



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



Remoção de cafeína por adsorção em carvão ativado visando o tratamento de efluentes hospitalares

Autora: Luciane Luiza François

Orientadora: Liliana Amaral Féris

Co-orientadoras: Nathalia Krummenauer Haro e Fernanda Siqueira Souza

Porto Alegre, junho de 2015

RESUMO

A presença de compostos farmacêuticos em águas superficiais e subterrâneas, efluentes domiciliares e hospitalares e em água potável, é evidenciada por pesquisadores do mundo inteiro. Estes compostos são consumidos por seres humanos e animais e são absorvidos incompletamente pelo organismo, sendo excretados pela urina ou fezes.

Os sistemas de tratamentos convencionais utilizados nas estações de esgoto são ineficientes para remover completamente os compostos farmacêuticos da água, possibilitando a entrada destes no meio ambiente, impactando negativamente na saúde humana e animal. Visando promover a redução dos riscos ambientais destes efluentes, é fundamental o uso de técnicas para a remoção destes compostos em água residuais. Dentre as técnicas utilizadas para o polimento de águas residuais a sorção utilizando carvão ativado tem se mostrado uma boa alternativa de tratamento, sendo obtidas elevadas eficiências de remoção. Para monitorar e identificar as fontes de contaminação dos efluentes, por compostos farmacêuticos, se faz necessário o uso de indicadores químicos.

O presente trabalho propõe a remoção da cafeína por adsorção utilizando carvão ativado. A adsorção da cafeína em solução aquosa foi estudada utilizando os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Langmuir representou melhor o sistema, sendo que os valores obtidos para $q_{m\acute{a}x}$ e K_L foram $31,94 \text{ mg.g}^{-1}$ e $0,1464 \text{ L.mg}^{-1}$, respectivamente. O método proposto se mostrou eficiente e de baixo custo para a remoção de cafeína.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por terem me dado à oportunidade de estudar.

Aos Prof. Dr. do Departamento de Engenharia Química por toda sua dedicação e empenho em transmitir conhecimento.

À minha Tia Lucia por me acolher e me apoiar.

Ao Gabriel, com quem amo compartilhar a vida. Obrigado pelo carinho, paciência, apoio e incentivo de todos os dias.

As minhas irmãs pelo incentivo nas horas de desânimo e stress.

À minha orientadora Liliana e às coorientadoras Nathália e Fernanda pelo empenho aplicado à elaboração deste trabalho.

Muito Obrigado a todos que diretamente ou indiretamente fizeram parte da minha formação.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| RESUMO | ii |
| AGRADECIMENTOS..... | iii |
| SUMÁRIO..... | iv |
| Lista de Figuras | v |
| Lista de Tabelas | v |
| Lista de Símbolos | v |
| Lista de Abreviaturas e Siglas | vi |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E REFERENCIAL TEÓRICO | 2 |
| 2.1 Presença de compostos farmacêuticos no meio ambiente e o risco ambiental | 2 |
| 2.3 Legislação | 4 |
| 2.4 Cafeína como Indicador da Qualidade da Água | 5 |
| 2.5 Métodos para remoção de compostos farmacêuticos na água | 7 |
| 2.6 Sorção..... | 9 |
| 2.6.1 Sólidos sorventes..... | 10 |
| 2.6.2 Isotermas de sorção | 11 |
| 2.6.2.1 Isotermas de Langmuir..... | 12 |
| 2.6.2.2 Isotermas de Freundlich | 12 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 13 |
| 3.1 Especificações dos reagentes e dos sorventes utilizados | 13 |
| 3.2 Especificações dos equipamentos | 13 |
| 3.3 Solução sintética de cafeína | 13 |
| 3.4 Ensaio de sorção | 13 |
| 3.4.1 Determinação do pH..... | 14 |
| 3.4.2 Determinação do tempo de residência..... | 14 |
| 3.4.3 Determinação da concentração de sólido sorvente..... | 14 |
| 3.4.4 Isotermas de equilíbrio de sorção | 14 |
| 3.5 Determinação da concentração de cafeína | 15 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 16 |
| 4.1 Determinação da concentração de cafeína | 16 |
| 4.2 Determinação das condições experimentais de sorção | 16 |
| 4.2.1 Determinação do pH da solução..... | 16 |
| 4.2.2 Determinação do tempo de residência..... | 17 |
| 4.2.3 Determinação da concentração de sólido sorvente..... | 18 |
| 4.3. Determinação das isotermas de sorção | 19 |
| 5 CONCLUSÃO..... | 21 |
| 6 SUGESTÕES | 21 |
| 7 REFERÊNCIAS | 22 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1: Concentração média de cafeína determinada em 21 capitais estaduais e na capital federal | 3 |
| Figura 2: Tipos de Isotermas. Adaptado de Fernandes (2007) | 11 |
| Figura 3: Curva de Calibração; Comprimento de onda: 273 nm; | 16 |
| Figura 4: Determinação do pH ótimo da Solução de Cafeína; Tempo de residência: 30 minutos; Concentração da solução de cafeína: 20 mg.L ⁻¹ ; Concentração de sólido sorvente: 5 g.L ⁻¹ ; | 17 |
| Figura 5: Ensaios para a determinação do tempo de residência; pH: 6; Concentração de sólido sorvente 5 g.L ⁻¹ ; Concentração da solução de cafeína: 20 mg.L ⁻¹ ;..... | 18 |
| Figura 6: Ensaios para a determinação da concentração de sólido sorvente; Concentração de solução de cafeína: 20mg.L-1; pH 6; Tempo de retenção: 50 minutos. | 19 |
| Figura 7: Comparação entre os valores preditos pelos modelos matemáticos e os dados experimentais..... | 20 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Parâmetros das isotermas, Temperatura 25°C..... | 20 |
|---|----|

Lista de Símbolos

q_e – Quantidade sorvida no equilíbrio

$q_{m\acute{a}x}$ – Constante de capacidade máxima de sorção

K_L – Constante de energia de sorção

C_e – Concentração do íon em equilíbrio

K_f – Capacidade de sorção

n – Parâmetro empírico de Freundlich

C_i – Concentração de sorbato inicial

V – Volume da solução

M_s – Massa de sorvente

$q_{e,exp}$ – Quantidade sorvida no equilíbrio obtida com dados experimentais

$q_{e,cal}$ - Quantidade sorvida no equilíbrio obtido com o modelo matemático

$\overline{q_{e,exp}}$ – Quantidade média sorvida no equilíbrio obtida com dados experimentais

A - Absorbância

C – Concentração de cafeína em solução

R^2 - Coeficiente de determinação

s – Desvio padrão

N – Número de pontos experimentais

Lista de Abreviaturas e Siglas

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

UV – Ultravioleta

AAS – Ácido Acetilsalicílico

DBO₅ – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

POA – Processo Oxidativo Avançado

INCTAA – Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas

1 INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico e o destino inadequado do esgoto em rios, lagos e mares geram impactos negativos na saúde humana e nos sistemas aquáticos. A contaminação dos recursos hídricos pode ser ocasionada por atividades domésticas, industriais, hospitalares e agrícolas.

Os compostos farmacêuticos não são completamente absorvidos pelo organismo de humanos e de animais, sendo excretados pela urina ou fezes. A identificação dos compostos farmacêuticos nos efluentes é importante para avaliar e dimensionar as etapas do sistema de tratamento, visto que os sistemas convencionais não são eficientes para promover a remoção completa destes compostos (Carballa *et al.*, 2004, Oppenheimer *et al.*, 2007, Santos *et al.*, 2007, Terzic *et al.*, 2008). Grupos de pesquisa evidenciaram a presença de compostos farmacêuticos em diversas matrizes ambientais. Foram identificados principalmente fármacos das seguintes classes: antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, estimulantes psicomotores, reguladores de lipídios, hormônios e medicamentos psiquiátricos (Kosma *et al.*, 2014, Verlicchi *et al.*, 2012, Sodré *et al.*, 2007, Stumpf *et al.*, 1999, Jones *et al.*, 2007).

Os componentes farmacêuticos são projetados para ter um efeito bioquímico específico e direcionado aos organismos alvo. No entanto, o efeito destes componentes não   estudado em organismos não alvo. A toxicidade dos compostos farmacêuticos em seres humanos, animais e meio ambiente   pouco reportada na literatura. Um estudo avaliou os riscos ambientais e da saúde humana ao serem expostos a compostos farmacêuticos (Dorne *et al.*, 2007).

Diante do panorama apresentado, o desenvolvimento de técnicas eficientes para a remo o de componentes farmacêuticos de efluentes se faz necessário. Entre as técnicas reportadas na literatura destaca-se a adsor o em carvão ativado. Esta técnica tem mostrado um grande potencial para a remo o de contaminantes emergentes. Apresentando elevadas eficiências de remo o para diversos componentes farmacêuticos, além de ser uma alternativa de baixo custo (Tambosi, 2008, Verlicchi *et al.*, 2010, Gadipelly *et al.*, 2014)

Para identificar as fontes e monitorar a contamina o de águas residuais, subterrâneas e superficiais são utilizados indicadores químicos da qualidade da  gua. Segundo Bradley *et al.* (2007) um indicador químico adequado deverá apresentar algumas características. A cafeína   um potencial indicador químico de contamina o do esgoto por componentes farmacêuticos. Pois tem origem antropog nica, tem sido detectada em águas residuais e superficiais, além de apresentar todas as características citados por Bradley *et al.* (2010).

Em virtude do problema apresentado, o presente trabalho tem como objetivo estudar a remo o de cafeína de solu es aquosas por adsor o utilizando carvão ativado. Devido o elevado custo e tempo necessários para caracteriza o do efluente, este trabalho propõe utilizar cafeína como indicador químico da presença de compostos farmacêuticos na  gua.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E REFERENCIAL TEÓRICO

O presente capítulo é destinado à revisão bibliográfica e ao referencial teórico. Na revisão bibliográfica serão abordados dois temas principais: a presença de compostos farmacêuticos no meio ambiente e o uso da cafeína como indicador químico. Para a revisão sobre a presença de compostos farmacêuticos no meio ambiente avaliou-se também a legislação vigente e o risco ambiental atrelado aos compostos. No referencial teórico será abordada a técnica de sorção, o uso da adsorção de compostos farmacêuticos em carvão ativado e as isoterms de sorção.

2.1 Presença de compostos farmacêuticos no meio ambiente e o risco ambiental

A preocupação com a poluição dos recursos hídricos resultou no aumento do número de pesquisas sobre o assunto, possibilitando o levantamento de dados para o desenvolvimento de novas técnicas ou adaptação de técnicas clássicas para o tratamento de efluentes. Vários grupos de pesquisas evidenciaram a presença de compostos farmacêuticos em diversas matrizes ambientais, como águas superficiais e subterrâneas, efluentes hospitalares e água potável (Stumpf *et al.*, 1999, Carballa *et al.*, 2004, Jones *et al.*, 2007, Sodr e *et al.*, 2007, Machado, 2010, Verlicchi *et al.*, 2012, Pessoa *et al.*, 2014, Kosma *et al.*, 2014).

Kosma *et al.* (2014) determinaram a concentração de diversos compostos farmacêuticos em oito plantas de tratamento de águas residuais na Grécia, incluindo esgoto domiciliar e hospitalar. O afluente da planta de tratamento apresentou analgésicos e anti-inflamatórios (ácido salicílico, ibuprofeno, paracetamol, naproxeno, diclofenaco e fenazona); reguladores de lipídios (gemfibrozil, fenofibrato, bezafibrato, ácido clofíbrico); antibióticos (trimetoprima e sulfametoxazol); antiepilético (carbamazepina); estimulante psicomotor (cafeína); um esteroide glicocorticóide (budesonida), um desinfetante (triclosan) e uma estatina hipolipemiante (sinvastatina). Os compostos encontrados na maioria das amostras do afluente das oito estações foram: carbamazepina (100%), ácido salicílico (96,9%), trimetoprima (96,9%), diclofenaco (93,8%), sulfametoxazol (93,6%), paracetamol (87,5%) e cafeína (84,4%). Os pesquisadores evidenciaram que o efluente tratado apresentou compostos farmacêuticos em concentrações residuais na ordem de ng.L^{-1} , sendo que as maiores concentrações encontradas foram para ácido salicílico, paracetamol e cafeína.

Jones *et al.* (2007) avaliaram a remoção de cinco compostos farmacêuticos utilizando um sistema de tratamento por lodo ativado no sul da Inglaterra. Todas as amostras de esgoto apresentaram concentrações na faixa de 2 a 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de anti-inflamatórios (ácido mefenâmico e ibuprofeno), um analgésico (paracetamol) e um bronco dilatador (salbutamol). Os pesquisadores observaram que o efluente tratado apresentava concentrações residuais na ordem de ng.L^{-1} .

Verlicchi *et al.* (2012) conduziram estudos no norte de Itália, determinando a presença de setenta e três compostos farmacêuticos no efluente de dois hospitais, no afluente e efluente de uma estação de tratamento de esgoto doméstico. Para um dos

hospitais foram determinadas as concentrações no período do verão e do inverno. Os pesquisadores encontraram as maiores concentrações para antibióticos, analgésicos/ anti-inflamatórios e reguladores de lipídios. As concentrações dos compostos farmacêuticos estudados estão no intervalo de 0,01 a 37 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Além disso, concluíram que as características do efluente hospitalar são influenciadas pela estrutura do hospital e pela estação do ano. Este estudo concluiu que nove componentes, dos setenta e três estudados, apresentam elevado risco ao meio ambiente nas concentrações detectadas no efluente hospitalar, enquanto que somente cinco componentes encontrados no afluente e efluente da estação de tratamento apresentaram elevada ecotoxicidade. Estes resultados confirmam que os efluentes hospitalares exigem um gerenciamento e tratamento específico a fim de evitar impactos negativos no meio ambiente.

No Brasil foi evidenciada a presença de compostos farmacêuticos em São Paulo, no Rio de Janeiro, no Ceará e no Paraná. Sodré *et al.* (2007) evidenciaram a presença de cafeína, paracetamol, AAS e hormônios na bacia do Rio Atibaia no estado de São Paulo. Os pesquisadores concluíram que nos períodos de chuva as concentrações dos compostos farmacêuticos diminuem consideravelmente, devido ao efeito da diluição. No entanto, ressaltam que o saneamento básico da região metropolitana de Campinas apresenta um baixo índice de tratamento de esgoto, resultando no descarte do esgoto bruto nas águas da bacia. No Rio de Janeiro, em 1997, foram detectados anti-inflamatórios (diclofenaco e naproxeno) e alguns metabólicos de reguladores de lipídios no esgoto, em efluentes de ETEs e em águas de rios (Stumpf *et al.*, 1999). Estudos desenvolvidos no Ceará detectaram a presença de hormônios estrogênicos no afluente e efluente do sistema de tratamento biológico de águas residuais (Pessoa *et al.*, 2014). E estudos realizados no Paraná evidenciaram hormônios femininos na Bacia do Alto Iguaçu (Machado, 2010).

A Figura 1 apresenta as concentrações de cafeína encontradas em 21 capitais estaduais e na capital federal, sendo que as barras indicam intervalo de confiança a 95% de significância calculada com base em valores de desvio padrão ($n > 2$) ou desvio médio ($n = 2$) (Canela *et al.*, 2014).

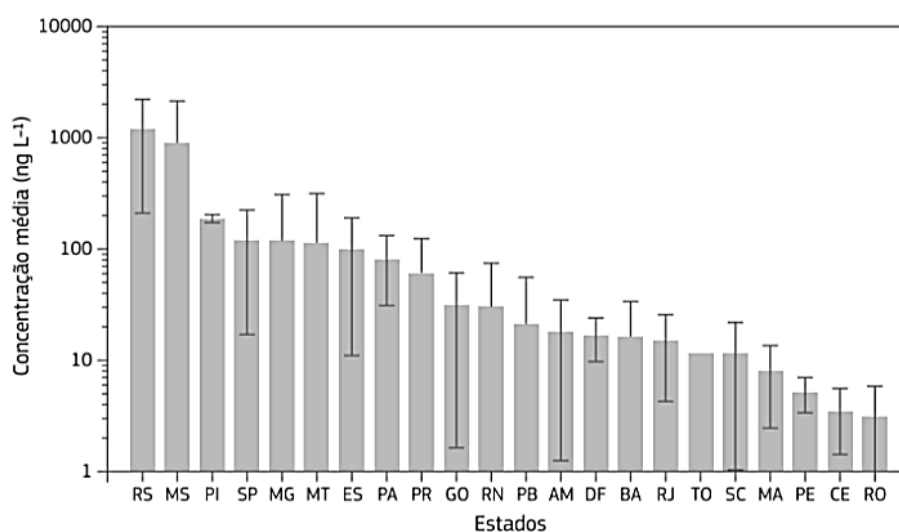


Figura 1: Concentração média de cafeína determinada em 21 capitais estaduais e na capital federal

Segundo o INCTAA, Porto Alegre demonstrou ter a concentração média de cafeína mais elevada entre todas as capitais brasileiras. As amostras coletadas de água para consumo apresentaram uma média de 2257 ng.L^{-1} , sendo que as concentrações mínimas e máximas encontradas foram de 1342 e 2769 ng.L^{-1} , respectivamente. As amostras de água foram coletadas em duas campanhas amostrais, nos períodos de julho e setembro de 2011 e 2012. Sendo os pontos de coleta nos bairros: Partenon, Protásio Alves e Bela Vista.

Os dados sobre os riscos ambientais associados a estes compostos são escassos na literatura. Segundo Carvalho *et al.* (2006) a cafeína é considerada um estimulante em baixas doses. Contudo o consumo excessivo de cafeína causa ansiedade, agitação, dificuldades de conciliar o sono, diarreia, tensão muscular e palpitações cardíacas em seres humanos. Sendo a dose letal de 150 a 200 mg de cafeína por kg de massa corpórea. Dorne et al., (2007) analisaram a toxicidade de vários compostos farmacêuticos em organismos aquáticos e animais. O diazepam (antiepilético) foi classificado como altamente tóxico para os organismos aquáticos, apresentando toxicidade aguda em concentrações abaixo de 100 mg.L^{-1} . O diclofenaco apresenta elevada toxicidade para algas e invertebrados em concentrações inferiores a 100 mg.L^{-1} . Os efeitos tóxicos do diclofenaco também foram encontrados em vertebrados terrestres, sendo responsáveis pelo declínio de populações de três espécies de abutres. A toxicidade do paracetamol é tão elevada que o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos utiliza para o controle da população da cobra arbórea marrom. O controle da população é feito com o uso de iscas de roedores contaminados com 40 mg de paracetamol.

2.2 Legislação

Segundo o CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (2011), os efluentes oriundos de serviços de saúde estarão sujeitos às mesmas exigências de efluentes de esgotos domésticos, desde que atendidas às normas sanitárias específicas vigentes. Ou seja, esse tipo de efluente pode ser lançado na rede coletora de esgotos sanitários conectada a estação de tratamento ou serem lançados diretamente no corpo receptor após tratamento especial.

A Organização Mundial de Saúde publicou um relatório afirmando que um dos principais desafios é estimar a presença de compostos farmacêuticos na água, uma vez que os dados da ocorrência são limitados para um grupo diversificado de medicamentos de uso humano e veterinário. Por isso, investigações futuras são necessárias para permitir o monitoramento destes compostos e a avaliação do risco ambiental para então serem definidos os níveis aceitáveis de medicamentos em água potável (WHO, 2012).

Apesar de atualmente as concentrações máximas de compostos farmacêuticos no meio ambiente não serem regulamentadas, a União Europeia possui a Diretiva 2013/39/UE, que dispõe sobre a qualidade da água. Esta diretiva identifica que a contaminação das águas e dos solos por resíduos farmacêuticos constitui uma preocupação ambiental emergente e define uma lista de substâncias prioritárias a serem estudadas (Jornal Oficial da União Europeia, 2013).

2.3 Cafeína como Indicador da Qualidade da Água

Indicadores adequados para componentes químicos e biológicos são necessários para identificar as fontes e monitorar a contaminação de águas residuais, subterrâneas e superficiais.

Daneshvar *et al.* (2012) avaliaram a utilização de cafeína e outros compostos farmacêuticos como indicadores de contaminação fecal em fontes de água potável. Concluíram que a razão entre as concentrações de cafeína e carbamazepina pode ser usada como indicador da proporção de esgoto bruto e água residuais despejadas em águas superficiais e que a cafeína pode ser usada como um indicador de contaminação fecal recente. Estudos evidenciaram a relação de baixos níveis de cafeína com elevadas concentrações de nitrato, indicando claramente que águas residuais domésticas são uma fonte de contaminação (Seiler *et al.*, 1999, Ferreira, 2005). Outro estudo mostra que há uma relação entre a concentração de cafeína e a concentração de amônia, fosfato e coliformes fecais (Gonçalves, 2008). Ferreira (2005) concluiu ainda que se a cafeína é detectada na água, agentes patogênicos, compostos farmacêuticos biologicamente ativos e produtos de higiene pessoal certamente estarão presentes.

Segundo Bradley *et al.* (2007) os indicadores químicos de contaminação humana devem ser facilmente detectados com os métodos disponíveis atualmente, serem removidos incompletamente nas estações de tratamento de efluentes, serem produzidos ou utilizados pelos seres humanos antes de entrarem no esgoto e comportarem-se no ambiente de forma representativa de outros contaminantes derivados de efluentes. A cafeína é um potencial indicador químico da contaminação do esgoto (domiciliar e hospitalar), pois tem origem antropogênica, tem sido detectada em águas residuais e superficiais, além de apresentar todas as características de um indicador químico.

Estudos mostram que a metodologia de extração em fase sólida aliada à técnica de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas é adequada para a determinação de cafeína em diversas matrizes. Nos estudos a técnica revelou se rápida e precisa para análises de rotina (Rybak *et al.*, 2013, Sultan, 2014, Hadad *et al.*, 2014).

A presença de cafeína no meio ambiente é influenciada principalmente pela disposição e tratamento dado ao esgoto. No entanto, também depende do tamanho, taxa de crescimento e hábitos de consumo da população.

No Brasil, os índices médios de tratamento dos esgotos gerados e coletados chegam a 39,0 e 69,4%, respectivamente. Sendo que em 2012 foram tratados 3,586 bilhões de m³ de esgoto e em 2013 este número aumentou para 3,624 bilhões de m³ de esgoto, resultando em somente 1,1% a mais de esgoto tratado. (Brasil - Ministério das Cidades, 2014). Pode-se observar que o país despeja grande parte do esgoto diretamente nos rios, lagos e mares. Segundo Verlicchi *et al.* (2010) os efluentes hospitalares são geralmente tratados como esgoto doméstico nas ETEs e estudos recentes mostram que os tratamentos convencionais não removem completamente os compostos farmacêuticos do efluente (Verlicchi *et al.*, 2010, Kosma *et al.*, 2014). Buerge *et al.* (2003) analisaram a concentração

de caféina após a centrifugação de amostras de águas residuais que sofreram o processo de sedimentação. Os autores concluíram que a cafeína não é removida significativamente durante a clarificação primária, pois o afluente e o efluente apresentaram diferenças na concentração de somente 2%. No entanto, evidenciaram também que processos de degradação microbiológica chegam a apresentar remoções maiores que 80%.

A eficiência de remoção dos compostos farmacêuticos nas ETEs depende da biodegradabilidade e das propriedades físico-químicas. Os compostos farmacêuticos são de difícil degradação, pois são desenvolvidos para serem persistentes e manterem suas propriedades químicas. Os compostos farmacêuticos apresentam elevada solubilidade em água e tendência a volatilizar, conseqüentemente não tendem a serem adsorvidos no lodo ativado (Kosma *et al.*, 2014). A eficiência de remoção de vários componentes nas ETEs foi investigada por muitos autores (Carballa *et al.*, 2004, Nakada *et al.*, 2006, Oppenheimer *et al.*, 2007, Santos *et al.*, 2007, Terzic *et al.*, 2008). Considerando todos os compostos farmacêuticos investigados, as taxas de remoção globais se encontram no intervalo de 10 a 90%. Embora alguns compostos farmacêuticos sejam degradados facilmente pelo meio ambiente, a maioria deles apresentam elevada resistência à degradação. Além disso, são continuamente introduzidos no meio ambiente através do despejo de esgoto nos recursos hídricos (Jones *et al.*, 2007).

A cafeína pode ser considerada representante de algumas classes de compostos farmacêuticos por ser utilizada na composição de medicamentos e por ser encontrada juntamente com outros compostos farmacêuticos em afluentes e efluentes hospitalares. Os estudos indicam a presença da cafeína associada a uma série de medicamentos, como ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco, gemfibrozil, bezafibrato, ácido clofíbrico, trimetoprima, sulfametoxazol, carbamazepina, triclosan e sinvastatina (Oliveira *et al.*, 2015, Kosma *et al.*, 2014).

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) é um estimulante psicoativo alcaloide de origem vegetal, presente em mais de 60 espécies de plantas (como guaraná, café, cacau e folhas de chá verde, chá preto, cola e erva-mate). Contudo a maior importância deste estimulante está na produção de medicamentos: reforçando o efeito de analgésicos utilizados no tratamento de tosse, febre e dores de cabeça; utilizado na produção de diuréticos e estimulantes cardíaco, cerebral e respiratório. Considerando também a ingestão de bebidas e comidas que apresentam cafeína na sua composição, provavelmente esta é a droga mais consumida mundialmente (Buerge *et al.*, 2003). Estudos mostram que a cafeína consumida é metabolizada pelo corpo humano e excretada, principalmente pela urina, como misturas complexas do composto principal e dos seus metabólitos (Garattini, 1992, Derby, 1994). A cafeína é transformada no fígado humano em mais de 20 metabólitos, majoritariamente em dimetilxantinas (paraxantina, teobromina, teofilina), ácidos úricos dimetílicos e monometílicos e derivada uracila. Uma pequena parte da cafeína consumida é excretada sem ser metabolizada, em torno de 0,5% a 10% (Buerge *et al.*, 2003).

2.4 Métodos para remoção de compostos farmacêuticos da água

Controlar as fontes de emissão é uma medida efetiva para prevenção da contaminação do meio ambiente. Apesar da restrição de uso de alguns componentes, a utilização de medicamentos é inevitável. Outra alternativa utilizada é a diluição de esgotos hospitalares em esgotos domiciliares, para então serem tratados nas ETEs. Considerando que muitos componentes farmacêuticos são resistentes a sistemas de tratamento convencionais, é indispensável o uso de tratamentos alternativos para o polimento dos efluentes nas ETES. Os principais tratamentos utilizados para remoção de fármacos são: métodos físico-químicos e biológicos, tecnologia de reatores com membranas, processos oxidativos avançados e tecnologias híbridas (Tambosi, 2008, Verlicchi *et al.*, 2010, Gadipelly *et al.*, 2014).

Verlicchi *et al.* (2010) cita dois métodos físico-químicos: floculação/sedimentação e adsorção. Processos de floculação e sedimentação são comuns em estações de tratamento, pois são métodos baratos. Contudo, devido à elevada solubilidade dos compostos farmacêuticos, os processos primários de clarificação não apresentam valores significativos na eficiência de remoção (Buerge *et al.*, 2003, Ferreira, 2005, Lee *et al.*, 2015).

Os tratamentos biológicos englobam sistemas de tratamento aeróbicos e anaeróbicos. O sistema convencional de tratamento com lodo ativado é um método aeróbio de baixo custo e muito utilizado nas ETEs. Como citado anteriormente processos com lodo ativado apresentam baixa eficiência de remoção para a maioria dos fármacos, como diclofenaco, sulfametoxazol e carbamazepina (Gadipelly *et al.*, 2014). Além de necessitarem de um grande espaço físico e um elevado tempo de retenção (maiores que 15 dias) (Verlicchi *et al.*, 2010).

Os processos oxidativos avançados (POA) são baseados na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que tem alto poder oxidante e podem promover a degradação de vários compostos orgânicos de maneira rápida e não seletiva. Um resultado comum para estes processos é o aumento da razão DBO_5/DQO e melhoria na biodegradabilidade de substâncias persistentes como antibióticos, hormônios, contrastes para raios-X, carbamazepina e alguns medicamentos ácidos (Verlicchi *et al.*, 2010). Entre os POAs, os mais eficientes na remoção de compostos farmacêuticos são os que utilizam ozônio ou reagente Fenton como agente oxidante (Tambosi, 2008). Alguns compostos farmacêuticos são extremamente reativos em relação a moléculas de ozônio, entre eles estão alguns antibióticos (trimetoprima, sulfametoxazol, claritromicina, eritromicina e roxitromicina), anti-epiléptico (carbamazepina), anti-inflamatórios (diclofenaco) e um hormônio (estrógeno 17β -estradiol). No entanto, outros medicamentos foram reportados como relativamente resistente a ozonização: diazepam (antidepressivo) e ibuprofeno (analgésicos) (Verlicchi *et al.*, 2010).

Processos combinados de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ têm sido estudados para a degradação de compostos farmacêuticos, sendo obtidas taxas de oxidação de 90% para o paracetamol e diclofenaco (Tambosi, 2008). O processo de Fenton baseia-se na geração de radicais hidroxilas a partir da decomposição de H_2O_2 catalisada por íons ferrosos (Fe^{+2}), em

condições ácidas. O processo de Foto-Fenton combina a aplicação de radiação UV a uma reação de Fenton e tem mostrado maior eficiência na degradação de compostos farmacêuticos. Há poucos trabalhos referentes à utilização destes processos para o tratamento de esgotos visando à remoção de fármacos. Um dos trabalhos mostrou que a degradação de metronidazol utilizando reações de Foto-Fenton aumentou 20% em relação a reações de Fenton (Tambosi, 2008).

Em geral, compostos farmacêuticos tem peso molecular maior que 250 g.mol^{-1} , possibilitando que o componente seja removido efetivamente utilizando membranas, se a corrente a ser purificada estiver somente um componente em solução aquosa. De fato, um grande benefício econômico pode ser obtido utilizando osmose reversa ou nanofiltração. Nanofiltração tem demonstrado ser uma alternativa promissora na remoção de fármacos, sendo reportados na literatura eficiências de remoção maiores que 90% (Verlicchi *et al.*, 2010, Gadipelly *et al.*, 2014). A técnica vem sendo utilizada em tratamentos de efluentes municipais e industriais no mundo inteiro e tem potencial para a remoção de fármacos dos efluentes. Estudos evidenciam que o processo de osmose reversa retém componentes em um grau menor do que o esperado com base em seu tamanho molecular (Oulton *et al.*, 2010). Estudos mostram que muitos componentes farmacêuticos apresentam eficiências de remoção maiores que 90%, porém baixas eficiências de remoção foram encontradas para diclofenaco (55,2 – 60%) (Verlicchi *et al.*, 2010). Entretanto os processos que utilizam membranas apresentam uma importante desvantagem: a colmatação da membrana. A colmatação é o processo que compreende a adsorção das moléculas de soluto na superfície, obstruindo os poros da membrana. A colmatação é geralmente irreversível (Tambosi, 2008).

Os processos citados não tem mostrado uma remoção completa para alguns componentes farmacêuticos. Além disso, alguns processos acabam degradando os compostos a outros produtos tóxicos. Por isso, alguns autores estudaram o uso de sistemas de tratamento combinados (Tijani *et al.*, 2013).

Processos de sorção utilizando carvão ativado (pó ou granular) tem mostrado um grande potencial na remoção de contaminantes emergentes, principalmente para componentes apolares (Verlicchi *et al.*, 2010). A adsorção utilizando carvão ativado é adequada devido à elevada área superficial (cerca de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e a combinação entre sua estrutura porosa e propriedades químicas da superfície. Além disso, apresenta a vantagem da matéria prima ser facilmente adquirida. Segundo Nam *et al.* (2014) para substâncias hidrofóbicas (como a cafeína, alguns antibióticos e anti-inflamatórios) o uso de 5 g.L^{-1} de carvão ativado permitiu remoções na faixa de 80 a 99%. Outro estudo mostra que alguns antibióticos (trimetoprima e sulfametoxazol) apresentam eficiência de remoção na faixa de 81 a 98% (Adams *et al.*, 2002). Outro estudo examinou 66 compostos farmacêuticos e produtos para higiene pessoal e somente 9 componentes apresentaram eficiências de remoção menores que 50% (Snyder *et al.*, 2006).

Grupos de pesquisas estudaram a adsorção de sistemas multicomponentes de compostos farmacêuticos. Sotelo *et al.* (2014) estudou a adsorção de soluções aquosas de

caféina e diclofenaco. É evidenciado que quando utilizados sistemas multicomponentes as capacidades de adsorção são reduzidas em torno de 30%. A presença de outros sorbatos em solução alteram as interações entre sorbato e sorvente, pois propicia a competição entre as moléculas. O principal efeito competitivo está associado aos tamanhos moleculares semelhantes para ambos os compostos, ocasionando a competição direta pelos mesmos sítios ativos.

O número de trabalhos que estudam a adsorção de carvão ativado em grande escala para a remoção de compostos farmacêuticos é pequeno. Um destes trabalhos avaliou a remoção de 26 compostos farmacêuticos e hormônios em uma planta piloto operando com carvão ativado em pó. Os autores avaliaram o desempenho global do processo em função da configuração da ETE, dos parâmetros de operação, e das propriedades físico-químicas dos componentes. Dos componentes estudados, nove tiveram eficiência de remoção maior que 80%, nove tiveram entre 60 e 80% e somente seis componentes obtiveram valores menores que 60%. Esta planta piloto funcionou durante o ano de 2014 e outro carvão ativado foi testado. Os autores estão avaliando também a regeneração deste carvão ativado, a fim de assegurar uma redução de custos e maior sustentabilidade do processo (Mailler *et al.*, 2015).

2.5 Sorção

A técnica de sorção tornou-se uma operação de uso crescente pela indústria, pois apresenta grande importância na proteção do ambiente uma vez que permite remover poluentes de corrente gasosas e líquidas com elevada eficiência.

Sorção é o termo genérico que envolve tanto os fenômenos de adsorção quanto os de absorção. A adsorção consiste no processo de concentração de um soluto em uma superfície ou interface já a absorção é o processo que ocorre pela interpenetração de um soluto em outra fase (Perry *et al.*, 2007).

A sorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes (sorbato) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (sorvente) e pode ser química ou física. Na sorção física é possível formar camadas moleculares sobrepostas e na sorção química forma-se uma única camada.

Na sorção em sólidos sorventes, a separação dos componentes acontece porque as diferenças de peso molecular, forma ou polaridade fazem algumas moléculas serem mantidas na superfície do sólido ou porque os poros são muito pequenos para admitir as moléculas maiores (McCabe *et al.*, 2005). Devido a estas interações a sorção é influenciada por uma série de fatores, os quais relacionam diretamente a eficiência do processo. Estes fatores são:

Características do sólido sorvente:

a) Área superficial: Sólidos com elevadas áreas superficiais apresentam maiores índices de adsorção, pois possuem maior área disponível para as reações entre os sítios superficiais ativos e as moléculas da solução.

b) Estrutura dos poros: O tamanho/diâmetro dos poros é importante pois somente serão sorvidas moléculas com diâmetro menor do que o diâmetro dos poros.

c) Tamanho das partículas e distribuição granulométrica: O tamanho das partículas está relacionado com a área superficial. Quanto menores as partículas maior a área superficial. A faixa de distribuição granulométrica deve ser determinada, considerando os fatores técnicos e econômicos.

Características do sorbato:

a) Solubilidade: Determina as interações hidrofóbicas ocasionadas pela diferença de polaridade entre a água e o sorbato.

b) Massa molar: Está relacionada com o tamanho/diâmetro da molécula e conseqüentemente a sorção é limitada pela relação entre o tamanho dos poros do sorvente e do tamanho da molécula a ser sorvida.

Características químicas da solução:

A sorção é influenciada pela carga superficial do sorvente e pelo grau de ionização do soluto. Estes fatores controlam as interações eletrostáticas entre sorvente-sorbato e soluto-soluto e são influenciados pelo pH da solução (Haro, 2013).

2.5.1 Sólidos sorventes

A sorção é um fenômeno relacionado com as características do sólido sorvente, sendo utilizados materiais com grande área superficial por unidade de massa. Os sólidos sorventes podem ser de origem natural ou sintética e em geral são amorfos e com estrutura porosa e pouco regular. Dentre os sólidos sorventes convencionais mais utilizados estão: carvão ativado, alumina ativada, sílica gel e zeólitas. Além dos sólidos sorventes convencionais o estudo e a utilização de sólidos sorventes alternativos, provenientes de resíduos e rejeitos industriais, se tornam cada vez mais frequentes.

Entre os adsorventes comerciais, o carvão ativado é o mais utilizado. A adsorção de compostos farmacêuticos utilizando cartão ativado foi estudada por vários autores, que evidenciaram remoções em uma faixa bastante ampla destes compostos em soluções aquosas (Adams *et al.*, 2002, Piel *et al.*, 2013, Nam *et al.*, 2014). O carvão ativado pode ser aplicado no tratamento de efluentes da indústria têxtil, indústria de couros e de aterros sanitários, bem como em tratamento terciário combinado com outros tratamentos avançados de efluentes de ETEs (Tambosi, 2008).

O processo de adsorção pode utilizar carvão ativado em pó ou granular. Com as finas partículas do pó a sorção é muito mais rápida. Entretanto, processos contínuos que utilizam carvão ativado em pó apresentam certas desvantagens, como: o empacotamento do leito e baixas vazões de operação. A vazão de operação é limitada pela velocidade máxima do escoamento sem que as partículas sejam transportadas. O preço do carvão ativado em pó é metade do preço do carvão ativado granular, porém o preço do carvão é uma pequena parte do custo operacional. Em plantas industriais o custo do carvão ativado pode ser reduzido

utilizando regeneração. Assim, a regeneração é fundamental na escolha do sorvente, uma vez que impacta na viabilidade econômica do processo (McCabe *et al.*, 2005).

2.5.2 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção relacionam o equilíbrio entre a concentração da fase fluida e a concentração das partículas adsorventes em determinada temperatura. As isotermas permitem avaliar o quanto a sorção é favorável (McCabe *et al.*, 2005). As isotermas de sorção indicam: como a adsorvente adsorverá o soluto e se a purificação pode ser obtida; uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e a reversibilidade da sorção (Tambosi, 2008). O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Na Figura 2 estão apresentados os tipos de isotermas (Fernandes, 2007).

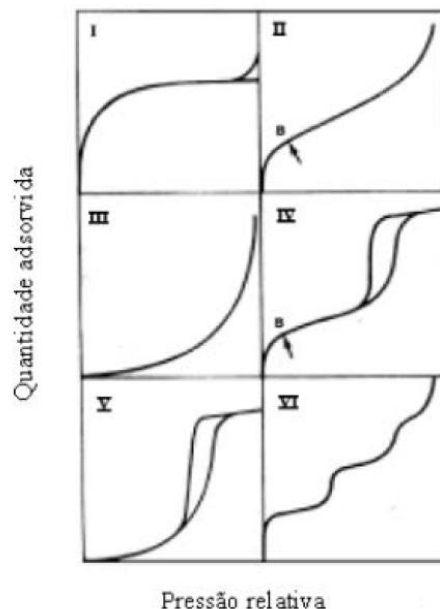


Figura 2: Tipos de Isotermas. Adaptado de Fernandes (2007)

Isotermas do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas de tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. Já as isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas de adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção de um gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme (Fernandes, 2007).

Cada modelo de isoterma considera premissas diferentes para sua elaboração. Neste estudo foram utilizadas as isotermas de Langmuir e de Freundlich

2.5.2.1 Isotermas de Langmuir

As isotermas de Langmuir é um dos modelos teóricos mais simples, sendo desenvolvido para representar a sorção química em diferentes sítios. Para modelar o comportamento de uma sorção fisicamente plausível Langmuir considerou três suposições: a adsorção ocorre em monocamadas; todos os sítios ativos são equivalentes e a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um sítio ativo é independente dos sítios vizinhos. A primeira hipótese considera que o número de sítios por unidade de massa do adsorvente é fixo. A adsorção pode ocorrer até uma condição de equilíbrio quando todos os sítios são ocupados, que corresponde à condição de formação completa da camada monomolecular de cobertura da superfície pelas espécies adsorvidas. As duas últimas hipóteses são equivalentes a considerar o mesmo calor de sorção para todos os centros ativos da superfície (Atkins *et al.*, 2014).

A quantidade do composto sorvida no equilíbrio é calculada pela Equação 1.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad \text{Equação 1}$$

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

A isoterma de Langmuir em muitos aspectos apresenta limitações, e isso se deve entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície. No entanto, em muitos sistemas a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais (Zanella, 2012).

2.5.2.2 Isotermas de Freundlich

A expressão empírica proposta por Freundlich partiu da necessidade de ajustar dados experimentais que não obedeciam à expressão proposta por Langmuir. A equação de Freundlich sugere que a energia decresce logaritmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto. O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente ao se considerar que o decréscimo no calor de sorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto é devido à heterogeneidade da superfície (Fernandes, 2007). O modelo das isotermas de Freundlich é a primeira descrição conhecida da relação não ideal e da adsorção reversível, não se restringindo à formação de monocamada (Haro, 2013).

A quantidade do soluto sorvida no equilíbrio é calculada pela Equação 2.

$$q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: q_e é a quantidade sorvida no equilíbrio expressa em mg.g^{-1} , K_f é a capacidade de sorção expressa em $(\text{mg.g}^{-1})/(\text{L.mg}^{-1})$ e C_e é a concentração do íon em equilíbrio expressa em mg.L^{-1} . K_f e $1/n$ são parâmetros empíricos de Freundlich. O expoente $1/n$ fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de $1/n$ no intervalo $0,1 < 1/n < 1$ representam condições de sorção favorável. Quanto mais próximo de um for o valor de $1/n$, mais favorável é o processo de sorção (McCabe *et al.*, 2005).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo é destinado à apresentação da metodologia empregada na realização deste trabalho, apresentando os materiais utilizados e expondo os procedimentos experimentais.

3.1 Especificações dos reagentes e dos sorventes utilizados

Foi utilizado como sólido sorvente o cartão ativado comercial da Dinâmica, com granulométrica entre 1,68 e 2,00 mm. Como sorbato foi utilizado cafeína da Sigma Aldrich com pureza maior que 99%. Para o ajuste do pH das soluções foram utilizadas soluções de NaOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) quando necessário.

3.2 Especificações dos equipamentos

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram: agitador de Wagner (Marconi, modelo MA 160BP, ajustado em $28 \pm 2 \text{ rpm}$); balança analítica (OHAUS, modelo Adventurer); medidor de pH (OHAUS, modelo Startec 3100,); bomba de vácuo (Wertheim Alfred, modelo Vacuubrand GMBH); agitador eletromagnético (marca: Fisatom, modelo: 706) e um espectrofotômetro (Thermo Scientific, modelo Genesis 10S UV-VS, operando no comprimento de onda de 273 nm).

3.3 Solução sintética de cafeína

Foram preparadas soluções estoque de cafeína na concentração de 300 mg.L^{-1} , utilizando água destilada. A partir desta, foram obtidas as soluções na faixa de concentrações de 10 - 200 mg.L^{-1} para a realização dos ensaios.

3.4 Ensaios de sorção

Os ensaios de sorção foram realizados em frascos Schott de vidro de 250 mL com 100 mL de solução de cafeína (20 mg.L^{-1}). Em cada ensaio, o carvão ativado foi introduzido na solução e os parâmetros de interesse foram estudados (pH, concentração de sólido sorvente, tempo de residência). Todos os experimentos foram realizados em duplicada. A determinação da concentração residual das soluções de cafeína foi realizada com medidas de absorbância em triplicatas.

3.4.1 Determinação do pH

Para estabelecer o pH ótimo no processo de sorção para a remoção de cafeína foram preparadas amostras para a realização de ensaios em pH 2, 4, 6, 8 e 10. Foram adicionados 100 mL da solução de cafeína (20 mg.L^{-1}) e $5,0 \text{ g.L}^{-1}$ de sorvente. O tempo de ensaio foi definido em 30 minutos e o ajuste de pH foi realizado com soluções de NaOH e HCl, conforme a necessidade. As medidas de pH foram realizadas em pHmetro, com a solução sob agitação. Os ensaios foram realizados em Agitador de Wagner e após o tempo estabelecido as soluções foram filtradas e analisadas no espectrofotômetro.

3.4.2 Determinação do tempo de residência

Com o parâmetro ótimo de pH foram realizados ensaios para determinar o tempo de residência para a remoção de cafeína no processo de sorção. Os ensaios foram realizados com 100 mL de solução de cafeína (20 mg.L^{-1}), $5,0 \text{ g.L}^{-1}$ de sorvente e pH 6. Os frascos foram agitados durante 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 90 minutos. Os ensaios foram realizados em Agitador de Wagner e após o tempo estabelecido as soluções foram filtradas e analisadas no espectrofotômetro.

3.4.3 Determinação da concentração de sólido sorvente

Com o pH e tempo de residência otimizados foram realizados teste de concentração de sólido sorvente. Para a realização deste estudo foram utilizadas diferentes concentrações de sólido sorvente (1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25 g.L^{-1}) em 100 mL de solução de cafeína (20 mg.L^{-1}) e pH 6. Os ensaios foram realizados com tempo de residência de 50 minutos, o ajuste de pH foi realizado com soluções de NaOH e HCl. As medidas de pH foram realizadas com um medidor de pH, sendo que a solução estava sob agitação. Os ensaios foram realizados em Agitador de Wagner e após o tempo estabelecido as soluções foram filtradas e analisadas no espectrofotômetro.

3.4.4 Isotermas de equilíbrio de sorção

Para as melhores condições experimentais obtidas foram construídas as isotermas de sorção através de realização de ensaios de sorção com variação da concentração da solução de cafeína (10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 125 e 200 mg.L^{-1}). A Equação 3 representa o balanço de massa do sorbato e é utilizada para determinar a concentração de soluto sorvido na fase sorvente. Sendo q_e a quantidade de soluto sorvido na fase sólida expressa em mg.g^{-1} , C_i a concentração de sorbato inicial expressa em mg.L^{-1} , C_e a concentração de equilíbrio ou final do sorbato expressa em mg.L^{-1} , V o volume da solução e M_s a massa de sorvente expressa em g.

$$q_{e,exp} = \frac{(C_i - C_e) \times V}{M_s} \quad \text{Equação 3}$$

Os dados experimentais da concentração da cafeína sorvida na fase sólida sorvente (q_e) em função da concentração de equilíbrio na fase fluida (C_e) foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Os valores dos parâmetros e do coeficiente de determinação (R^2) para as isotermas de sorção foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados para regressão linear. Para isso, foi utilizado o suplemento Solver da planilha eletrônica da Microsoft® - “Microsoft Office Excel 2007”®.

O coeficiente de determinação foi calculado pela Equação 4

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(q_{e,cal} - q_{e,exp})^2}{\sum(q_{e,exp} - \overline{q_{e,exp}})^2} \quad \text{Equação 4}$$

Onde: $q_{e,cal}$ é a quantidade sorvida no equilíbrio obtido com o modelo matemático, $q_{e,exp}$ é a quantidade sorvida no equilíbrio obtida com dados experimentais e $\overline{q_{e,exp}}$ é a quantidade média sorvida no equilíbrio obtida com dados experimentais; sendo expressos em $mg.g^{-1}$.

O desvio padrão foi estimado utilizando a Equação 5.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(q_{e,cal} - q_{e,exp})^2}{N}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde: s é o desvio padrão, $q_{e,cal}$ é a quantidade sorvida no equilíbrio obtido com o modelo matemático expressa em $mg.g^{-1}$, $q_{e,exp}$ é a quantidade sorvida no equilíbrio obtida com dados experimentais expressos em $mg.g^{-1}$, N é o número de pontos experimentais.

3.5 Determinação da concentração de cafeína

As amostras foram analisadas no espectrofotômetro UV utilizando cubetas de quartzo, no comprimento de onda de 273 nm (Trovó *et al.*, 2013). A remoção da cafeína foi analisada através da diferença entre a concentração da solução inicial e a concentração da solução final, tratada com o sólido sorvente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, são apresentados os resultados obtidos com os experimentos deste trabalho. Primeiramente são mostrados os resultados para as condições ótimas de pH, concentração de sorvente e de tempo de retenção. Após são mostrados os ensaios para obtenção da isoterma de sorção.

4.1 Determinação da concentração de cafeína

Com os dados experimentais foi obtida curva de calibração apresentada na Figura 3. A equação obtida para a regressão linear foi $A = 0,0494 \times C$. Onde: A é a absorbância e C a concentração de cafeína em solução aquosa.

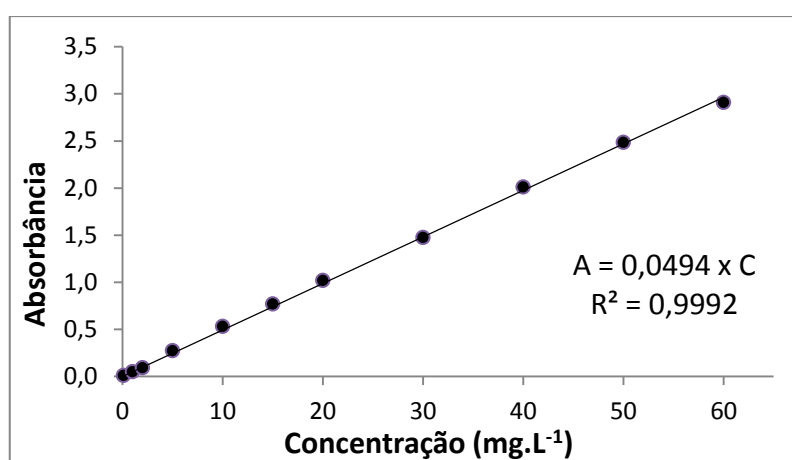


Figura 3: Curva de Calibração; Comprimento de onda: 273 nm;

Pode-se observar que a relação entre a absorvância e a concentração de cafeína foi linear na faixa de 0 a 60 mg.L⁻¹. A reta foi obtida com base na Lei de Lambert-Beer, que estabelece uma relação entre a absorbância da solução a sua concentração. Normalmente verificam-se desvios à lei para concentrações mais elevadas. No entanto, para a faixa de concentração de cafeína estudada, foi obtida uma relação linear para valores de absorbância maiores do que 1.

4.2 Determinação das condições experimentais de sorção

Os ensaios de sorção foram realizados com o objetivo de determinar as condições experimentais escolhidas para o processo de sorção de cafeína em carvão ativado. Foram avaliadas a influência do pH da solução, da concentração do sólido sorvente e o tempo de residência.

4.2.1 Determinação do pH da solução

O efeito do pH da solução de cafeína na sorção é mostrado na Figura 4.

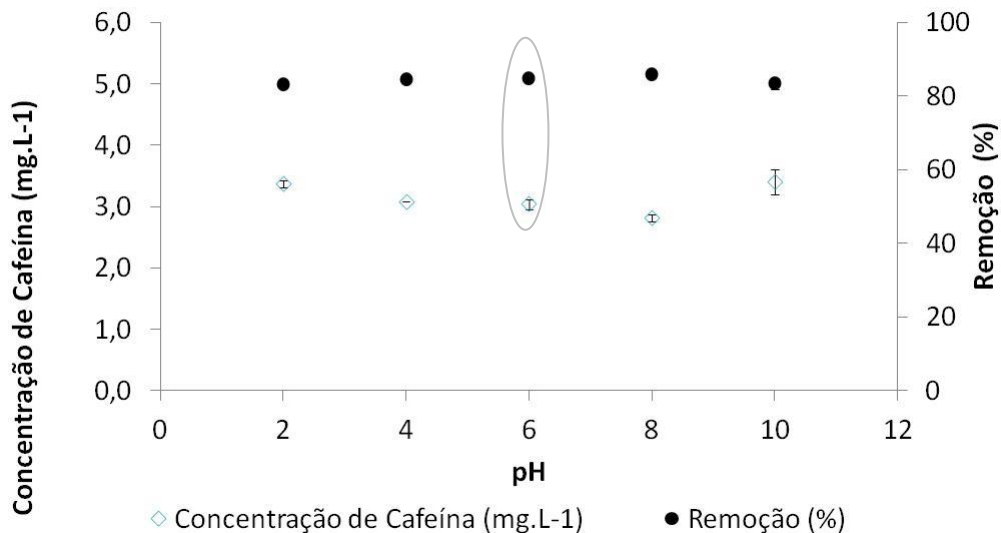


Figura 4: Determinação do pH ótimo da Solução de Cafeína; Tempo de residência: 30 minutos; Concentração da solução de cafeína: 20 mg.L⁻¹; Concentração de sólido sorvente: 5 g.L⁻¹;

Analisando o Figura 4, pode-se observar um patamar na remoção na faixa de pH de 2 a 8. Neste patamar os valores de remoção variaram entre 83,17 e 85,93% e os valores da concentração residual de cafeína variaram entre 3,37 e 2,81 mg.L⁻¹. Contudo, para o pH 10, a remoção de cafeína foi menor (82,32%) e a concentração residual foi maior (3,40 mg.L⁻¹). O patamar observado neste gráfico indica que o processo de adsorção da cafeína em carvão ativado pode ser conduzido na faixa de pH de 2 a 8, sem variações significativas na eficiência de remoção. Considerando que o pH da solução com carvão ativado apresenta pH levemente inferior a 6 e com base nos resultados deste teste foi escolhido o pH de 6 para continuar os estudos, apresentando remoção de 84,79%.

Os resultados obtidos podem ser explicados de acordo com a constante de dissociação ácida. As constantes de dissociação ácida de micropoluentes variam de acordo com a estrutura molecular. Compostos químicos são convertidos em seus cátions e ânions dependendo de seu pKa e do pH da solução (Nam *et al.*, 2014). De acordo com a constante de dissociação da cafeína (pKa=8,3), pode-se concluir que a adsorção, para valores de pH menores que 8, acontece principalmente na forma neutra da molécula (Junior *et al.*, 2014). Este dado é importante uma vez que valores típicos de pH para efluentes de estações de esgoto podem variar conforme a origem do efluente. Segundo Verlicchi *et al.* (2010) estações de tratamento de água residuais urbanas e hospitalares têm valores médios de pH entre 7,5 e 8,0, respectivamente.

4.2.2 Determinação do tempo de residência

O efeito do tempo de sorção na remoção e concentração residual da cafeína são mostrados na Figura 5.

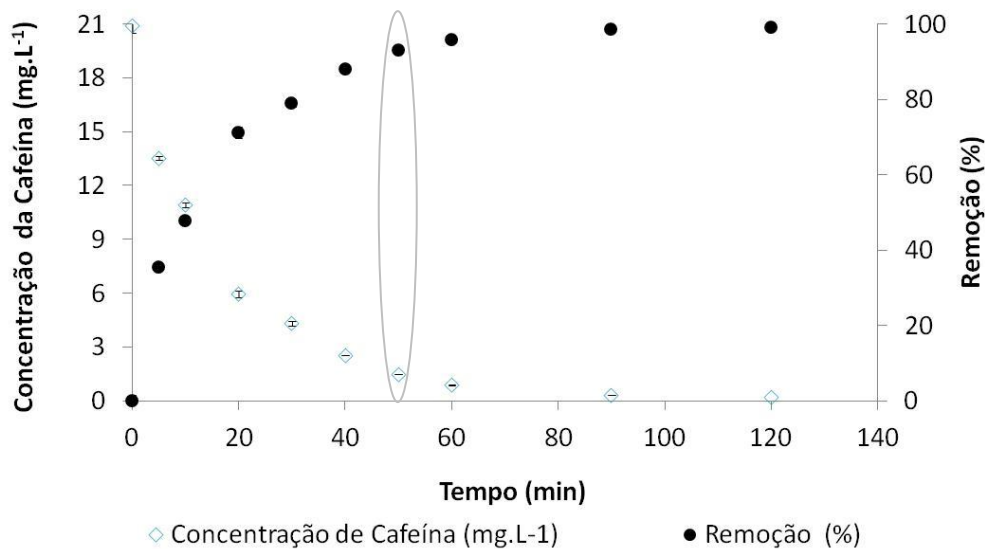


Figura 5: Ensaio para a determinação do tempo de residência; pH: 6; Concentração de sólido sorvente 5 g.L⁻¹; Concentração da solução de cafeína: 20 mg.L⁻¹;

Pode-se observar que a cinética de reação é mais rápida para tempos inferiores a 50 minutos, após este tempo a remoção cresce lentamente. Deste modo, para um tempo de residência elevado (120 minutos) a remoção é de 99%. Considerando os tempos de 50 e 120 minutos, obteve um aumento de somente 6% na remoção de cafeína. Sabe-se que elevados tempos de residência impactam em equipamentos maiores, resultando em áreas maiores para a instalação da planta de tratamento. Por isso, foi escolhido um tempo de residência menor e foram realizados estudos para avaliar a concentração do sólido sorvente. A concentração residual média dos dois ensaios, para o tempo de 50 minutos foi de 1,48 mg.L⁻¹. Assim, o tempo de sorção escolhido para continuar os estudos foi de 50 minutos.

4.2.3 Determinação da concentração de sólido sorvente

O efeito da concentração de sorvente na concentração final de cafeína em solução é apresentado na Figura 6.

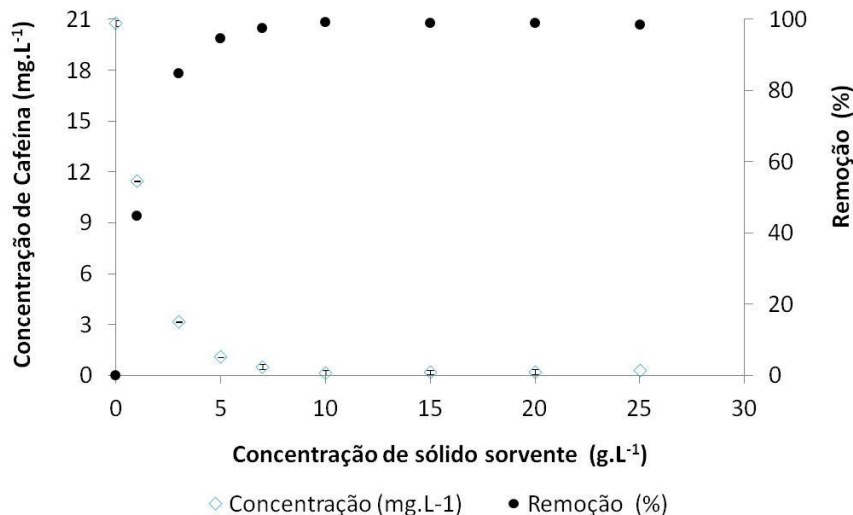


Figura 6: Ensaios para a determinação da concentração de sólido sorvente; Concentração de solução de cafeína: 20mg.L⁻¹; pH 6; Tempo de retenção: 50 minutos.

Na Figura 6 é possível observar que a concentração residual da cafeína diminui gradualmente até a concentração de 10 g.L⁻¹ de sorvente. A maior remoção foi atingida em 10 g.L⁻¹, nesta concentração a remoção foi de 99,2% e a solução apresentou uma concentração residual média de 0,17 mg.L⁻¹.

Os resultados obtidos neste ensaio podem ser explicados com o aumento da área de adsorção. Segundo Nam *et al.* (2014) elevadas concentrações de sorvente possibilitam um aumento da área superficial de adsorção. Logo há um acréscimo do número de sítio ativos, resultando no aumento das chances de uma molécula do soluto ficar adsorvida no sorvente. O patamar obtido na faixa de 10 a 25 g.L⁻¹ de concentrações de sólidos sorvente é explicado pelas interações entre soluto-soluto que, em baixas concentrações de soluto, são mais fortes que as interações soluto-sorvente.

4.3. Determinação das isotermas de sorção

As isotermas de sorção representam a relação de equilíbrio existente entre o soluto na solução e o sorbato retido no sorvente, em uma determinada temperatura. O estudo das isotermas de sorção permite a avaliação quantitativa das interações entre os íons da solução e o sólido sorvente. A análise qualitativa do processo de sorção é feita pelo ajuste dos dados experimentais a modelos matemáticos. Na Figura 7 é apresentada a curva de q_e versus C_e obtida experimentalmente para a sorção de cafeína em solução aquosa, bem como os modelos para as isotermas de Freundlich e Langmuir.

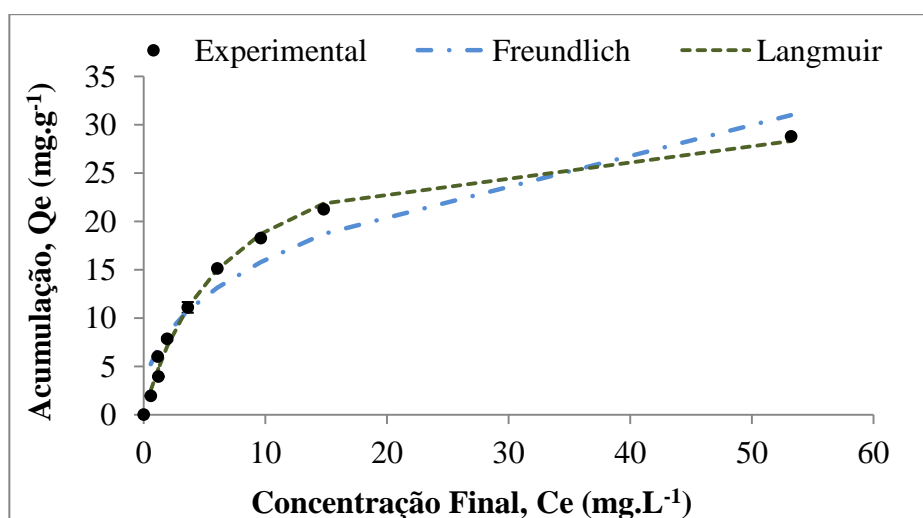


Figura 7: Comparação entre os valores preditos pelos modelos matemáticos e os dados experimentais.

Na Figura 7 pode-se perceber que a isoterma obtida apresenta uma curvatura côncava em relação ao eixo da concentração de equilíbrio. Segundo McCabe *et al.* (2005) isotermas com esse formato indicam que a sorção é favorável.

Para prever o quanto a sorção de cafeína em solução aquosa em carvão ativado foi favorável considerou-se a forma da isoterma, os parâmetros estatísticos e os valores das constantes para cada modelo. Os parâmetros fornecidos pelos modelos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros das isotermas, Temperatura 25°C.

| Langmuir | Freundlich |
|---------------------------|----------------|
| $q_{m\acute{a}x} = 31,94$ | $K_f = 6,47$ |
| $K_L = 0,1464$ | $n = 2,54$ |
| $R^2 = 0,9886$ | $R^2 = 0,8994$ |
| $s = 0,7045$ | $s = 2,1680$ |

Para a isoterma de Freundlich, os valores obtidos para K_f e n foram de 6,47 (mg.g⁻¹)/(L.mg⁻¹) e 2,54; respectivamente. O inverso do parâmetro n no intervalo entre 0,1 e 1 representa que a sorção é favorável, sendo que quanto mais próximo de 1 foi o valor, mais favorável é a sorção. O valor obtido neste trabalho para o inverso de n foi de 0,394. Os valores encontrados para outros tipos de carvão ativado, oriundos de casca de coco, coco babaçu e coco dendê, foram menores (entre 0,172 e 0,224) que os resultados encontrados neste trabalho (Junior *et al.*, 2014).

A isoterma de Langmuir apresentou maior coeficiente de determinação e menor desvio padrão se comparado com a isoterma de Freundlich, indicando que, a sorção acontece em monocamada. Para a isoterma de Langmuir, os valores obtidos para K_L e $q_{m\acute{a}x}$ foram 0,1464 (L.mg⁻¹) e 31,94 (mg.g⁻¹).

O coeficiente de determinação para a isoterma de Langmuir e para a isoterma de Freundlich foram 0,9886 e 0,8994, respectivamente. O coeficiente de determinação obtido para a isoterma de Langmuir foi próximo de 1. O valor obtido para o desvio padrão da isoterma de Langmuir foi de 0,7045. Com os parâmetros obtidos e observando o gráfico das isotermas, pode-se afirmar que o melhor ajuste aos dados experimentais foi obtido pelo modelo de Langmuir.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo estudar a adsorção de cafeína em carvão ativado, visando o tratamento de efluente hospitalar.

O processo de adsorção utilizando carvão ativado demonstrou ser um método de baixo custo e eficiente para a remoção de diversas classes de compostos farmacêuticos. Apesar de alguns componentes apresentaram menores eficiências de remoção, o método mostrou fortes indícios de ser adequado para o polimento de efluentes hospitalares.

De acordo com os dados obtidos com os testes de sorção, o pH escolhido para a sorção de cafeína foi de pH 6. O tempo de residência e a concentração do sorvente mais adequadas foram de 50 minutos e 10 g.L^{-1} de sorvente. Nestas condições a remoção média obtida foi de 99,2%.

O melhor ajuste das isotermas foi obtido pelo modelo de Langmuir, indicando que a sorção, nas concentrações iniciais estudadas, ocorre em monocamada. O valor do coeficiente de determinação foi aproximadamente 1, indicando que a isoterma de Langmuir representa os dados experimentais.

O desenvolvimento da técnica para utilização em grande escala nas ETEs necessitam mais estudos. Pois os parâmetros obtidos com os testes em batelada são diferentes dos obtidos em processos contínuos, como colunas de leito fixo ou fluidizado.

6. SUGESTÕES

O presente estudo permite a sugerir a realização de pesquisas subsequentes, como:

- Estudo da influência de outros compostos farmacêuticos na remoção de cafeína via sorção: Conforme relatado anteriormente, soluções multicomponentes apresentam eficiências de remoção menores que soluções aquosas com um único componente. Por isso, este estudo é importante para avaliar o impacto de outros sorbatos na eficiência de remoção.
- Estudo do processo em fluxo contínuo: Para o dimensionamento de colunas de adsorção eficientes para a remoção de compostos farmacêuticos de efluentes, é necessário definir os parâmetros do processo em fluxo contínuo para a melhor remoção destes compostos.
- Avaliação do uso de carvão ativado para remoção de compostos farmacêuticos de efluentes reais: Após os estudos citados acima, pode-se testar em uma planta piloto a remoção de compostos farmacêuticos de efluentes reais.

7 REFERÊNCIAS

Adams, C.; Wang, Y.; Loftin, K.; Meyer, M., Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes. *Journal of Environmental Enguneering*. 2002, Vol. 128, p. 252-260.

Atkins, P. e Paula, J., *Physical Chemistry*. Oxford : Oxford, 2014. 10.

Bradley, P. M.; Barber, L. B.; Kolpin, D. W.; McMahon, P. B.; Chapellet, F. H., Biotransformation of caffeine, cotinine, and nicotine in stream sediments: implications for use as wastewater indicators. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2007, Vol. 26, p. 1116-1121.

Brasil - Ministério das Cidades. *Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos - 2013*. [www.snis.gov.br] Brasília : Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental - SNSA, 2014. Vol. 181.

Buerge, I.; Poiger, T.; Müller, M.D.; Buser, H-R., Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wasterwater Contamination od Surface Waters. *Environmental Science & Technology*. 2003, Vol. 37, p. 691-700.

Canela, M.C.; Jardim, W. F.; Sodr e, F. F.; Grassi, M. T., *Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil - Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas - INCTAA*. São Carlos : Cubo, 2014. p. 96.

Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J.; Llompert, M.; Garcia-Jares, C.; Rodrigues, I.; Gomes, M.; Ternes, T., Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*. 2004, Vol. 38, p. 2918-2926.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, *Ministério do Meio Ambiente*. [Online] 13 de Maio de 2011. [Citado em: 06 de 06 de 2015.] <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>.

Daneshvar, A.; Aboulfadl, K.; Viglino, L.; Bros us, R.; Sauv e, S.; Madoux-Humery, A.-S.; Weyhenmeyer, G.A.; Pr evost, M., Evaluation pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contaminarion in drinking water sources of the Greater Montreal region. *Chemosphere*. 2012, Vol. 88, p. 131-139.

Derby, G. 1994. *Coffee and Health*. Paris : John Libbery Eurotext, 1994.

Dorne, J. L. C.M.; Skinner, L.; Frampton, G. K.; Spurgeon, D.J.; Ragas, A. M. J., Humam and environmental risk assessment of pharmaceuticals: differences, similarities, lessons from toxicology. *Anal. Bioanal. Chem*. 2007, Vol. 387, p. 1259-1268.

Fernandes, G., *Extra o e purifica o de cafeína da casca de café*. Uberl ndia : Universidade Federal de Uberlândia, 2007.

Ferreira, A. P., Caffeine as an envoronmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems. *Cad. Saúde Pública*. 21, 2005, Vol. 6, p. 1884-1892.

Gadipelly, C.; González, A. P.; Yadav, G. D.; Ortiz, I.; Ibáñez, R.; Rathod, V. K.; Marathe, K. V., Pharmaceutical Industry Wastewater: Review of the Technologies for Water Treatment and Reuse. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014, Vol. 53, p. 11571-11592.

Garattini, S., *Caffeine, Coffee and Health*. Ney York : Raven Press, 1992.

Gonçalves, E. S., *Uso da caféina como indicador de contaminação por esgoto doméstico em águas superficiais*. Niterói : Universidade Federal Fluminense; Tese de Mestrado, 2008.

Hadad, G.M.; Salam, R.A.A; Soliman, R.M.; Mesbah, M.K., HPLC-DAD determination of seven antioxidants and caffeine in different phytopharmaceuticals. *Journal of Chromatographic Science*. 7, 2014, Vol. 52, p. 617-623.

Haro, N. K., *Remoção de bisfenol-A por adsorção - Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre : UFRGS, 2013.

Jones, O.A.H., Voulvoulis, N. e Lester, J. N., The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilising activated sludge treatment. *Environmental Pollution*. 2007, Vol. 145, p. 738-744.

Jornal Oficial da União Europeia, EUR-Lex. *Acess to European Union Law*. [Online] 7 de março de 2013. [Citado em: 02 de Junho de 2015.] <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:32013L0039>.

Junior, O. M. C.; Matos, I.; Carvalho, D. S.; Fagnani, H. M. C.; Fonseca, I. M. F. L.; Arroyo, P. A.; Silva, E. A.; Barros, A. S. D., *Effects of pH and activated carbon surface chemistry on the adsorption of caffeine from aqueous solution*. Guarujá : X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014.

Kosma, C.I., Lambropoulou, D.A. e Albanis, T. A., Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*. 2014, Vols. 466-467, p. 421-438, pp. 421-438.

Lee, S.H.; Park, C. G.; Onoda, Y.; Santou, N.; Tabata, A.; Lee, S. H.; Lee, B. D., Characteristics of pharmaceuticals removal in the sewage treatment process. *Desalination and water treatment*. 4-5, 2015, Vol. 54, p. 1080-1089.

Machado, K. S., *Determinação de hormônios sexuais femininos na Bacia do Alto Iguaçu, Região Metropolitana de Curitiba - PR*. s.l. : Universidade Federal do Paraná, 2010.

Mailler, R.; Gasperi, J.; Coquet, Y.; Deshayes, S.; Zedek, S.; Cren-Olivé, C.; Cartiser, N.; Eudes, V.; Bressy, A.; Caupos, E.; Moillon, R.; Chebbo, G.; Rocher, V., Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Research*. 2015, Vol. 72, p. 325-330.

McCabe, W. L., Smith, J.C. e Harriott, P., *Unit Operations of Chemical Engineering*. s.l. : Higher Education, 2005. Seventh Edition.

Nakada, N.; Tonishima, T.; Shinohara, H.; Takada, H.; Kiri, K., Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokio and their removal during activated sludge treatment. *Water Research*. 2006, Vol. 40, p. 3297 - 3303, pp. 3297 - 3303.

Nam, S.-W.; Choi, D. -J.; Kim, S. - K.; Her, N.; Zoh, K. - D., Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 15, 2014, Vol. 270, p. 144 -152.

Oliveira, T.S.; Murphy, M.; Mendola, N.; Wong, V.; Carlson, D.; Waring, L., Characterization of Pharmaceuticals and Personal Care products in hospital effluent and wastewater influent/effluent by direct-injection LC-MS-MS. *Science of the Total Environment*. 2015, Vols. 518-519, p. 459-478.

Oppenheimer, J.; Stephenson, R.; Burbano, A.; Liu, L., Characterizing the passage of personal care products through wastewater treatment processes. *Water Environment Research*. 2007, Vol. 79 (13), p. 2564-2577.

Oulton, R.L., Kohn, T. e Cwiertny, D. M., Pharmaceuticals and personal care products in effluent matrices: A survey of transformation and removal during wastewater treatment and implications for wastewater management. *Journal of Environmental Monitoring*. 2010, Vol. 12, p.1958-1978.

Perry, R. H. e Green , D. W., *PERRY'S CHEMICAL ENGINEER'S HANDBOOK*. s.l. : MCGRAW-HILL PROFESSI, 2007. 8.

Pessoa, G.P.; Souza, N.C.; Vidal, C.B.; Alves, J.A.C; Firmino, P.I.M; Nascimento, R.F.; Santos, A.B., Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*. 2014, Vol. 490, p. 288-295.

Piel, S.; Blondeau, S.; Baurès, E.; Thomas, O., Pharmaceutical removal by the activated carbon process. *Water Quality Research Journal of Canada*. 2, 2013, Vol. 48, p. 121-132.

Rybak, M.E., Pao, C. I. e Pfeiffer, C.M., Determination of urine caffeine and its metabolites by use of high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Estimating dietary caffeine exposure and metabolic phenotyping in population studies. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 3, 2013, Vol. 406, 771-784.

Santos, J. L.; Aparicio, I.; Alonso, E., Occurrence and risk assessment oh pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environment International*. 2007, Vol. 33 (4), p. 596-601.

Seiler, R.L.; Zaugg, S.D.; Thomas, J.M.; Howcroft, D.L., Caffeine and Pharmaceuticals as Indicators of Wastewater Contamination in Wells. *Ground Water*. 1999, Vol. 37, 3.

- Snyder, S. A.; Adham, S.; Redding, A. M.; Cannon, F. S.; DeCarolis, J.; Oppenheimer, J.; Wert, E. C.; Yoon, Y.,** Role of membranas and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* 202. 2006, p. 156-181.
- Sodré, F.F, Montagner, C.C., Locatelli, M.A.F, Jardim, W.F.,** Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil). *Jornal da Sociedade Brasileira de Ecotoxicologia*. 2007, Vol. 2, p. 187 - 196.
- Soletto, J.L.; Rodriguez, A.; Mestanza, M.; Álvarez, S.; Díez, S.; García, J.,** Adsorption of pharmaceutical compounds and endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials. *Journal Environ. Sci. Heal.* 2011, Vol. 47, p. 640-652.
- Sotelo, J. L.; Ovejero, G.; Rodríguez, A.; Álvarez, S.; Galán, J.; García, J.,** Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solution by activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2014, Vol. 240, p. 443-453.
- Stumpf, M.; Ternes, T.A.; Wilken, R.D.; Rodrigues, S.V.; Baumann, W.,** Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *The Science of the Total Environment*. 1999, Vol. 224, p. 135-141.
- Sultan, M.,** Simultaneous HPLC determination and validation of amphetamine, methamphetamine, caffeine, paracetamol and theophylline in illicit seized tablets. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 4, 2014, Vol. 6, p. 294-298.
- Tambosi, J. L.,** *Remoção de Fármacos e Avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento*. Florianópolis : Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
- Terzic, S.; Senta, I.; Ahel, M.; Gros, M.; Petrovic, M.; Barceló, D.; Muller, J.; Knepper, T.; Marti, I.; Ventura, F.; Jovancic, P.; Jabucar, D.,** Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. *Science of the Total Environment*. 2008, Vol. 399, p. 66-77.
- Tijani, J. O., Fatoba, O. O. e Petrik, L. F.,** A Review of Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds: Sources, Effects, Removal, and Detections. *Water Air Soil Pollut.* 224, 2013, Vol. v. 1770, p. 1-29.
- Trovó, A.G.; Silva, T. F. S.; Junior, O. G.; Machado, A. E. H.; Neto, W. B.; Junior, P. S. M.; Daniel, D.,** Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design. *Chemosphere*. 2, 2013, Vol. 90, p. 170-175.
- Verlicchi, P.; Aukidy, M. A.; Galletti, A.; Petrovic, M.; Barceló, D.,** Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*. 2012, Vol. 430, p. 109-118, pp. 109 - 118.

Verlicchi, P.; Galletti, A.; Petrovic, M.; Barceló, D., Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*. 2010, Vol. 389, p. 416-428, pp. v. 289, p. 416-428.

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

Zanella, O., *Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: estudo de ciclos de sorção/regeneração*. - *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre : UFRGS, 2012.

Zhu, Z. Y.; Wang, L.L.; Wang, W. L.; Wang, Y. L., Study on thermal regeneration for caffeine-saturated activated carbon. *3rd International Conference on Chemical Engineering and Advanced Materials*. 2013.