliminado cerca de 65% pela urina, em um curto período de tempo. Deste percentual, de 5 a 15% é excretado na sua forma inalterada. Devido ao grande consumo do DCF, resultou numa grande presença do fármaco em águas residuais. A degradação incompleta deste em ETA's residuais leva a sua presença em águas superficiais e mesmo a água potável. O que causa grande preocupação, devido à toxicidade para vários organismos aquáticos e terrestres. Segundo Lonappan *et. al.*, 2018, com 250 ng L^{-1} o DCF pode ocasionar danos em tecidos de várias espécies de mexilhões e $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e alterações citológicas na truta arco-íris. O que nos leva comprovar que concentrações muito pequenas de DCF podem levar a um efeito considerável nos ecossistemas aquáticos e por fim chegar até nós, seres humanos.

2.2 Tecnologias aplicadas ao tratamento de águas e esgotos

Devido à persistência química, baixa biodegradabilidade e sua resistência microbiana, os fármacos e seus metabólitos frequentemente não são completamente removidos por processos convencionais de tratamento, baseados na degradação biológica dos contaminantes. A ineficiência das técnicas convencionais, relacionado a desvantagem de produzirem lodos que podem ainda conter fármacos ou os seus metabólitos de degradação, é fundamental adicionar as ETEs uma etapa que seja capaz de remover de forma efetiva esses poluentes. Neste cenário, os tratamentos terciários, demonstrados na Figura 2.2 são alternativas capazes de eliminação completa dos poluentes (HARO, 2017). Que podem ocorrer de duas maneiras: transferência de fase e por processos oxidativos.

Figura 2.2 Processos de tratamentos terciários de águas e esgotos.

Fonte: adaptado de Soares, 2011.

Os processos oxidativos são conhecidos por apresentarem a capacidade de degradar poluentes e podem ser apresentados pelos métodos físicos, biológicos e químicos. O método físico consiste no processo de incineração dos poluentes, ou seja, a queima dos resíduos a altas temperaturas, o que apresenta como desvantagem o alto custo e a possibilidade de liberação de poluentes para atmosfera. O método biológico define-se pela presença de micro-organismos que convertem parte da matéria orgânica em CO_2 e H_2O , para micro-organismos aeróbios, ou em CO_2 e CH_4 , com micro-organismos anaeróbios (SOARES, 2011; SOUZA, 2016; VERLICCHI, 2015).

Os processos oxidativos avançados (POA) são métodos químicos que geralmente envolvem o uso do radical livre hidroxila (OH^\cdot) para atuar como forte agente oxidante na degradação e destruição de compostos. Esses processos são aplicados na oxidação de compostos orgânicos resistentes que seriam de difícil degradação biológica ou que não poderiam ser oxidados por métodos ou reagentes convencionais. Em teoria, os POAs geram apenas CO_2 e H_2O , se a eficiência da mineralização for de 100%. Mas na prática, os compostos são degradados e parcialmente mineralizados, gerando assim diversos subprodutos de reação que não podem ser previstos e ainda podem apresentar uma alta toxicidade (FÉRIS, 2017; TROVÓ; MELO; NOGUEIRA, 2008; DEL VECCHIO, 2016; VERLICCHI, 2015).

Nos tratamentos que consideram a transferência de fase, os poluentes são transferidos de uma fase para outra, sem que este seja degradado. Podem ser por processos de adsorção ou separação por membrana, como a ultrafiltração, nanofiltração e a osmose reversa (SOUZA, 2016). O uso de membranas para o tratamento de águas é considerado um processo vantajoso por não ser necessário o uso de produtos químicos. Membranas de baixa pressão são capazes de remover organismos patogênicos como bactérias, coliformes e vírus. Além disso, elas podem ser usadas em tratamentos a altas pressões como em osmose reversa e nanofiltração (RHEINHEIMER, 2016). Porém elas apresentam desvantagem no seu alto custo energético e de material, além de que dependendo do tipo da membrana pode ocorrer a retenção apenas de moléculas maiores e também a probabilidade de entupimento dos poros (RIVERA-UTRILLA et al., 2013; VECCHIO, 2016; RHEINHEIMER, 2016).

Por sua vez, a adsorção, nas últimas décadas vem sendo apresentada como um método de tratamento para a remoção de contaminantes orgânicos emergentes (LONAPPAN *et al.*, 2018). Por apresentar vantagens frente aos outros métodos avançados como a facilidade de operação, baixo custo e elevado grau de purificação, sem geração de compostos tóxicos.

2.3 Adsorção

A adsorção é uma operação unitária que está em crescimento na indústria por ser considerado um notório processo para separação e purificação de misturas químicas. É um processo de transferência de fase, onde um fluido, chamado de adsorvato, se adere e é retido à superfície de uma substância sólida, que recebe o nome de adsorvente. Essa interação entre adsorvente e adsorvato pode ocorrer por meio de natureza física ou química e as interfaces podem ocorrer de diferentes maneiras, como líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido e sólido-líquido (PERRY *et al.*, 1984; FOUST *et al.*, 1982).

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente são particularmente importantes no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorvato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm maior facilidade em difundir-se para o interior do sólido e por consequência a adsorção é maior (FOUST, 1982).

Devido à vantagem de baixo custo, facilidade de processo, concentração de poluentes em volume reduzido e alto grau de purificação, a adsorção pode ser utilizada em grande escala (VECCHIO, 2016; PATIÑO *et al.*, 2015). Além disso, o processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de maneira que a modificação na temperatura e/ou pressão, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (FOUST, 1982; TAMBOSI, 2008).

Para tratamentos de águas e efluentes, a adsorção se destaca como um método de tratamento eficaz, por conseguir atingir um grande número de contaminantes orgânicos emergentes, tais como os produtos farmacêuticos (LONAPPAN *et al.*, 2018).

2.3.1 Mecanismos de adsorção

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981; TAMBOSI, 2008).

Quando a adsorção ocorre por natureza física, é denominada fisissorção. Que consiste em moléculas ou átomos aderirem-se à superfície do adsorvente através de forças de Van der Waals, que são ligações intermoleculares de longo espectro, mas muito fracas e incapazes de formar ligações químicas. Sendo assim, a fisissorção é um processo que pode ser reversível.

Em contrapartida, a quimissorção é quando o processo ocorre por meio de forças de natureza química. Ou seja, a adesão do adsorvato à superfície do adsorvente se estabelece por ligações químicas, que dependem muito das substâncias envolvidas. Visto que há a formação de ligações químicas, trata-se de um processo exotérmico e irreversível. Na Tabela 2.4 está descrita as principais características que diferenciam quimissorção de fisissorção.

Tabela 2.4 Características de adsorção física e química.

| FISSORÇÃO | QUIMISSORÇÃO |
|---|---|
| Causada por forças de van der waals. Não há transferência de elétrons. | Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes. Há transferência de elétrons, formando ligações entre adsorvente e adsorvato. |
| Baixo calor de adsorção (entre 2-6 kcal mol ⁻¹) | Alto calor de adsorção (entre 10-2000 Kcal mol ⁻¹) |

| | |
|---|--|
| Formação de monocamada ou multicamada. Não há dissociação das espécies adsorvidas. Significante a baixas temperaturas. | Somente formação de monocamada. Pode envolver dissociação de espécies adsorvidas. É possível em uma larga escala de temperatura. |
| Rápida, não ativada, reversível. | Ativada, pode ser lenta e irreversível |

Fonte: adaptado de RUTHVEN, 1985.

2.3.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção

A adsorção é resultado de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química, com isso, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção, como natureza do adsorvente, do adsorvato, e condições operacionais (COONEY, 1999; NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

A eficácia de adsorção de um adsorvato em um determinado adsorvente está diretamente ligada às características do adsorvente, como a área superficial disponível do sólido. Como a adsorção é um fenômeno de superfície, quanto maior a superfície de contato, maior a quantidade que sítios ativos estarão disponíveis para que ocorra a adsorção. Além desta, tamanho de poros, estrutura das partículas, distribuição granulométrica, densidade e carga superficial, também são elementos que afetam o processo de adsorção (FRANCO, 2018; ZANELLA, 2012), pois quando as partículas do adsorvato são maiores, grande parte da superfície interna do adsorvente se torna indisponível (PRIGOL, 2018).

As propriedades do adsorvato se tornam relevantes na qualidade do processo de adsorção no tamanho da espécie, pois as taxas de adsorção são dependentes do transporte intrapartícula. A polaridade do adsorvato é um fator significativo, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Para as condições operacionais de adsorção, o efeito da temperatura afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Um aumento de temperatura do meio pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato. A velocidade dos processos físico-químicos cresce significativamente com a temperatura, o que pode ser constatado através de testes da velocidade de adsorção, analisando tempo e temperatura (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Um aumento na temperatura pode desobstruir poros no interior da estrutura do adsorvente, o que faz com que moléculas maiores do adsorvato consigam penetrar na molécula (DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö., 2013).

O pH também é outro fator de condição de processo que afeta a adsorção, pois determina o grau de distribuição das espécies químicas e governa as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato. A intensidade da interação depende do adsorvente, pois as cargas da superfície do adsorvente dependem da composição e das características da superfície. A disposição da superfície pode ser verificada através do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), que é o valor para que a carga líquida do adsorvente seja nula. Se o pH estiver abaixo do pH_{PCZ} a superfície do adsorvente é positiva, enquanto que acima deste valor é negativa. Para que ocorra uma boa interação eletrostática, as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas, do contrário o processo pode ser prejudicado (TOLEDO *et al.*, 2005).

Logo, um amplo conjunto de materiais sólidos podem ser aplicados no processo de adsorção. Contudo, a redução de custos e elevada eficiência de operação são fatores que tornam a tecnologia aplicável ou não. Os sólidos podem ser utilizados uma única vez e serem descartados ou passarem por um processo de regeneração e serem reutilizados (FÉRIS, 2001; FRANCO, 2018).

2.3.3 Materiais adsorventes

Adsorventes são sólidos porosos insolúveis utilizados no processo de adsorção como fase estacionária (ZANELLA, 2012). Devido a sua elevada área superficial, oferecem sítios para que ocorra a adsorção. Quanto maior a partícula, maior a sua resistência no interior dos poros e com isso inviabiliza a difusão na superfície interna. Por este motivo, é mais assertivo partículas de menor granulometria (THUROW, 2015).

Entre os materiais adsorventes mais utilizados, se encontram o carvão ativado, as zeólitas, as aluminas e as sílicas mesoporosas. Materiais carbônicos, como carvão ativado, têm sido largamente utilizados devido a sua alta área superficial, abundância de estruturas porosas e forte interação superficial e, com isso, demonstra alta capacidade de adsorção. Além disso, pode ser relativamente de baixo custo e possuir poder de fácil regeneração (RHEINHEIMER, 2016; PRIGOL, 2018; FRANCO, 2018).

O carvão ativado, em pó ou granular, pode ser obtido através da madeira, carvão mineral, cascas de nozes e diversas outras fontes. Corantes, metais pesados e alguns compostos orgânicos podem ser removidos usando carvão ativado (DELGADO *et al.*, 2019). A adsorção utilizando carvão ativado em pó (CAP) tem sido a alternativa mais adotada pelas ETAs, incluindo as brasileiras. Uma das vantagens do CAP é poder ser utilizado em eventos sazonais, sendo aplicado em ETAs já existentes, sem a necessidade de adaptação e construção de novas instalações (MULLER *et al.*, 2009).

O CAP é utilizado com os mesmos propósitos que o carvão ativado granular (CAG), a diferença está na sua granulometria, que permite uma velocidade de adsorção mais rápida (TAMBOSI, 2008). E até onde se sabe, este adsorvente não gera toxinas ou produtos farmacologicamente ativos (DELGADO *et al.*, 2019).

2.3.4 Isotermas de adsorção

A análise das isotermas permite estudar o equilíbrio de adsorção estimando, assim, a capacidade do material de adsorver várias moléculas. Este estudo representa uma relação de equilíbrio entre a quantidade de material sorvido e a concentração na fase fluida a uma temperatura constante. Para este trabalho foram analisados quatro modelos de isotermas: Freundlich, Langmuir, Sips e Redlich-Peterson.

Isoterma de Freundlich

Este modelo descreve uma adsorção multicamada, sendo reversível, devido à interação entre moléculas adsorvidas em superfície homogêneas. Admite uma superfície heterogênea e uma distribuição uniforme de calor, podendo ser representado por sistemas não ideais (CIOLA, 1981). A Equação 2.4 (FREUNDLICH, 1906) descreve o modelo.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 2.4}$$

Onde: q_e quantidade adsorvida no equilíbrio, expressa em (mg g^{-1}); K_F capacidade de adsorção, expressa em (mg g^{-1}) (L mg^{-1}) $1/n$; e C_e concentração do adsorvato em equilíbrio, expressa em mg L^{-1} .

K_F e $1/n$ são parâmetros empíricos de Freundlich, que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a capacidade de adsorção do adsorvente e com a intensidade de adsorção, respectivamente. O expoente $1/n$ fornece uma indicação se o processo é favorável ou desfavorável. Valores de $1/n$ no intervalo $0,1 < 1/n < 1$ representam condições de adsorção favorável. Quanto mais próximo de 1 for o valor de $1/n$, mais favorável é o processo de adsorção.

Isoterma de Langmuir

Ao contrário das isotermas de Freundlich, o modelo proposto por Langmuir considera a adsorção em monocamada e foi desenvolvido para representar a adsorção química em diferentes sítios de adsorção. Uma vez que todos os sítios de ligação têm a mesma energia e são um número finito. A Equação 2.5 (LANGMUIR, 1918) descreve este modelo.

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equação 2.5}$$

Onde: q_e quantidade adsorvida no equilíbrio, expressa em (mg g^{-1}); $q_{\text{máx}}$ constante de capacidade máxima de adsorção, expressa em (mg.g^{-1}); K_L constante de energia de adsorção, expressa em (L mg^{-1}); e C_e concentração do íon em equilíbrio, expressa em (mg L^{-1}).

Geralmente, o modelo de Langmuir manifesta certas limitações, como heterogeneidade superficial dos sólidos adsorventes. Porém, a equação se ajusta razoavelmente bem a muitos conjuntos de dados experimentais.

Isoterma de Sips

A isoterma de Sips, descrita na Equação 2.6 (SIPS, 1948), é uma configuração combinada das expressões de Langmuir e Freundlich de forma a prever os sistemas de adsorção heterogêneos e contornar a limitação da concentração de adsorvato crescente associado com o modelo da isoterma de Freundlich. Para baixas concentrações de adsorvato, a equação se reduz a isoterma de Freundlich, enquanto que em concentrações elevadas, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada que é uma das características da isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e^\gamma}{1 + b \cdot C_e^\gamma} \quad \text{Equação 2.6}$$

Onde: q_e quantidade adsorvida no equilíbrio, expressa em (mg g^{-1}); $q_{m\acute{a}x}$ constante de capacidade máxima de adsorção, expressa em (mg g^{-1}); b constante de equilíbrio, expressa em (L mg^{-1}); C_e concentração do íon em equilíbrio, expressa em (mg L^{-1}), e γ é o parâmetro que caracteriza a heterogeneidade do sistema.

Se o valor de γ é igual a 1, então a equação será uma equação de Langmuir. Alternativamente, quando C_e ou b se aproximarem de 0, a equação se reduza isoterma de Freundlich (FOO; HAMEED, 2010).

Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é uma equação empírica de três parâmetros, que está de acordo com elementos das isotermas de Langmuir e Freundlich. Sendo assim, o mecanismo de adsorção é misto, ou seja, o comportamento inicial tende ao modelo de Langmuir, mas ele não assume que a adsorção seja restrita a uma monocamada ideal, o que se aproxima da principal premissa do modelo de Freundlich (REDLICH-PETERSON, 1959). O modelo é descrito na Equação 2.7.

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^\beta} \quad \text{Equação 2.7}$$

Onde: q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), K_R (L g^{-1}) e a_R (L mg^{-1}) β 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.

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo é apresentada a metodologia adotada para a realização deste trabalho, descrevendo os materiais utilizados e apresentando detalhadamente os procedimentos experimentais. O processo experimental foi realizado entre os meses de fevereiro a maio no Laboratório de Separações e Operações Unitárias (LASOP) pertencente ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.1 Especificações dos reagentes

Os fármacos utilizados foram adquiridos junto a Sigma-Aldrich. Informações sobre cada reagente constam na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Informações sobre os fármacos utilizados no trabalho.

| Nome | CAS | Pureza | Fórmula Molecular | Massa Molar (g mol ⁻¹) |
|--------------------|------------|---------|---|---------------------------------------|
| Diclofenaco sódico | 15307-79-6 | ≥ 98,5% | C ₁₄ H ₁₀ C ₁₂ NNaO ₂ | 318,13 |
| Paracetamol | 103-90-2 | ≥ 98% | CH ₃ CONHC ₆ H ₄ OH | 151,16 |

3.1.1 Soluções aquosas dos reagentes

As soluções estoque de diclofenaco sódico e paracetamol na concentração de 1000 mg L⁻¹ foram preparadas, separadamente, utilizando-se o reagente P.A. e água deionizada. A partir delas, foram preparadas soluções em diferentes concentrações através da diluição das mesmas, obedecendo-se a estequiometria das soluções. Esta concentração utilizada na realização dos experimentos foi baseada nas pesquisas de Haro (2017) e Franco (2018), trabalhos anteriores produzidos no LASOP.

3.2 Especificações do sólido adsorvente

O sólido adsorvente utilizado foi o carvão ativado comercial em pó de origem vegetal da marca Dinâmica, lote 65019.

3.2.1 Caracterização do sólido adsorvente

O sólido adsorvente foi caracterizado pelas técnicas de BET (Brunauer–Emmett–Teller) e BJH (Barrett-Joyner-Halenda) para avaliar a área superficial e o volume e o diâmetro de poros, respectivamente. As análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. O equipamento usado foi um Analisador de tamanho de poros e área, modelo NOVA 4200e, marca Quantachrome.

3.2.2 Densidade aparente

A densidade aparente (d_a) foi determinada conforme a metodologia baseada na norma ASTM D2854-96. A qual consiste em verificar a razão que existe entre massa do rejeito em um volume pré-determinado (neste caso 50 mL). Conforme a Equação 3.1, a densidade aparente do sólido foi determinada.

$$d_a = \frac{\text{massa de rejeito (g)}}{\text{volume ocupado (mL)}} \quad \text{Equação 3.1}$$

3.2.3 Massa Específica

A massa específica (ρ) do rejeito está baseada no volume de água que é deslocado quando certa quantidade de rejeito é adicionada ao volume inicial de água. O procedimento foi realizado em proveta de 100 mL, sendo completado o volume a 50 mL com água destilada e, em seguida adicionando uma massa conhecida de rejeito. É verificado o volume de água que deslocou ao adicionar o sólido. A massa específica é calculada conforme a Equação 3.2.

$$\rho = \frac{\text{massa de rejeito (g)}}{\text{volume final (mL)} - \text{volume inicial (mL)}} \quad \text{Equação 3.2}$$

3.2.4 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente apresenta carga neutra. Regalbuto e Robles (2004) foram quem geraram a metodologia empregada para a determinação do PCZ e é chamado experimento dos 11 pontos.

O procedimento consistiu em preparar uma mistura de 1 g do adsorvente em 100 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 pH final *versus* 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, independente do pH inicial, quando a superfície se comporta como um tampão.

3.3 Ensaios de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em triplicata, em frascos *Schott* de 250 mL, com 100 mL de solução cada, para soluções individuais (DFC 10 mg L⁻¹ e PAR 10 mg L⁻¹). O pH foi ajustado no pHmetro da marca Digimed modelo DM22, conforme ensaios realizados para cada fármaco. O carvão ativado em pó, pesado previamente em balança analítica, de modelo AR3130 da marca Adventurer OHAUS, foi adicionado em cada frasco de ensaio e todos colocados sob agitação de 28 ± 2 rpm, em um agitador de Wagner modelo MA160BP, da marca Marconi, com tempo cronometrado. Após este período, as soluções foram filtradas, separadas em frascos falcon e centrifugadas uma vez pelo tempo de 20 min, em uma velocidade de 4000 rpm, a 25 °C, em uma centrífuga refrigerada da marca Cientec, modelo CT5000R.

Nos ensaios com os fármacos foi estudada, individualmente, a influência do pH, tempo de contato entre as fases e concentração de sólido adsorvente, com o propósito de se obter as melhores condições de sorção. Estes ensaios foram conduzidos a temperatura ambiente.

Para as isotermas de adsorção, variou-se as concentrações iniciais, para cada reagente. Os frascos foram colocados em um agitador (*shaker*) de bancada refrigerado, da marca New Lab modelo NL 161-04 com temperatura controlada, a 25 °C e agitação de 200 rpm pelo tempo de 60 min. Todos os ensaios, com suas condições fixas de operação, estão baseados em trabalhos anteriores produzidos no LASOP.

3.3.1 Determinação das concentrações de PAR e DCF

As concentrações dos reagentes nas soluções antes e após os ensaios de adsorção, foram determinadas pelo método de espectrofotometria na região do ultravioleta, utilizando um espectrofotômetro modelo T80 UV/VIS Spectrometer da marca PG Instruments LTD. As leituras foram realizadas com cubetas de quartzo nos comprimentos de onda (λ) de 243 nm característico do PAR e 276 nm do DCF. A remoção de PAR e DCF proporcionada pelos experimentos foi determinada, individualmente, com a diferença entre a concentração inicial e a concentração final de cada um, após a adsorção.

As curvas de calibração foram construídas a partir de soluções padrões de cada fármaco, nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹ e as absorvâncias respectivas se relacionaram através de uma equação da reta obtida por regressão linear. A equação utilizada para relacionar absorvância e concentração de soluto (Equação 3.3) é proveniente da Lei de Beer-Lambert (SKOOG *et al.*, 2014).

$$C = \frac{A}{a} \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde: C é a concentração de soluto em mg L⁻¹; A é a absorvância medida em 243 nm para o PAR e 276 nm para o DCF; a é o coeficiente angular da reta de calibração.

Para o PAR, a reta obtida por regressão linear, com coeficiente de ajuste R^2 no valor de 0,9994, obedece à Equação 3.4. Já, para o DCF, o R^2 obtido teve valor de 0,9992 e a reta obedece a Equação 3.5.

$$A_{243nm} = 0,0717 \times C \quad \text{Equação 3.4}$$

$$A_{276nm} = 0,0297 \times C \quad \text{Equação 3.5}$$

Onde: A_{243nm} é a absorvância no comprimento de onda de 243 nm; A_{276nm} é a absorvância no comprimento de onda de 276 nm; C é a concentração de PAR e DCF, respectivamente, em solução, em $mg L^{-1}$.

Figura 3.1 Curva de calibração do PAR por espectrofotometria UV/visível.

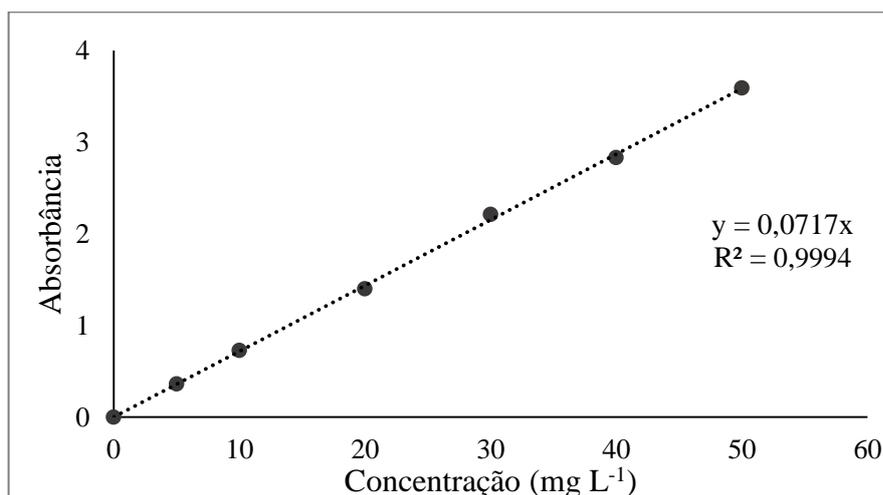
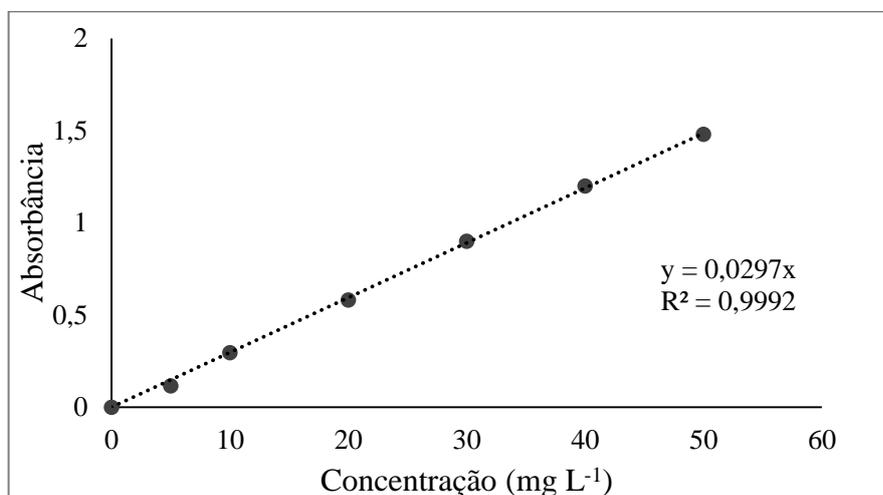


Figura 3.2 Curva de calibração do DCF por espectrofotometria UV/visível.



A remoção percentual é obtida pela Equação 3.6.

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

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

3.3.2 Determinação do pH

Para o estudo de pH e influência sobre o percentual de remoção, os ensaios foram realizados utilizando soluções de 10 mg L^{-1} de DCF e PAR. O pH para cada experimento foi medido utilizando o pHmetro previamente calibrado e ajustado aos valores de pH de 2, 4, 6, 8 e 10. A concentração de carvão em pó equivaleu a 5 g L^{-1} . A medição do tempo de contato se iniciou no momento em que era adicionado o carvão à solução e teve duração de 60 min.

3.3.3 Determinação da concentração do sólido adsorvente

Para este estudo foram utilizados diferentes valores de concentrações de carvão ativado em pó (0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 3 e 5 g L^{-1}), em 100 mL de solução (10 g L^{-1}) em um tempo de 60 min. O pH para estes ensaios foi definido no item 3.3.2.

3.3.4 Determinação do tempo de residência

Para os estudos de tempo de contato, entre cada reagente e carvão ativado em pó, foi realizado experimentos com concentrações de sólido sorvente e pH definidos nas etapas anteriores (3.3.2 e 3.3.3). Da mesma forma que os demais ensaios, foi utilizado 100 mL de soluções dos fármacos de 10 g L^{-1} . Os tempos foram variados nos valores pré-determinados de 5, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 min.

3.3.5 Isotermas de adsorção

Através das melhores condições previstas nos ensaios descritos nos itens 3.3.1, 3.3.2 e 3.3.3 e 3.3.4, foram construídas as isotermas de sorção variando as concentrações iniciais dos reagentes, para o PAR nos valores de 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1500, 2500 mg L^{-1} e para o DCF nos valores de 5, 20, 40, 80, 100, 200, 300, 400, 800, 1000 mg L^{-1} . Os experimentos foram realizados em um agitador de bancada refrigerado sob temperatura constante de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e agitação de 200 rpm, utilizando-se 100 mL de solução por ensaio.

Mediante os valores de concentrações iniciais e finais de cada ponto, foi possível calcular os valores Q_e , ou seja, a quantidade de soluto adsorvida no carvão, de acordo com a Equação 3.7.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)}{M_s} \times V \quad \text{Equação 3.7}$$

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

As isotermas de equilíbrio foram plotadas com os resultados experimentais Q_e (quantidade de soluto adsorvido na fase sólida) em função da concentração de equilíbrio C_e . Realizou-se um ajuste dos dados experimentais a quatro modelos conhecidos de isotermas de sorção: Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. Para obtenção dos parâmetros e dos coeficientes de determinação (R^2) dos modelos de isotermas analisados, empregou-se o método dos erros mínimos quadráticos para regressão não linear. Utilizou-se a ferramenta *Solver* da planilha Microsoft Excel Office 2010 para este estudo.

O cálculo de R^2 foi realizado fazendo-se uso da equação 3.8:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(Q_{e,calc} - Q_{e,exp})^2}{\sum(Q_{e,exp} - \overline{Q_{e,exp}})^2} \quad \text{Equação 3.8}$$

Onde: $Q_{e,calc}$ é o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio calculado pelo modelo; $Q_{e,exp}$ o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio obtido experimentalmente; e $\overline{Q_{e,exp}}$ é a quantidade média (pelos valores da duplicata experimental) adsorvida no equilíbrio.

A estimativa do desvio padrão foi realizada através da equação 3.9:

$$S = \sqrt{\frac{(Q_{e,calc} - Q_{e,exp})^2}{N - 1}} \quad \text{Equação 3.9}$$

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

4. Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos por meio dos experimentos. O objetivo é determinar as condições mais favoráveis para a adsorção do diclofenaco sódico e do paracetamol utilizando carvão ativado em pó como sólido adsorvente. Ainda, conhecer através isotermas de adsorção, como ocorre a interação soluto-sorbato.

4.1 Caracterização do sólido adsorvente

Para este trabalho foram determinadas as propriedades do carvão ativado em pó por BET, BJH, densidade aparente, massa específica e ponto de carga zero. Os resultados estão demonstrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Caracterização do carvão em pó.

| | Parâmetros | Valores |
|-----------|---|----------------|
| A_{BET} | Área superficial ($m^2 g^{-1}$) | 637 |
| d_a | Densidade aparente ($Kg m^{-3}$) | 348 |
| ρ | Massa específica ($Kg m^{-3}$) | 693 |
| V_v | Volume dos poros ($cm^3 g^{-1}$) | 0,319 |
| d_p | Diâmetro médio dos poros (Å) | 9,69 |

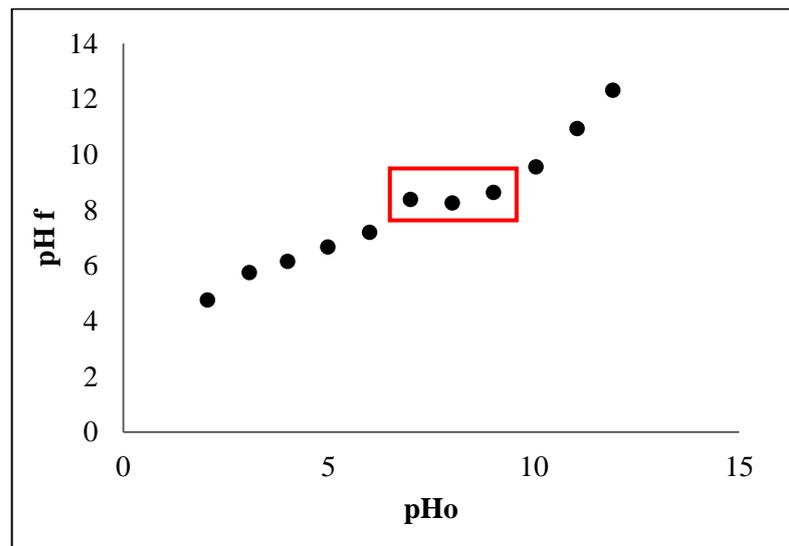
Conforme descrito no item 2.3.2, as características do adsorvente estão diretamente ligadas à eficiência do processo. Logo, quanto maior o valor de área da superfície do sólido, mais facilmente ocorrerá o processo de adsorção, pois quanto maior a superfície de contato, maior a quantidade de sítios ativos disponíveis para a ocorrência do processo.

Franco (2018) encontra, em seu estudo de adsorção com carvão ativado granular (CAG), uma área superficial (A_{BET}) de $462 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, do sólido adsorvente. Porém, como apresentado na Tabela 4.1, o carvão ativado em pó (CAP) possui uma área superficial superior. Como a área superficial de um sólido adsorvente está diretamente relacionada à disponibilidade de sítios ativos para que ocorra a adsorção, quanto maior esta área, maior a eficiência de remoção do sólido adsorvente. Logo, é esperado que o CAP possua uma capacidade de remoção superior ao CAG e também uma necessidade de utilização de quantidades menores de adsorvente para alcançar boas remoções.

4.1.1 Ponto de carga zero

A Figura 4.1 apresenta os dados obtidos no experimento dos 11 pontos para a determinação do potencial de carga zero.

Figura 4.1 Experimento dos 11 pontos.



Efetuando o cálculo citado no item 3.2.4 para o experimento dos 11 pontos, nota-se que o valor de pH em que o sólido tem comportamento neutro é 8,42, que é a média aritmética dos três pontos marcados na Figura 4.1. Com este valor de PCZ é possível prever a carga de superfície do sólido, e com isso pode-se definir em que pH ocorre a adsorção de forma mais eficiente para cada poluente.

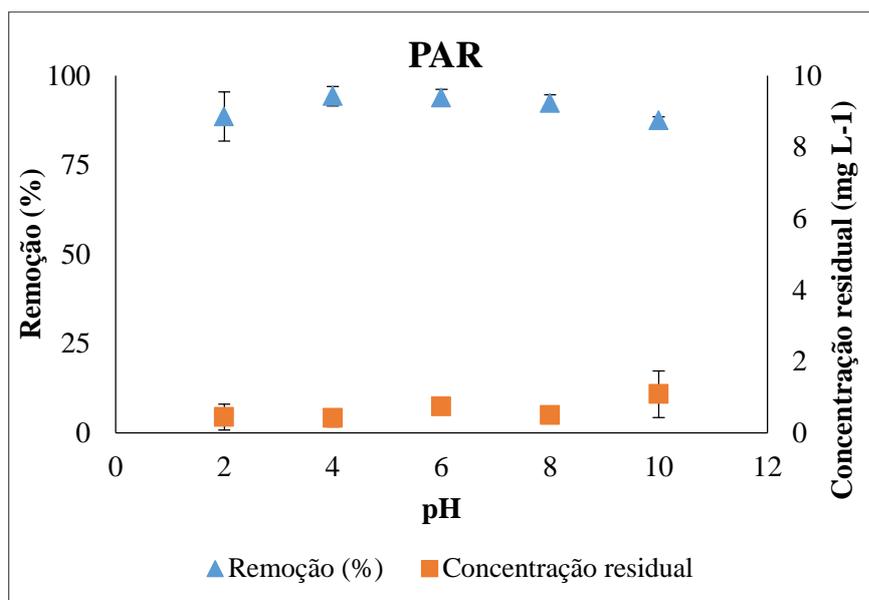
Desta forma, para o presente estudo, o pH_{PCZ} do carvão em pó é 8,42. Abaixo deste valor a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida, e acima deste valor, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é oportunizada (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

4.2 Influência do pH

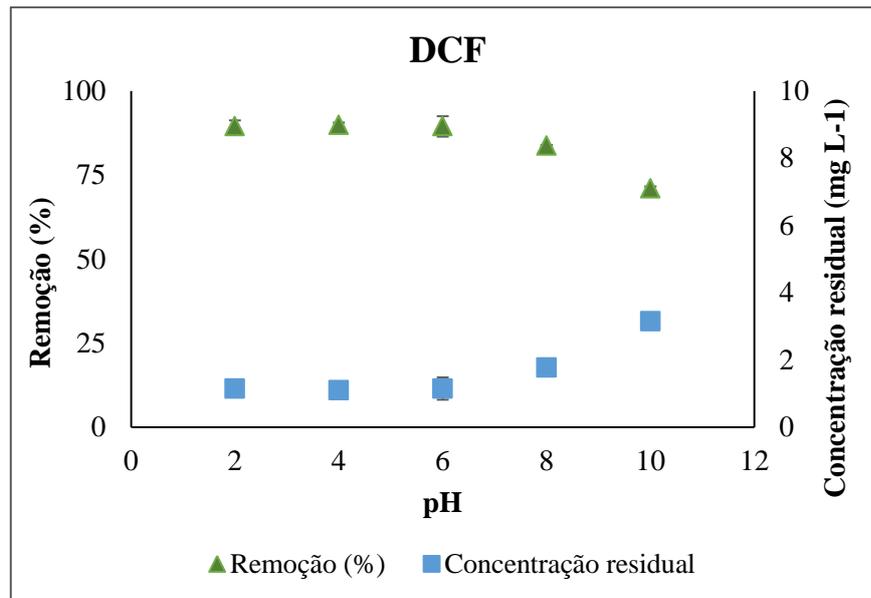
A Figura 4.2 apresenta a porcentagem de remoção de PAR e DCF, em soluções individuais, em função da variação do pH.

Figura 4.2 Efeito do pH na Remoção (%) e Concentração residual ($mg L^{-1}$) de PAR (a) e DCF (b).

Condições experimentais: tempo de residência 60 min, concentração de sólido adsorvente $5 g L^{-1}$, 100 mL de solução com concentração inicial de $10 mg L^{-1}$ de cada fármaco.



(a)



(b)

Para o PAR, pode se observar na Figura 4.2 (a), que entre os pHs 4 e 6 foi possível alcançar maiores percentuais de remoção, chegando a 94%, aproximadamente. Conforme análise de variância (ANOVA), no qual os resultados estão demonstrados na Tabela 4.2, foi constatado que a adsorção conduzida em diferentes condições de pHs não obteve diferenças significativas de remoção. Isso pois, o valor-P encontrado no teste é superior ao p estabelecido de 0,05. Com isso, do ponto de vista estatístico, não é possível diferenciar os dados dentro de um intervalo de confiabilidade de 95%.

Tabela 4.2 Análise de variância para os ensaios de adsorção de PAR entre os pHs 2 e 10 ($\alpha = 0,05$).

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|------------------|
| Entre grupos | 114,252 | 4 | 28,563 | 2,142 | 0,1497 | 3,478 |
| Dentro dos grupos | 133,315 | 10 | 13,331 | | | |
| Total | 247,567 | 14 | | | | |

Assim, considerando que não houve diferença entre os pontos e por facilidade operacional, o pH escolhido como ponto mais adequado de operação para o PAR foi 6. Este mesmo comportamento é encontrado por Haro (2017) e Franco (2018), na remoção de PAR utilizando carvão ativado granular como sólido adsorvente e operando em pH 6. Ainda, como os efluentes hospitalares normalmente são descartados em pH neutro, a escolha de pH 6 facilita o controle operacional do processo e implica em economia de reagentes de ajuste de pH.

Já para o DCF, é encontrado na literatura que em pH 2 o composto precipita na solução. Com isso, não é possível estimar a sua real remoção pelo processo de adsorção nessa condição, visto a provável competitividade dos mecanismos de adsorção e precipitação. Também, a solubilidade deste fármaco diminui com a diminuição do pH, para valores inferiores ao seu pKa (entre 4,03 e 4,21) (FRANCO, 2018).

Para o anti-inflamatório, nos valores de pH entre 4 e 6 é visto pelo teste estatístico (Tabela 4.3) que não houve diferença significativa sobre o percentual de remoção. Porém, a partir de pH 6 a remoção começa a diminuir. Isso pode ser explicado devido ao fato da natureza anfótera do carvão ativado, que possui superfície neutra quando o pH do meio está próximo ao seu ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Conforme encontrado na literatura, o DCF se apresenta neutro quando o pH do meio está abaixo do seu pKa, que é em torno de 4 a 4,2 e acima deste valor assume carga negativa. Essa justificativa se deve a dissociação das moléculas em ânions carboxilados (FRANCO, 2018).

Tabela 4.3 Análise de variância para os ensaios de adsorção de DCF entre os pHs 2 e 6 ($\alpha = 0,05$).

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|------------------|
| Entre grupos | 0,289 | 2 | 0,144 | 0,0334 | 0,967 | 9,55 |
| Dentro dos grupos | 12,972 | 3 | 4,324 | | | |
| Total | 13,261 | 5 | | | | |

Logo, a adsorção no carvão em pó entre pHs 4 e 8 asseguraria que a superfície catiônica do carvão ($pH < pH_{PCZ} = 8,42$) e a configuração aniônica do DCF ($pH > pKa \approx 4$) sofressem atração eletrostática. Este comportamento não é observado quando o pH do meio começa a subir ($pH > pH_{PCZ}$), onde o percentual de remoção decresce. Acima deste valor, o carvão adquire forma negativa, o que faz com que ocorra repulsão colocado em contato com a molécula de DCF.

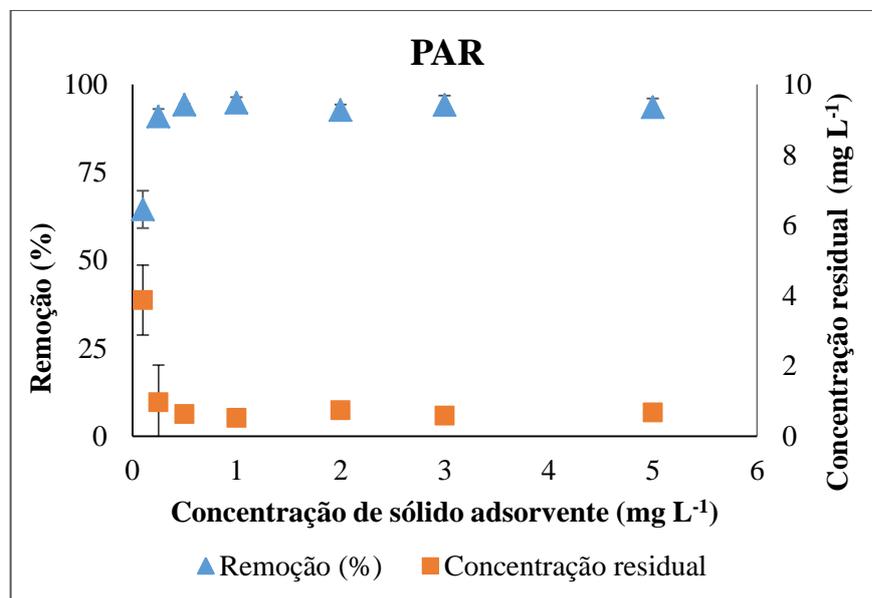
Este mesmo comportamento, da diminuição de remoção do DCF com o aumento do pH do meio, é encontrado em outros estudos que utilizaram como sólidos adsorventes carvão granular (FRANCO, 2018; HARO, 2017) e carvão ativado oxidado (BHADRA; SEO; JHUNG, 2016). Portanto, é possível observar que as melhores condições para remoção do fármaco se encontra entre pHs 4 e 6. Assim para todos os experimentos seguintes foi ajustado pH 6, para que seja possível também a remoção de PAR e DCF nas mesmas condições.

4.3 Influência da concentração de sólido adsorvente

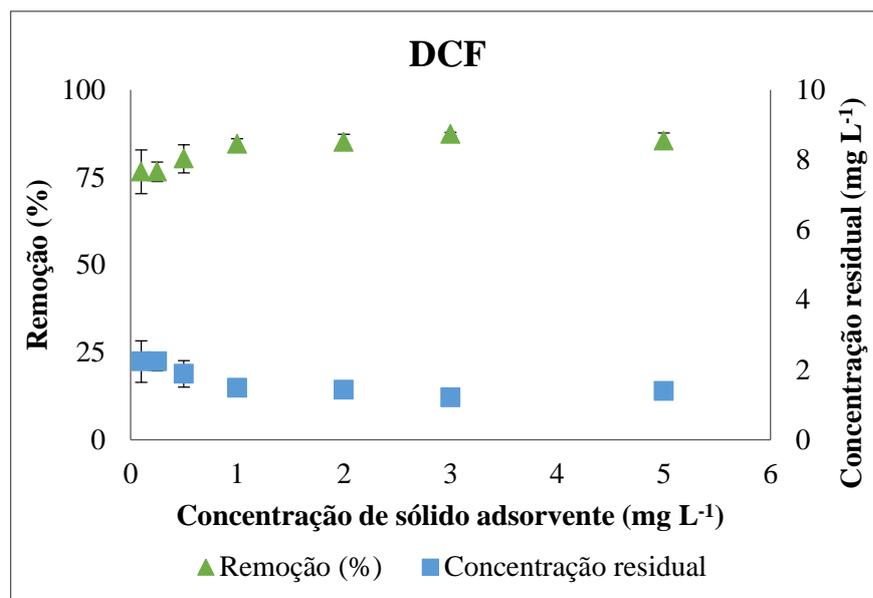
A influência da concentração de adsorvente na adsorção de PAR e DCF foram investigadas através da variação da quantidade de carvão presente em solução. A Figura 4.3 apresenta os resultados obtidos.

Figura 4.3 Efeito da concentração de sólido adsorvente na Remoção (%) e Concentração residual (mg L^{-1}) de PAR (a) e DCF (b).

Condições experimentais: pH 6, tempo de adsorção de 60 min, 100 mL de solução com concentração inicial de 10 mg L^{-1} para cada fármaco.



(a)



(b)

Para os dois fármacos se observa uma alta porcentagem de remoção. Como pode ser observado nas Figuras 4.2 a e 4.2 b, com baixos valores de concentração de sólido adsorvente já se possui altas remoções dos fármacos, entre 80% (DCF) e 94% (PAR), aproximadamente. Isso pode ser explicado através da área superficial do CAP, que, como já demonstrado no item 4.1, possui área superficial elevada ($637 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em comparação ao CAG ($462 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e com isso, possui ampla disponibilidade de sítios ativos para que ocorra a adsorção. Fazendo com que o processo se torne eficiente com uma menor quantidade de sólido adsorvente.

Para o PAR, se percebe (Figura 4.2 a) um leve crescimento da remoção na faixa de concentração de sólido adsorvente entre $0,1$ e 1 g L^{-1} , e a partir deste valor, uma tendência em se manter constante. Este comportamento está relacionado ao aumento de sítio ativos, devido ao aumento da quantidade de sólido na solução, o que gera maior disponibilidade de área para adsorção. Porém, quando a curva admite comportamento constante, mesmo com o aumento de sólido adsorvente, observa-se que a remoção não varia mais. As interações entre soluto-soluto, quando em baixas concentrações, são mais fortes que as interações soluto-adsorvente. Este comportamento também é encontrado por Haro (2017), que estudou a adsorção do PAR em carvão ativado granular.

Para verificar se os conjuntos de dados, no caso do PAR, são estatisticamente distintos ou não, utilizou-se o teste ANOVA (Tabela 4.4), realizado entre os valores 0,5 e 5 g L⁻¹, com base nas porcentagens de remoção. No teste foi possível observar que não há diferença significativa entre as porcentagens encontradas. Sendo obtido um valor-P superior ao p estabelecido de 0,05. Portanto, para os demais ensaios foi utilizado, para o PAR, uma concentração de carvão em pó de 1 g L⁻¹, por ser uma quantidade menor, entre os valores de concentração e também por facilidade de operação.

Tabela 4.4 Análise de variância para os ensaios de adsorção de PAR entre as concentrações de sólido adsorvente de 0,5 e 5 g L⁻¹ ($\alpha = 0,05$).

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|------------------|
| Entre grupos | 8,093 | 4 | 2,0233 | 0,551 | 0,702 | 3,478 |
| Dentro dos grupos | 36,664 | 10 | 3,666 | | | |
| Total | 44,757 | 14 | | | | |

Da mesma forma que o PAR, a remoção do DCF é alta, entre 76% e 87%, em baixas concentrações de carvão em pó. Porém, é visível um aumento na remoção do fármaco entre os valores de 0,1 a 1 g L⁻¹ de sólido e após se mantém constante, este fenômeno é explicado devido ao sistema entrar em equilíbrio, com isso, a quantidade adicionada de sólido a partir deste ponto não interfere na remoção. Dessa forma, no teste estatístico (Tabela 4.5), realizado entre os valores de 0,5 a 5 g L⁻¹, não se percebe diferença significativa entre os valores de remoção.

Sendo assim, da mesma forma que para o PAR, para os demais testes para o DCF, utilizou-se 1 g L⁻¹ de sólido adsorvente, devido a facilidade de operação.

Tabela 4.5 Análise de variância para os ensaios de adsorção de DCF entre as concentrações de sólido adsorvente de 1 e 5 g L⁻¹ ($\alpha = 0,05$).

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|------------------|
| Entre grupos | 9,050 | 3 | 3,016 | 0,963 | 0,491 | 6,591 |
| Dentro dos grupos | 12,522 | 4 | 3,130 | | | |
| Total | 21,573 | 7 | | | | |

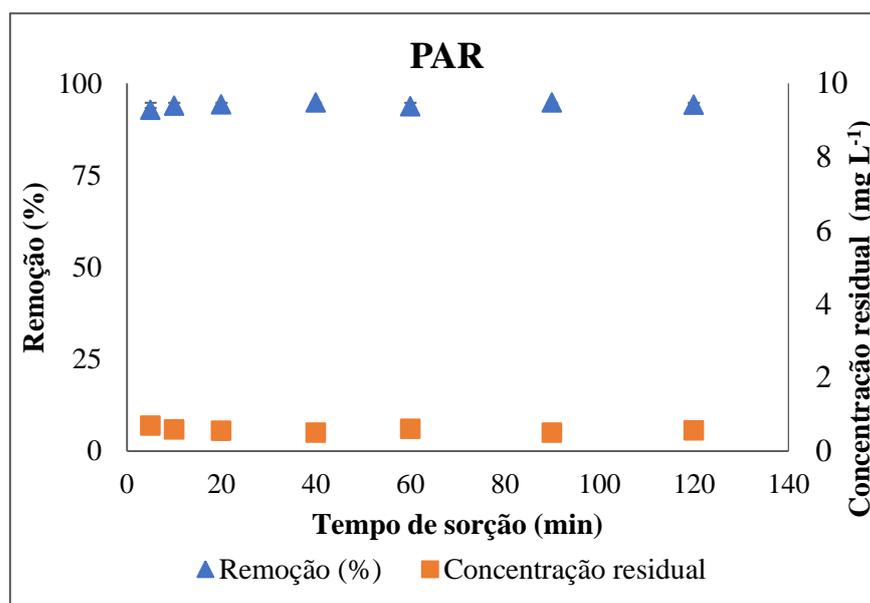
Os resultados mostram, nas mesmas condições, que o PAR possui uma maior remoção, chegando a 94,8%, já o DCF, obteve 84,5%. O motivo deste comportamento pode ser explicado devido ao diâmetro de poros do carvão em pó ser 9,69 Å e a molécula de PAR ter 8,29 Å de diâmetro (FRANCO, 2018), o que faz com que a adsorção seja superior ao DCF, que possui um diâmetro de 9,62 Å (FRANCO, 2018).

4.4 Influência do tempo de contato

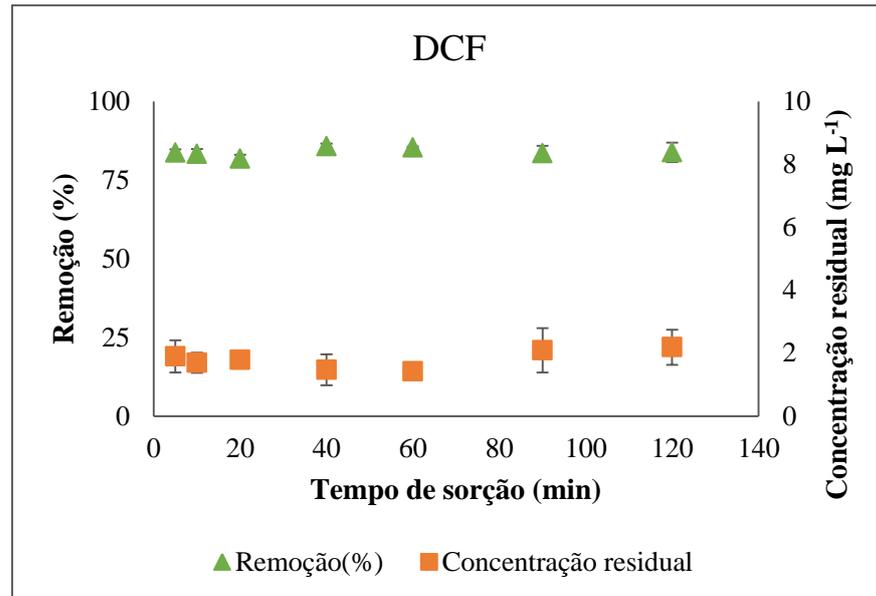
O efeito do tempo de contato entre sólido adsorvente e os fármacos é representado nas Figuras 4.4 a para PAR e Figura 4.4 b para o DCF.

Figura 4.4 Remoção (%) e Concentração residual (mg L^{-1}) de PAR (a) e DCF (b) em função do tempo de contato em carvão ativado em pó.

Condições experimentais: pH 6, concentração de sólido adsorvente 1 g L^{-1} , 100 mL de solução com concentração inicial de 10 mg L^{-1} para cada fármaco.



(a)



(b)

A partir da análise das Figuras 4.4 a e b, para os dois fármacos é possível observar que os percentuais de remoção são altos, na faixa de 85% e 94% para o DCF e PAR, respectivamente. Também, devido ao fato da área superficial do carvão ser elevada implicar em alta capacidade de adsorção, o processo ocorre de forma muito rápida, menos de 20 min. Além disso, a faixa de remoção se mantém aproximadamente constante, para todos os tempos estudados.

O equilíbrio de adsorção está linearmente ligado à natureza, às características do adsorvente e às condições experimentais utilizadas. A área superficial, a porosidade e o tamanho de partícula influenciam consideravelmente no equilíbrio, assim como o tempo e a capacidade máxima de adsorção. Como o carvão em estudo possui elevada área superficial o tempo para que ocorra o processo de adsorção é muito curto.

Pode ser encontrado na literatura científica, como no estudo de Franco (2018), que para a adsorção, tanto de DCF como de PAR, utilizando CAG, o tempo para atingir a mesma eficiência de remoção utilizando CAP é superior. Para uma remoção dos fármacos ser superior a 80%, utilizando CAG como sólido adsorvente, o tempo necessário foi superior a 150 min. Já para o CAP, menos de 10 min já foi suficiente para atingir este percentual de remoção.

Com isso, estudos de cinética não são possíveis de serem realizados, pois o processo ocorre de uma forma tão rápida que nenhum dos modelos previstos na literatura para o estudo conseguem se ajustar aos dados experimentais avaliados. Schwaab *et al.* (2017) explicam que, nestes casos, assume-se que o equilíbrio entre as concentrações de fluido e superfície é instantaneamente alcançado dentro dos poros, e a cinética de adsorção pode ser descrita apenas por um processo de transferência de massa.

Através do teste ANOVA, realizado para todos os pontos de ensaio do PAR (Tabela 4.6), com base em porcentagens de remoção, é possível verificar que não existe distinção estatística entre eles, com um resultado de valor-p maior que 0,05.

Tabela 4.6 Análise de variância para os ensaios de adsorção de PAR entre os tempos de 5 a 120 min ($\alpha = 0,05$).

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|------------------|
| Entre grupos | 8,4213 | 6 | 1,403 | 0,483 | 0,810 | 2,847 |
| Dentro dos grupos | 40,678 | 14 | 2,905 | | | |
| Total | 49,099 | 20 | | | | |

Para o DCF tem-se o mesmo comportamento (Tabela 4.7), no qual infere-se que não há evidências estatísticas que diferenciem os resultados entre si. Desta forma, o tempo ideal para a adsorção levando em consideração a minimização de erros e nas condições listadas nos itens 4.2 e 4.3, tanto do PAR como do DCF, é 20 min.

Tabela 4.7 Análise de variância para os ensaios de adsorção de DCF entre os tempos de 5 a 120 min ($\alpha = 0,05$).

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|------------------|
| Entre grupos | 32,049 | 6 | 5,341 | 1,769 | 0,177 | 2,847 |
| Dentro dos grupos | 42,273 | 14 | 3,0195 | | | |
| Total | 74,322 | 20 | | | | |

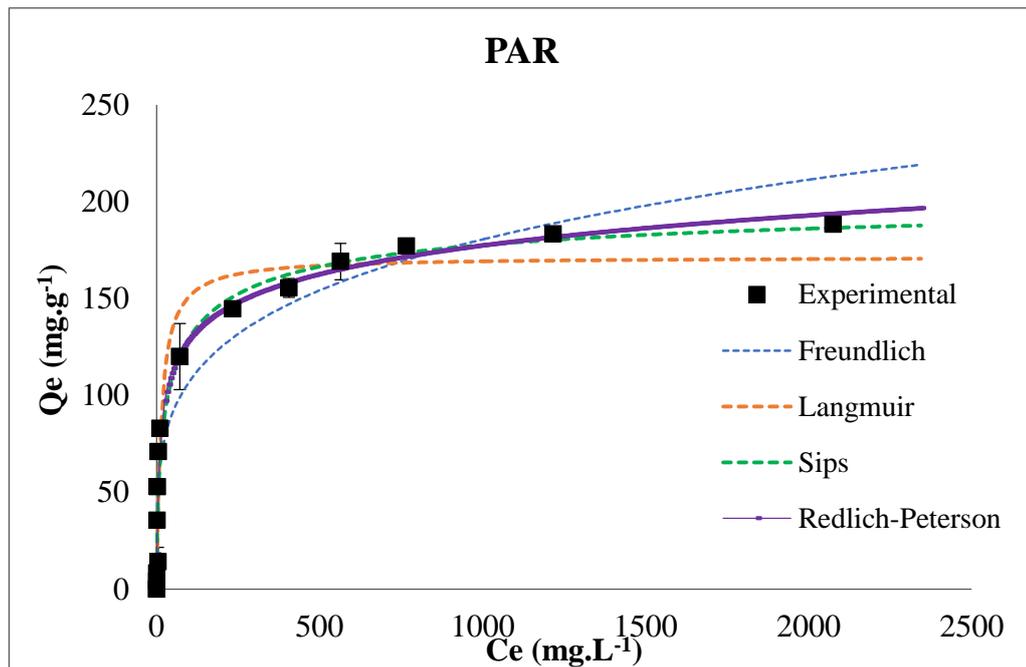
4.5 Isotermas de adsorção

O estudo das isotermas de adsorção do PAR e do DCF em carvão ativado em pó foi realizado através de experimentos onde se variou a concentração inicial de cada fármaco, conforme descrito no item 2.3.4. A relação da quantidade adsorvida Q_e (mg g^{-1}), e a concentração C_e (mg L^{-1}) foi investigada em uma única temperatura de 25 °C.

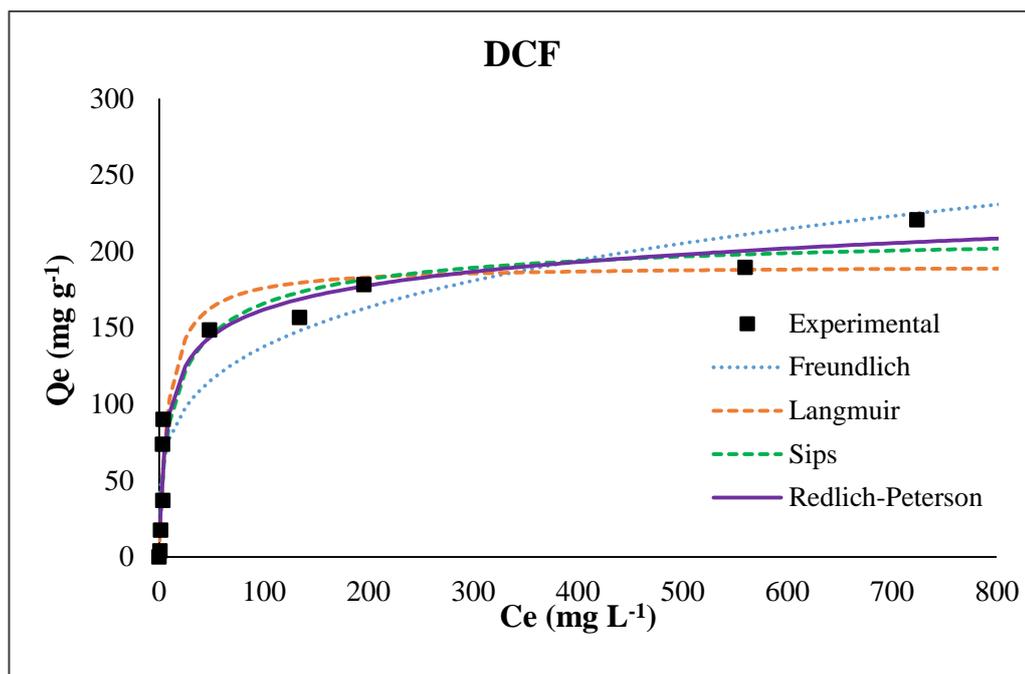
Na Figura 4.5 a e b estão representadas as isotermas de adsorção obtidas para o PAR e DCF, bem como os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. Os valores estimados dos parâmetros das isotermas em estudo e os valores da análise estatística para a adsorção dos fármacos são representados nas Tabela 4.8.

Figura 4.5 Isotermas de adsorção do PAR (a) e do DCF (b) em carvão ativado em pó e ajustes aos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson na temperatura de 25 °C.

Condições experimentais: pH 6, tempo de adsorção 60 min, concentração de sólido adsorvente 1 g L⁻¹.



(a)



(b)

Tabela 4.8 Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para adsorção de PAR e DCF a 25 °C.

| | Parâmetros | Paracetamol | Diclofenaco sódico |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------|--------------------|
| Freundlich | $K_F(L\ mg^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}$ | 37,556 | 43,919 |
| | n | 4,399 | 4,031 |
| | R^2 | 0,919 | 0,822 |
| Langmuir | $K_L(L\ mg^{-1})$ | 0,073 | 0,118 |
| | $q_{m\acute{a}x}(mg\ g^{-1})$ | 171,532 | 190,754 |
| | R^2 | 0,938 | 0,909 |
| Sips | $q_{m\acute{a}x}(mg\ g^{-1})$ | 207,110 | 217,131 |
| | $K_s(L\ mg^{-1})$ | 0,128 | 0,144 |
| | γ | 0,5566 | 0,675 |
| | R^2 | 0,961 | 0,905 |
| Redlich-Peterson | $K_r(L\ g^{-1})$ | 23,115 | 30,972 |

| | | |
|-------------------------|-------|-------|
| $a_r(\text{L mg}^{-1})$ | 0,287 | 0,287 |
| β | 0,884 | 0,900 |
| R^2 | 0,998 | 0,997 |

Através das Figuras 4.5 a e b, é possível constatar que a isoterma apresenta forma favorável ao processo de adsorção, pois apresenta forma côncava em relação ao eixo C_e . Conforme é descrito por Giles *et al.* (1960), as isotermas podem ser na forma linear, côncavas para cima ou côncavas para baixo em relação ao eixo C_e . Para esta última forma a isoterma é dita favorável, visto que a inclinação não aumenta com o aumento da concentração e a diminuição da superfície livre do adsorvente. Neste cenário, usualmente as moléculas (ou íons) são adsorvidas na superfície, podendo apresentar uma atração intermolecular forte, entre os íons adsorvidos (ZANELLA, 2012).

Conforme a análise dos gráficos (Figura 4.5 a e b) e a análise dos parâmetros estatísticos (Tabela 4.8) é possível verificar que o modelo de Redlich-Peterson se ajustou melhor aos dados experimentais do que os demais modelos, para a adsorção dos dois fármacos. Para este modelo o valor de R^2 obtido foi de 0,99, tanto para o PAR como para o DCF. O modelo de Redlich-Peterson é uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich, tornando-se 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. É possível observar que o parâmetro β estimado variou de 0,8 a 0,9 para os dois fármacos. Este mesmo comportamento é encontrado por Franco *et al.* (2018), que estudou o efeito da adsorção em DCF, utilizando carvão ativado granular.

Franco (2018) também relata que para a adsorção de DCF utilizando carvão ativado granular, o melhor modelo que se ajustaria seria através da equação de Freundlich, pois é observado que a quantidade adsorvida continua aumentando com o aumento da concentração de equilíbrio. Este comportamento é característico da isoterma de Freundlich, visto que esta prevê que a adsorção não seja restrita a uma monocamada (ÁLVAREZ *et al.*, 2015; ZANELLA, 2012).

Para o PAR (Figura 4.5 a) é visto que a quantidade adsorvida do fármaco no equilíbrio aumenta com o aumento da concentração residual do mesmo em solução. A curva que compreende ao ajuste da isoterma de Langmuir apresentou desvio superior aos dados experimentais, principalmente ao final do experimento. Isso se deve ao fato de que, para Langmuir a adsorção ocorre apenas em uma monocamada. Semelhante ocorre na isoterma de Freundlich, que também demonstrou baixa correlação comparado aos dados finais de equilíbrio, considerando que o modelo prevê o aumento contínuo da quantidade adsorvida.

Em estudos como de García-Mateos *et al.* (2015) e Franco (2018), é observado que na adsorção de PAR ao aumentar a concentração do fármaco, a interação lateral entre as espécies adsorvidas e/ou a adsorção em multicamada pode aumentar a quantidade adsorvida do carvão ativado. Este comportamento é observado em moléculas fenólicas e pode estar relacionado às suas características, que apresentam uma nuvem eletrônica do anel benzênico, além de um grupo hidroxila. Neste cenário, o melhor modelo descrito na literatura para representar a adsorção de moléculas fenólicas é a isoterma de Redlich-Peterson.

4.6 Controle de resíduos

No decorrer deste trabalho, para a realização dos estudos experimentais, houve a geração de resíduos, tanto líquidos como sólidos. Com a finalidade de minimizar danos ambientais, as soluções concentradas dos fármacos eram reutilizadas e, para assegurar a qualidade dos ensaios, as absorvâncias eram medidas antes de iniciar os experimentos. Para o descarte das soluções, as mesmas eram armazenadas em recipientes plásticos, próprios para descarte de resíduos aquosos e destinado ao Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos da UFRGS – CGTRQ (Porto Alegre, RS).

Para o descarte do carvão em pó, após ser separado da fase aquosa através de filtração em papel (Quanty JP40 – faixa branca) e funil de vidro, existem duas destinações possíveis: descarte como resíduo sólido e encaminhado para o CGTRQ; ou recuperação através de tratamento prévio de regeneração com solventes. A primeira opção é a que foi realizada para o presente trabalho. A regeneração de CAP com solventes não é um assunto encontrado facilmente na literatura científica, pois é difícil regenerar partículas tão finas. Porém de Lima *et al.* (2017), em sua pesquisa de recuperação e reaproveitamento de misturas de CAP, discutem que após lavagem e tratamento térmico o resíduo consegue ser recuperado e aplicado novamente ao processo de adsorção, com uma eficiência de 60%.

5. Conclusões e Sugestões

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a remoção de paracetamol (PAR) e diclofenaco sódico (DCF) de soluções aquosas em processo de adsorção em batelada, utilizando carvão ativado em pó (CAP) como sólido adsorvente.

O CAP foi caracterizado em termo de densidade aparente, que se estimou em 348 Kg m^{-3} , ponto de carga zero de 8,42, massa específica de 693 Kg m^{-3} e área superficial pelo método BET correspondeu a $637,22 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$.

A primeira variável a ser estudada no processo de adsorção, foi o pH. Mediante testes estatísticos foi constatado que os melhores resultados de remoção, tanto do PAR como do DCF, foram atingidos em pH 6. O efeito da concentração de CAP na solução foi avaliado e observado uma concentração ótima de sólido adsorvente de 1 g L^{-1} , para os dois fármacos. No que refere ao tempo de contato, verificou-se que, nas condições estudadas, o equilíbrio de adsorção do PAR e DCF é muito rápido. O tempo de residência escolhido como ideal foi 20 min, com remoção de 94% para o PAR e 81% para o DCF.

Os estudos de equilíbrio foram realizados utilizando a concentração ótima de sólido adsorvente para cada fármaco e tempo de contato de 60 min na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O melhor modelo teórico que se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Redlich-Peterson, com coeficientes de determinação ($R^2 = 0,9989$ para o PAR e $R^2 = 0,9978$ para o DCF).

Os experimentos mostram que o CAP apresenta algumas vantagens em comparação carvão ativado granular (CAG). Por exemplo, a rapidez com que ocorre o processo de adsorção utilizando o CAP. Outra vantagem está em poder ser operada a adsorção em quantidades menores de concentrações do sólido em um tempo inferior ao CAG. Isso se deve, principalmente, as diferenças de tamanhos das moléculas dos carvões. O CAP possui uma área superficial superior ao CAG o que faz com que a quantidade de sítios ativos disponíveis para que ocorra a adsorção seja superior. Com isso, para estes fármacos estudados, em um tempo muito menor se atinge porcentagens de remoção elevada utilizando CAP como sólido adsorvente.

Por fim, é possível concluir que a adsorção de paracetamol e diclofenaco sódico em carvão ativado em pó, nas condições estudadas, são eficazes. E com isso, essa tecnologia admite-se viável para o tratamento avançado de águas e efluentes que possuam poluentes emergentes.

Observa-se que este estudo possui uma abordagem inicial para que outros estudos possam ser realizados, principalmente no que se refere ao uso do carvão em pó como um sólido adsorvente. Para isso, as sugestões a seguir são indicadas para trabalhos futuros:

- Estudar a remoção de outros fármacos; de outras classes terapêuticas;
- Investigar o comportamento da adsorção dos fármacos em mistura;
- Estudo do processo contínuo de adsorção em coluna de leito fixo;
- Avaliar a influência da temperatura no processo, pela construção de isotermas em diferentes temperaturas e estudo termodinâmico;
- Estudar a possibilidade de regeneração do carvão ativado em pó, diferentes métodos de regeneração e análise de custos do processo;
- Aplicar a adsorção para tratamento de efluentes reais, como os resultantes de hospitais e indústrias farmacêuticas, que contém maior concentração de fármacos em solução.

Referências Bibliográficas

- 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.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. *Fármacos no meio ambiente*. *Química Nova*, v. 26, p. 523-530, 2003.
- CANTARELLA, M.; CARROCCIO, S. C.; DATTILO, S.; AVOLIO R.; CASTALDO R.; PUGLISI C.; PRIVITTERA, V. Molecularly imprinted polymer for selective adsorption of diclofenac from contaminated water. *Chemical Engineering Journal*, v. 367, p. 180-188, 2019.
- CARVALHO, G. G.; PIRES, A. J. V.; GARCIA, R.; VELOSO, C. M.; SILVA, R. R.; MENDES, F. B. L.; PRINHEIRO, A. A.; SOUZA, D. R. *In situ* degradability of dry matter, crude protein and fibrous fraction of concentrate and agroindustrial by-products. *Ciência Anim. Bras.*, v. 10, p. 689-697, 2009.
- CIOLA R. *Fundamentos da catálise*, 1ª edição, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.
- COONEY, D. O. Adsorption design for wastewater treatment. Florida: CRC Press, 1999.
- DE LIMA, L. S.; QUINÁIA, S. P.; YANARICO, V. N. O., Recuperação e reaproveitamento da mistura de carvão ativado e terras diatomáceas usadas em processos de purificação de xaropes. *Rev. Virtual Quim.*, v. 9, n. 5, p. 1853-1867, 2017
- DEL VECCHIO, P. *Remoção de ácido acetilsalicílico por adsorção*. Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.
- DELGADO, N.; CAPPARELLI, A.; NAVARRO, A.; MARINO, D., Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium. *Journal of Environmental Management*, v. 236, p 301-308, 2019.
- DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. *Chemical Engineering Journal*, v. 124, p. 89-101, nov. 2006.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. *Chemical Engineering Journal*, v. 124, p. 89-110, 2006

FÉRIS, L. A. *Apostila – Disciplina Engenharia Ambiental*. Material didático. Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2017.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 2–10, 2010.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Princípios das Operações Unitárias*. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1982.

FRANCO, M. A. E. *ADSORÇÃO DE FÁRMACOS EM CARVÃO ATIVADO: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2018.

FREUNDLICH, H. *Over the adsorption in solution*. *Z. Phys. Chem.*, v. 57, p. 385–470, 1906.

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.

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

HARO, N. K. *Remoção dos fármacos Atenolol, Paracetamol e Ampicilina por adsorção em carvão ativado*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2017.

HO, Y. S. McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.

KHETAN, S. K.; COLLINS, T. J. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. *Chem. Rev.*, v. 107, p. 2319-2364, 2007.

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.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces on glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LIMA, L. S.; QUINÁIA, S. P.; YANARICO, V. N. O. Recuperação e Reaproveitamento da Mistura de Carvão Ativado e Terras Diatomáceas Usada em Processos de Purificação de Xaropes. *Rev. Virtual Quim.*, v. 9 (5), p. 1853-1867, 2017.

LONAPPAN, L.; ROUISSI, T.; BRAR S. K.; VERMA M.; SURAMPALLI, R. Y. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. *Bioresource Technology*, v. 249, p. 386-394, 2018.

LOURENÇÃO, B. C.; MEDEIROS, R. A.; ROCHA-FILHO, R. C.; MAZO, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O. Simultaneous voltammetric determination of paracetamol and caffeine in pharmaceutical formulations using a boron-doped diamond electrode. *Talanta*, v. 78, p. 748-752, 2009.

MAJHI, C. R.; KHAN, S.; LEO, M. D. M.; MANIMARAN, A.; SANKAR, P.; SARKAR, S. N. Effects of acetaminophen on reactive oxygen species and nitric oxide redox signaling in kidney of arsenic-exposed rats. *Food and Chemical Toxicology*, v. 49, p. 974-982, 2011.

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.

MULLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. *Eng. Sanit Ambient*, v. 14, n. 1, p. 29-38, 2009.

NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza, CE. Editora UFC, 2014.

NUNES, B.; ANTUNES, S. C.; SANTOS, J.; MARTINS, L.; CASTRO, B. B. Toxic potential of paracetamol to freshwater organisms: A headache to environmental regulators? *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 107, p. 178-185, 2014.

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

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. *Chemical Engineers Handbook*. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 1984.

PRASSE, C.; STALTER, D.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; OEHLMANN, J.; TERNES, T. A. Spoilt for choice: A critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies. *Water Research*, v. 87, p. 237–270, 2015.

PRIGOL, G. S. *Adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado*. Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2018.

QUADRA, G. R.; COSTA, R. S.; SOUZA, H. O.; FERNANDEZ, M. A. S. *Medicamentos e Meio ambiente: soluções individuais, problemas coletivos*. Disponível em: <<https://www.oeco.org.br/colunas/colunistas-convidados/medicamentos-e-meio-ambiente-solucoes-individuais-problemas-coletivos/>>. Acesso em: 27 mar. 2019.

RAKIĆ, V.; RAJIĆ, N.; DEKOVIĆ, A.; AUROUX, A., The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 166 p. 185–194, 2013.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 63, n. 6, p. 1024–1024, 1959.

RHEINHEIMER, M. O. W. *Remoção de Paracetamol por Adsorção em Carvão Ativado: Processos em Batelada e Coluna de Leito Fixo*. Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. A.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013.

RUTHVEN, D. M. Physical Adsorption and the Characterization of Porous Adsorbents. In: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. [s.l: s.n.]19p. 433.

SCHWAAB, M.; STEFFANI, E.; BARBOSA-COUTINHO, E.; SEVERO Jr. °, J. B. Critical analysis of adsorption/diffusion modelling as a function of time square root. *Chemical Engineering Science*, v. 173, p. 179-186, 2017.

SIGMA-ALDRICH. Diclofenac sodium salt. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma>>. Acesso em: 24 jun. 2019.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *Journal of Chemical Physics*, v. 16, p. 490–495, 1948.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica, 9ª ed., São Paulo, Cengage Learning, 2015.

SOARES, T. *Avaliação da eficiência de tratamentos com radiação UV e UV/H2O2 na degradação de micropoluentes orgânicos*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Universidade de Stuttgart - Alemanha, 2011.

SOUZA, F. S. Degradação de poluentes emergentes por processos oxidativos avançados (O₃, O₃/UV, O₃/Fe²⁺, O₃/UV/Fe²⁺) visando o tratamento de efluentes hospitalares. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

TAMBOSI, J. L. *Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

TANNUS, M. M. *Poluição ambiental causada por fármacos para usos humanos e veterinários*. Pesquisa e extensão. Revista Acadêmica Oswaldo Cruz, 2017. Disponível em: <http://revista.oswaldocruz.br/Edicao_15/Artigos>. Acesso em: 27 mar. 2019.

THUROW, E. P. *Estudo do processo de adsorção de amoxicilina utilizando carvão ativado como sólido sorvente*. Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.

TOLEDO, B. I.; FERRO-GARCÍA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; FERNÁNDEZ, F. J. V., Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental Science Technology*, v. 39, p. 6246–6250, 9 jul. 2005.

TROVÓ, A. G.; MELO, S. A. S.; NOGUEIRA, R. F. P. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process- Application to sewage treatment plant effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 198, n. 2–3, p. 215–220, 2008.

UEDA, J.; TAVERNARO, R.; MAROSTEGA, V.; PAVAN, W. *Impacto ambiental do descarte de fármacos e estudo da conscientização da população a respeito do problema*. Revista Ciência do Ambiente On-Line, Vol. 5, Número 1. Faculdade de Engenharia Elétrica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2009.

VERLICCHI, P.; AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? — An overview and a discussion on perspectives. *Science of the Total Environment*, v. 514, p. 467–491, 2015.

YANG, L.; YU, L. E.; RAY, M. B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Research*, v. 42; p. 3480-3488, 2008.

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