



Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul

Escola De Engenharia

Departamento De Engenharia Química

Trabalho De Diplomação Em Engenharia
Química



Avaliação do potencial do engaço de uva como adsorvente dos fármacos: Ácido Acetilsalicílico, Atenolol e Diclofenaco

Autor: Leonardo Debacker Passos

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

Coorientador: M.Sc. Fabrício Ferrarini

Porto Alegre, julho de 2018

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE QUADROS E TABELAS	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	10
1 INTRODUÇÃO	11
2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Fármacos e meio ambiente.....	13
2.2 Atenolol	15
2.3 Diclofenaco	15
2.4 Ácido Acetilsalicílico.....	16
2.5 Tecnologias aplicadas ao tratamento de águas	16
2.6 Adsorção	18
2.6.1 Adsorção física	18
2.6.2 Adsorção química	19
2.6.3 Influência das variáveis na adsorção	19
2.6.4 Isotermas de adsorção	20
2.6.5 Cinética.....	21
2.6.6 Sólido adsorvente	22
2.7 Indústria da uva e geração de resíduos	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 Material adsorvente.....	25
3.2 Especificação dos reagentes	25
3.3 Equipamentos	26

3.4	Ensaio de adsorção.....	26
3.4.1	Análise da influência do pH	27
3.4.2	Análise da influência do tempo	28
3.4.3	Análise da influência da concentração de sólido sorvente.....	28
3.4.4	Determinação das concentrações de AAS, DIC e ATL.....	28
3.4.5	Isotermas e cinética de adsorção	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
4.1	Influência do pH	31
4.2	Determinação do tempo de adsorção	34
4.3	Determinação da massa de sólido adsorvente	35
4.4	Cinética de adsorção.....	37
4.5	Isotermas de adsorção.....	40
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	43
5.1	Sugestões para trabalhos futuros.....	44
	REFERÊNCIAS	45

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo amor incondicional e pelo apoio em todas as minhas decisões.

A minha orientadora, prof.^a Liliana Feris, por ter me acolhido e instigado minha preocupação com o meio ambiente. Também um agradecimento especial ao M.Sc. Fabrício Ferrarini pela disponibilidade, ajuda e paciência em todas as etapas do trabalho.

Ao LASOP pela estrutura disponibilizada para realização do trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS pelo permanente compromisso com a excelência na formação de seus alunos.

A todos os meus amigos que estavam do meu lado nas horas boas e ruins.

RESUMO

A presença de poluentes emergentes em meios hídricos é uma questão de grande preocupação, devido a seus efeitos negativos em ecossistemas e, principalmente, à saúde humana. Existe a crescente necessidade de estudos de novas técnicas para a remoção destes contaminantes em efluentes industriais e domésticos.

Dentre as técnicas, a adsorção surge como alternativa em potencial para a remoção destes poluentes. Ainda, a utilização de subprodutos industriais contribui para a redução dos custos referentes aos materiais adsorventes comerciais. Considerando os diferentes resíduos produzidos no Rio Grande do Sul, o engaço de uva destaca-se pela grande quantidade produzida e por não apresentar aplicação prática efetiva do mesmo. Neste contexto, o presente trabalho objetivou estudar a potencialidade do engaço da uva como adsorvente para remoção dos fármacos atenolol, diclofenaco e ácido acetilsalicílico. Neste estudo o sólido adsorvente foi utilizado em duas configurações distintas: *in natura* com ajuste de granulometria (ENG) e na forma de carvão ativado (CAE). Os experimentos, em batelada, consistiram no estudo da influência dos seguintes parâmetros: pH, tempo de adsorção e concentração de sólido adsorvente, com o objetivo de se encontrar as melhores condições de operação. Foram construídas as isotermas de equilíbrio para este sistema e os dados foram ajustados aos modelos de Freundlich e Langmuir. Ainda, um estudo cinético foi realizado pela comparação dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os melhores resultados foram obtidos em pH 4, pH 8 e pH 6 para ácido acetilsalicílico, atenolol e diclofenaco respectivamente, com massa de sólido adsorvente de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ e tempo de contato de 60 minutos para todos os fármacos. No estudo de equilíbrio o modelo de Langmuir ajustou-se satisfatoriamente aos dados com um coeficiente de determinação R^2 , K_L e $Q_{\text{máx}}$ iguais a 0,986, 0,080 L mg^{-1} e 95,46 mg g^{-1} para AAS e R^2 de 0,986, K_L de 0,153 L mg^{-1} , $Q_{\text{máx}}$ de 158,46 mg g^{-1} para DIC. O modelo cinético que melhor descreveu o processo de adsorção foi o de pseudo-segunda ordem para os fármacos. Os resultados mostraram que o resíduo utilizado como material sorvente pode ser aplicado na remoção dos fármacos estudados, atingindo remoção acima de 85%. O presente estudo contribui para o avanço das pesquisas relacionadas ao tratamento

de efluentes contaminados por estes poluentes.

Palavras-chave: adsorção, Atenolol, Diclofenaco, Ácido Acetilsalicílico, engaço da uva.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Vias de introdução de fármacos no ciclo urbano da água. Fonte: Bila e Dezotti (2003).....	14
Figura 2 - Alguns equipamentos utilizados nos ensaios de adsorção: (a) espectrofotômetro, (b) balança analítica e (c) agitador de Wagner.....	26
Figura 3 - Etapas dos ensaios de adsorção	27
Figura 4 - Curva de calibração por espectrofotometria UV/visível para os três fármacos estudados: (a) diclofenaco; (b) ácido acetilsalicílico; e (c) atenolol.	29
Figura 5 - Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e remoção (%) do AAS em função do pH.....	31
Figura 6 - Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e remoção (%) do ATL em função do pH.....	32
Figura 7 - Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e remoção (%) do DIC em função do pH.....	33
Figura 8 - Modificação na estrutura do DiC em função do pH do meio.	34
Figura 9 - Remoção (%) dos fármacos em função do tempo de contato.	34
Figura 10 - Remoção (%) de AAS em função da massa de adsorvente.	35
Figura 11 - Remoção (%) de ATL em função da massa de adsorvente.....	36
Figura 12 - Remoção (%) de DIC em função da massa de adsorvente.	36
Figura 13 - Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) em função do tempo para AAS.	38
Figura 14 - Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) em função do tempo para ATL.....	38
Figura 15 - Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) em função do tempo para DIC.	39
Figura 16 - Isoterma de adsorção para AAS	40
Figura 17 - Isoterma de adsorção para DIC.	41

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 - Classes de compostos e fármacos comumente encontrados na água. ..	14
Tabela 1 - Volume de safra de uva. Fonte: IBRAVIN (2017).....	24
Tabela 2 - Parâmetros otimizados para os fármacos	37
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos e coeficientes de ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os fármacos.	39
Tabela 4 - Parâmetros dos modelos de Freundlich e Langmuir para adsorção de AAS e DIC.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Ácido Acetilsalicílico
AINE	Anti-inflamatório não esteroide
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATL	Atenolol
CAE	Carvão ativado a partir do engaço de uva
DIC	Diclofenaco
ENG	Engaço de uva <i>in natura</i>
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de efluentes
FUNDOVITIS	Fundo de Desenvolvimento da Vitivinicultura
IBRAVIN	Instituto Brasileiro do Vinho
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
Seapi	Secretaria de Agricultura, Pecuária e Irrigação
POA	Processos oxidativos avançados
PFO	Pseudo-primeira ordem
PSO	Pseudo-segunda ordem
UV-vis	Espectroscopia molecular no ultravioleta-visível.

1 INTRODUÇÃO

O avanço da ciência na área da saúde e as pesquisas de novos tratamentos foram responsáveis pela melhoria da qualidade de vida da população. Tal fato que também proporcionou um aumento considerável na fabricação de novas fórmulas de produtos de higiene e medicamentos, bem como na quantidade destes para comercialização e consumo.

A cultura brasileira de automedicação e a facilidade de aquisição desses produtos tiveram por consequência um acúmulo de medicamentos nas residências brasileiras. As “farmacinhas caseiras”, como são conhecidas, geralmente contêm algumas fórmulas reservadas às emergências (antigripal, analgésicos, antitérmicos), vendidas sem receita médica. Também é muito comum conter sobras de medicamentos controlados (antibióticos, por exemplo) que provavelmente não mais serão utilizados, mas que ficam guardados até a expiração da sua data de validade (BUENO; WEBER; OLIVEIRA, 2009).

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os medicamentos são considerados resíduos químicos e, à medida que são dispostos a céu aberto, estes medicamentos constituem-se em parte do lixo, disseminando doenças por meio de vetores que se multiplicam nesses locais ou para os que fazem desses resíduos fonte de alimentação (RODRIGUES, 2009). Porém, nem toda contaminação é proveniente do descarte inadequado. Alguns componentes são excretados pela urina ou pelas fezes. Entre 50% e 90% de uma dosagem são excretados sem sofrer alterações e persistem no ambiente (UEDA et al., 2009).

O descarte inadequado de medicamentos, principalmente no lixo comum ou na rede de esgoto, pode contaminar o solo, as águas superficiais, como em rios, lagos e oceanos e águas subterrâneas, nos lençóis freáticos. Essas substâncias químicas, quando expostas a condições adversas de umidade, temperatura e luz podem transformar-se em substâncias tóxicas e afetar o equilíbrio do meio ambiente, alterando ciclos biogeoquímicos, interferindo nas teias e cadeias alimentares.

Os fármacos não são removidos pelos tratamentos de água convencionais, já que suas propriedades químicas são persistentes, têm alto potencial para bioacumulação e baixa biodegradabilidade. Por isso, não há método sanitário que os retire completamente da água, mesmo em uma rede de tratamento de esgoto

(CRESTANA; SILVA, 2011). Assim, tem-se a necessidade de estudar tecnologias auxiliares para a remoção destes compostos. Pode-se apontar as técnicas de separação por membranas, processos oxidativos avançados (POA) e a adsorção como opções para este tipo de tratamento (LUO et al., 2014). Dentre elas, a adsorção se destaca principalmente por ser uma técnica eficiente, de baixo custo e podendo ser empregada de forma ampla, pois remove uma grande variedade de compostos da água em alto grau de purificação.

Considerando todos os fatores mencionados, a escolha do material adsorvente é de grande importância para o processo e, também, deve se enquadrar nestas exigências de custo e eficiência. O principal sólido adsorvente utilizado é o carvão ativado comercial. Seu uso se faz interessante devido a sua larga capacidade para remover uma grande diversidade de poluentes somada a sua alta área de superfície disponível, a estrutura dos poros e a sua estabilidade térmica. Contudo, o custo relacionado à obtenção desse material pode ser limitante, levando a necessidade de empregar adsorventes alternativos.

A utilização direta de resíduos agrícolas como adsorventes, bem como matéria-prima para a síntese de carvão ativado surge como uma alternativa. Tais materiais são interessantes pela grande disponibilidade, além do fato de se obter um destino ao resíduo gerado pela indústria.

Dentre esses resíduos agrícolas, encontra-se o engaço de uva, formado pela armação do cacho que suporta o fruto. Este sólido é gerado em grande escala no Brasil, com destaque para o Rio Grande do Sul que detém aproximadamente 60% da produção total (EMBRAPA, 2015). Apesar de realizados estudos que utilizaram o engaço de uva (ENG) como sólido adsorvente na remoção de íons e fármacos (PORTINHO, 2017), ainda há poucas pesquisas empregando o ENG como sólido adsorvente para remoção de poluentes.

Com base nos elementos citados, o objetivo do trabalho foi avaliar a potencialidade do engaço da uva como sólido adsorvente, na sua forma *in natura* e como carvão ativado, para remoção dos seguintes fármacos: atenolol (ATL), diclofenaco (DIC) e ácido acetilsalicílico (AAS).

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo tem como objetivo a contextualização do tema abordado, o qual envolve adsorção e remoção dos fármacos atenolol (ATL), diclofenaco (DIC) e ácido acetilsalicílico (AAS) em solução aquosa, pelo processo de adsorção, utilizando engaço de uva como sólido adsorvente. Também serão abordados tópicos relacionados aos poluentes e ao adsorvente empregado, juntamente com aspectos relevantes à adsorção.

2.1 Fármacos e meio ambiente

Os fármacos são compostos caracterizados como contaminantes emergentes pelo fato de terem sido reconhecidos recentemente como um problema ambiental. Os contaminantes emergentes são uma das tendências ou desafios globais que irão afetar o setor da água nos próximos anos e ainda não estão em uma lista regulatória de poluentes. Podem se tornar candidatos para futuras regulamentações, dependendo dos resultados dos estudos sobre a sua toxicidade e/ou efeito nefasto sobre o ambiente e na saúde humana e animal (KUMMERER, 2010).

Nos últimos anos, os fármacos têm recebido especial atenção, fato refletido no número de estudos de ocorrência referentes a esta classe de contaminantes emergentes. O estudo de Hughes et al. (2013), que analisa esta temática a nível global, refere a análise de 203 fármacos em 41 países, o que representa, no entanto, apenas 4% da totalidade de fármacos. Só no mercado Europeu, aproximadamente 5000 produtos farmacêuticos tiveram autorização de introdução no mercado. Estes contaminantes são particularmente importantes porque foram criados para atuarem em concentrações muito baixas no organismo. A exposição crônica a concentrações baixas de alguns dos fármacos encontrados no ambiente, como antidepressivos, antibióticos, analgésicos e anti-inflamatórios, pode originar efeitos muito adversos na saúde humana, como desregulação endócrina, infertilidade, resistência aos antibióticos e alteração da pressão arterial, entre outros.

Alguns estudos indicam que a presença de fármacos na natureza pode levar à diminuição da eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas, a alterações no sistema reprodutivo de aves, peixes, pássaros e mamíferos, à feminização de peixes machos e alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos (BILA et al., 2007; LI, 2014). A Figura 1 representa os diferentes componentes do ciclo urbano da

água constituído pelo ambiente aquático natural e pelas estruturas ou partes do ambiente aquático construídas pelo homem e a forma como ambas se interligam. A figura ilustra que, devido a esta interligação, os fármacos movimentam-se entre os dois ambientes, podendo, desta forma, causar potenciais riscos ao homem e a organismos aquáticos e terrestres que dependam dos recursos hídricos para sobreviverem e se desenvolverem.

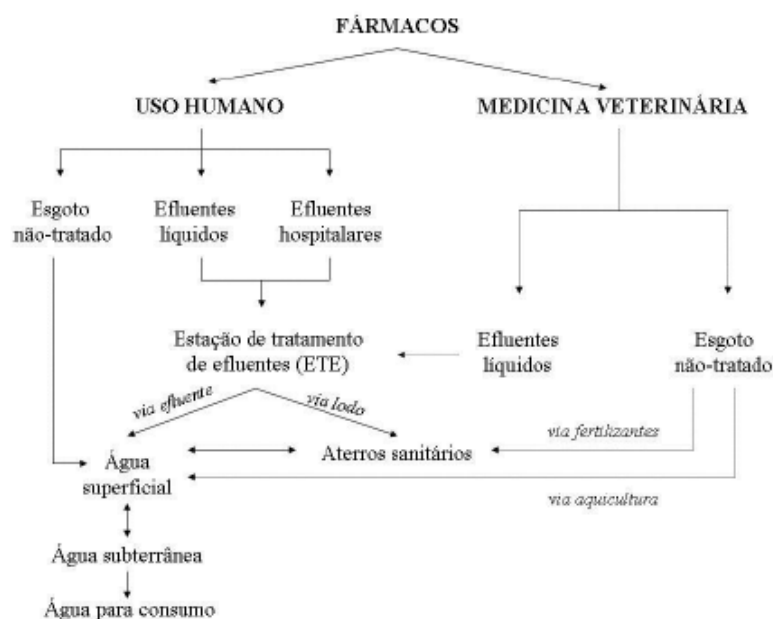


Figura 1 - Vias de introdução de fármacos no ciclo urbano da água. Fonte: Bila e Dezotti (2003).

Os fármacos mais comumente encontrados em matrizes aquosas (ETA, ETE, águas residuais, efluentes hospitalares, etc.) e suas classes correspondentes são mostrados no Quadro 1 (GUEDES MANIERO, M.; MAIA BILA, D.; DEZOTTI, M. 2008; RIVERA-UTRILA et al., 2013).

Quadro 1 - Classes de compostos e fármacos comumente encontrados na água.

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

Atualmente as ETAs e ETEs não são projetadas para a remoção de micro poluentes e ainda não há legislação estabelecida para o monitoramento de fármacos presentes na água na maioria dos países (LUO et al. 2014). Os fármacos geralmente são encontrados nestas matrizes em concentrações que variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$.

2.2 Atenolol

O Atenolol é um fármaco comumente usado na prática clínica como antipertensivo, antiarrítmico e no tratamento de angina e de infarto agudo do miocárdio (EHRENPREIS S. e EHRENPREIS E. D., 2001).

Ele age através do bloqueio de receptores de adrenalina, do tipo β , existentes nos vasos sanguíneos e no músculo cardíaco (EHRENPREIS S. e EHRENPREIS E. D., 2001). Este bloqueio reduz os impulsos nervosos nestas estruturas, promovendo vasodilatação, diminuição da força de contração cardíaca e bloqueio dos impulsos que causam arritmia.

Este fármaco não é totalmente metabolizado pelo organismo humano e é excretado em grande parte na sua forma inalterada através da urina (JONES; VOULVOULIS; LESTER, 2002; KHETAN; COLLINS, 2007). Assim, o ATL tem sido amplamente detectado em efluentes hospitalares e de ETEs, em águas residuais, e esgotos em concentrações que variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ (PAPAGEORGIU; KOSMA; LAMBROPOULOU, 2016; DONG; TRENHOLM; ROSARIO-ORTIZ, 2015; SUBEDI; KANNAN, 2015; COLLADO et al., 2014; SANTOS et al., 2013; VERLICCHI et al., 2012).

2.3 Diclofenaco

O diclofenaco sódico é um anti-inflamatório não-esteróide com pronunciadas propriedades antirreumática, anti-inflamatória, analgésica e antipirética. O mecanismo de ação do diclofenaco é a inibição da biossíntese das prostaglandinas, que é o fator principal na causa da inflamação, dor e febre. A aplicação deste anti-inflamatório é indicada em casos de dores de cabeça, febres, estados inflamatórios graves decorrentes de quadros infecciosos, pós-operatório e condições dolorosas em geral.(ANVISA, 2018)

Este fármaco é o quarto princípio ativo mais vendido no Brasil, e seu grande consumo é devido a uma ampla diversidade de aplicações que vai desde o tratamento pós-operatório e pós-traumático da dor até o tratamento de artrite juvenil

crônica para crianças até 14 anos (HOLST; EVERS, 1985).

O DIC foi encontrado em efluentes de ETE na concentração de $0,81 \mu\text{g L}^{-1}$ na Alemanha (TERNES, 1998), entre 200 a 370 ng L^{-1} na Suécia (BUSER et al., 1998), menor que 2 a 30 ng L^{-1} em Taiwan (CHEN et al., 2008), $0,67 \pm 0,24 \mu\text{g L}^{-1}$ na Suíça (MORASCH et al., 2010) e na concentração média de 230 ng L^{-1} na Espanha (RODIL et al., 2012).

Aproximadamente 65% da dose administrada é excretada na urina e, desses, cerca de 15% são excretados na forma inalterada, e o restante é eliminado na forma de metabólitos (ALDER et al., 2006).

2.4 Ácido Acetilsalicílico

Fármaco do grupo dos anti-inflamatórios não-esteróides (AINE), utilizado como anti-inflamatório, antipirético, analgésico. Apresenta-se como um pó branco em formas de cristais, é pouco solúvel em água e facilmente solúvel em álcool. (SZABÓ et al., 2014)

Esta substância foi sintetizada em laboratório no ano de 1860. Contudo, foi apenas em 1899 que o laboratório farmacêutico alemão Bayer conseguiu a patente, lançando o medicamento no ano seguinte em forma de tabletes, o que foi uma inovação para a época. Na atualidade, é o medicamento mais consumido no mundo e pesquisas indicam que são consumidos cerca de 80 milhões de AAS só nos Estados Unidos (PRADE, 2006).

Em esgotos na Alemanha este fármaco foi encontrado em concentrações de aproximadamente $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$. Ainda, com o passar do tempo o AAS pode se degradar por hidrólise a ácido salicílico (AS), que também já foi detectado em grande quantidade em corpos hídricos ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) (GARZA-CAMPOS et al., 2015; MEISCHL et al., 2016).

2.5 Tecnologias aplicadas ao tratamento de águas

A quantidade produzida de efluentes industriais aumentou consideravelmente ao longo das últimas décadas, principalmente devido ao crescimento da população mundial em geral e também pelo aumento do número de indústrias.

Entre as principais substâncias que devem ser retiradas de efluentes líquidos são: metais tóxicos, óleos e graxas, corantes sintéticos, componentes nitrogenados

e produtos químicos, dentre eles, os compostos farmacêuticos. O tratamento de efluentes envolve processos primários (processos físico-químicos), secundários (processos biológicos) e terciários (tratamentos avançados), porém as técnicas convencionais aplicadas em estações de tratamento de efluentes e esgotos são ineficientes na remoção total dos compostos farmacêuticos e seus metabólitos, o que pode levar à contaminação de águas superficiais (EVGENIDOU; KONSTANTINOU; LAMBROPOULOU, 2015; RIVERA-UTRILLA et al., 2013). Assim, a constatação de fármacos em efluentes de ETE é reflexo da baixa eficiência de remoção dos mesmos pelos processos convencionais de tratamento. Estima-se que a eficiência do processo clássico na remoção de fármacos seja menor do que 20% (FENG et al., 2013).

Tal situação tem incentivado a busca de métodos mais eficientes para remoção destes contaminantes. Dentre as técnicas para tratamento terciário nas ETEs se destacam a filtração por membranas, os processos oxidativos avançados e a adsorção.

A utilização de membranas é um método muito interessante para o tratamento de água, pois não há necessidade de reagentes químicos (ERBA et al., 2012). Contudo esta técnica apresenta certas desvantagens. Como seu alto custo energético e possibilidade de *fouling* ou entupimento dos poros da membrana.

De acordo com (MELO, 2009) outra boa opção para o tratamento de efluentes são os processos oxidativos avançados (POA). Os POA envolvem reações de oxidação química por intermediação de espécies altamente reativas e pouco seletivas, os radicais livres, especialmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). A grande dificuldade de se trabalhar com POA é o desconhecimento da maioria das rotas de degradação e dos subprodutos gerados. É possível que alguns fármacos se degradem em subprodutos mais tóxicos do que as moléculas iniciais. Além disso, o custo operacional dos processos oxidativos avançados é elevado, o que dificulta a aplicação destes processos em larga escala.

Assim sendo, a adsorção se torna uma interessante alternativa para o tratamento de águas contaminadas com produtos farmacêuticos, visto que ela é uma técnica de baixo custo, facilidade de operação e possui a capacidade de eliminar diferentes tipos de poluentes (NANAKI et al., 2015; KYZAS et al., 2015).

2.6 Adsorção

A aplicação do processo de adsorção tem sido amplamente reportada na literatura no tratamento de efluentes da indústria têxtil (PURKAIT e DASGUPTA, 2005), indústria de couros (MORENO-CASTILLA, 2004), de aterro sanitário (KOBYA, 2004) e também como tratamento terciário combinado em ETEs. Entretanto, existem poucos trabalhos na literatura referentes ao estudo da adsorção de fármacos e determinação dos parâmetros de equilíbrio de adsorção.

O fenômeno de adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluido, originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. São duas as fases entre as quais os constituintes se distribuem diferentemente, havendo uma tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície da outra.

A adsorção é um fenômeno espontâneo, o qual ocorre com a diminuição da energia livre superficial, diminuição da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia.

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 é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afetam sua adsorbabilidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorvato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior (FOUST, 1982).

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).

2.6.1 Adsorção física

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante (FOUST, 1982; RUTHVEN, 1997). É um processo inespecífico e o

adsorvato pode ficar retido em toda superfície do adsorvente, diferentemente da adsorção química, na qual a adsorção acontece apenas nos sítios ativos.

2.6.2 Adsorção química

Na adsorção química, ou quimissorção, há o envolvimento de interações químicas entre as espécies adsorvidas e o sólido adsorvente, e há a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido. A adsorção química é um processo mais específico do que a adsorção física, e nem todos os sólidos adsorventes possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente um adsorvato específico.

2.6.3 Influência das variáveis na adsorção

Diversos são os parâmetros que influenciam no fenômeno de adsorção e estão diretamente ligados a eficiência do processo. Entre eles o pH da solução, a dosagem de adsorvente, o tempo de contato entre adsorvente/adsorvato, temperatura e as individualidades do sólido.

As características do adsorvente que influenciam no processo de adsorção são: área superficial, estrutura dos poros, tamanho das partículas e distribuição granulométrica. Sólidos de elevada área superficial apresentam maiores índices de adsorção, já que possuem maior área disponível para reações entre os sítios superficiais e as espécies em solução. Análise granulométrica dos sólidos adsorventes e a faixa granulométrica a ser utilizada são pontos essenciais de processo também.

A temperatura e o pH são outros fatores que influenciam o processo de adsorção. O primeiro afeta a constante de adsorção e seu aumento pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato, o que leva a uma mudança da capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente (KHATTRI; SINGH, 2009). Já o pH do meio, pode alterar a carga da superfície do adsorvente e as estruturas de ionização do adsorvato. Assim, o pH controla as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

2.6.4 Isotermas de adsorção

Para se estimar a capacidade de adsorção de um dado adsorvente, é essencial ter informações do equilíbrio de adsorção. Quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida Q_e e a concentração da fase fluida C_e , a uma dada temperatura, é chamada de Isoterma de Adsorção. Por esta razão, o estudo das isotermas é uma ferramenta fundamental para a possível otimização de um processo de adsorção (EL-KHAIARY, 2008; POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004).

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

As isotermas de Langmuir compreendem um modelo empírico no qual se assume que a adsorção ocorre em uma única camada e em um número finito de sítios no adsorvente. De acordo com esse modelo, todos os sítios de adsorção são idênticos e podem adsorver apenas uma molécula por vez (LANGMUIR, 1916). O gráfico desse tipo de modelo possui uma região de equilíbrio de saturação caracterizada por um platô que ocorre devido à estagnação do processo de adsorção após a utilização de todos os sítios disponíveis do adsorvente (ALLEN; MCKAY; PORTER, 2004; DEMIRBAS; KOBYA; KONUKMAN, 2008). A Equação 1 descreve o modelo de Langmuir.

$$Q_e = \frac{Q_{\text{máx}} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (1)$$

Onde Q_e representa a quantidade sorvida no equilíbrio, expressa em (mg g^{-1}); $Q_{\text{máx}}$ é a constante de capacidade máxima de sorção, expressa em (mg g^{-1}); k_L representa 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 Freundlich (1906) é o primeiro modelo que se baseia na concepção de que a adsorção pode ser reversível e que esse fenômeno não está restrito à formação da camada única, como tratado no modelo de Langmuir. Desta forma, esse é um modelo empírico que considera a adsorção em várias camadas e sem uniformidade na distribuição da energia de adsorção. Além disso, o modelo de Isoterma de Freundlich reconhece a ocorrência de preferência de certos sítios pelas moléculas de adsorvato na superfície heterogênea (ADAMSON; GAST, 1997).

Pode-se observar pela Equação 2 que não há um valor máximo para a capacidade de sorção, pois a quantidade adsorvida aumenta ilimitadamente conforme a concentração de soluto aumenta.

$$Q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Na Equação 2, Q_e (em mg g^{-1}) representa a quantidade de soluto por quantidade de adsorvente quando o equilíbrio é atingido; C_e (mg L^{-1}) é a concentração de soluto no estado de equilíbrio; k_F é a capacidade de sorção em $(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$. Sendo que $1/n$ é um fator que indica se a isoterma é favorável ou não. Para um ambiente favorável esse fator tem valor entre 0,1 e 1,0. Quanto mais próximo da unidade, maior a facilidade de adsorção. Os parâmetros k_F e $1/n$ são empíricos e estão diretamente ligados à capacidade de adsorção do adsorvente.

2.6.5 Cinética

O estudo da cinética de adsorção é realizado a partir de uma concentração inicial fixa de adsorvato, onde se analisa a capacidade de adsorção em diferentes tempos de contato do adsorvente com o adsorvato. Ele indica a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo e pode fornecer o tempo necessário para que o equilíbrio do processo seja atingido. A verificação da cinética de adsorção é feita a partir de modelos de leis empíricas.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (PFO) tem como premissa que a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao número de locais de adsorção ocupados e geralmente descreve de forma satisfatória processos em que a etapa determinante do processo precede a difusão superficial. A Equação 3 descreve o modelo:

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

onde k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo-primeira; Q_e e Q_t correspondem, respectivamente, à quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t .

O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) prevê o comportamento ao longo de todo o tempo estudado e indica que o processo de adsorção é de natureza química (etapa determinante do processo) e taxa controlada. O modelo é descrito pela Equação 4.

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (4)$$

onde k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem; Q_e e Q_t correspondem, respectivamente, à quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}) no equilíbrio e em cada instante de tempo t .

2.6.6 Sólido adsorvente

O carvão ativado é um dos materiais adsorventes mais citados em trabalhos relacionados à adsorção, sendo uma opção na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos da água. Apresenta uma área superficial e porosidade elevada, tornando-o capacitado para a adsorção de gases e compostos dispersos ou dissolvidos em líquidos (OLIVEIRA et al., 2002).

Em processos de purificação, o custo dos adsorventes comerciais pode ser um fator limitante e, conseqüentemente, existe a necessidade de desenvolver novos materiais com investimentos menores sem que haja a perda das características fundamentais como: alta seletividade, alta capacidade para minimizar a quantidade de adsorvente necessária, estabilidade química, térmica e insolubilidade no fluido de contato, cinética favorável que propicie um processo rápido e baixo custo de síntese e do material precursor.

Uma alternativa é a sintetização de carvão ativado utilizando resíduos agrícolas como precursores. Estes materiais são interessantes por ser uma fonte barata, ou até mesmo gratuita, disponível em grandes quantidades e renovável.

Diversos estudos podem ser encontrados na literatura com carvões ativados sintetizados a partir de resíduos agrícolas para a remoção de poluentes de soluções aquosas.

Önal et al. (2007) estudaram a adsorção de naproxeno sódico sobre carvão ativado (área BET de $1060 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), preparado a partir de resíduos de damasco. Também foi reportado que o modelo de Langmuir foi o que melhor representou a adsorção de naproxeno sódico sobre o carvão ativado e a constante de equilíbrio de Langmuir a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ foi de $54,68 \text{ L g}^{-1}$.

Mestre et al. (2007) estudaram a adsorção de ibuprofeno, em dois diferentes carvões ativados (sintetizados quimicamente e fisicamente), preparados a partir de resíduos de cortiça. Foi demonstrado que a isoterma de adsorção para ambos os sistemas foi melhor representada pela isoterma de Langmuir.

Portinho (2017) estudou a adsorção de cafeína em carvão ativado utilizando o engaço de uva como material de síntese. O estudo mostrou-se eficaz para a remoção do fármaco atingindo níveis de 95% de remoção.

2.7 Indústria da uva e geração de resíduos

A produção de uvas no Brasil desenvolve-se nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste, com destaque para o Rio Grande do Sul que detém aproximadamente 60% da produção total. Os fatores naturais, principalmente da Serra Gaúcha, favorecem a produção da uva, o que justifica a força do estado nesse setor agrícola (MAPA, 2015).

De acordo com o instituto nacional do vinho, em 2017 mais de 750 milhões de quilos da matéria-prima para elaboração de vinhos, sucos e derivados foram colhidos no Rio Grande do Sul. Este montante totalizou a maior safra a ser processada no estado, sendo que o volume é 6,15% maior que o número registrado em 2011, último recorde registrado, com 709,6 milhões de quilos. Naquele ano no estado, 418 vinícolas distribuídas em 70 cidades declararam processamento da matéria-prima, cultivada em 138 diferentes municípios.

A Tabela 1 mostra o volume de safra nos últimos 6 anos. Dados referentes ao Rio Grande do Sul, provenientes do Cadastro Vinícola, mantido por meio de parceria entre IBRAVIN, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e Secretaria de Agricultura, Pecuária e Irrigação do Rio Grande do Sul (SEAPI-RS), com recursos do Fundo de Desenvolvimento da Vitivinicultura (FUNDOVITIS).

Tabela 1 - Volume de safra de uva. Fonte: IBRAVIN (2017).

Ano	Quantidade (milhões de kg)
2011	709,6
2012	696,9
2013	611,3
2014	606,1
2015	702,9
2016	300,3

Estima-se que a cada quilo de uva processada industrialmente são gerados cerca de 60 g de engaço, ou seja, o engaço representa de 3% a 7% do peso total do cacho (CATALUÑA, 1984). Portanto, no ano de 2017, o total de engaço gerado foi de aproximadamente 45 milhões de quilos somente no estado do Rio Grande do Sul.

Assim sendo, uma possível forma de aproveitamento deste recurso se torna interessante, tanto na esfera ambiental quanto na empresarial, pois daria fim a um resíduo gerado em grande escala e sem aplicação prática.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As metodologias e materiais utilizados na parte experimental são apresentados neste capítulo. Todos os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) pertencente ao Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.1 Material adsorvente

O sólido adsorvente utilizado foi o carvão ativado, com 85% de ácido fosfórico em percentual mássico, obtido a partir de engaço de uva. O engaço de uva, utilizado como material precursor para síntese deste adsorvente, foi fornecido por uma indústria vinícola do estado do Rio Grande do Sul e sua síntese foi feita por Portinho (2017).

O carvão ativado a partir do engaço de uva (CAE) apresentou uma área superficial específica de aproximadamente $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e granulometria média de $0,7 \text{ mm}$ (PORTINHO, 2017).

A fim de verificar a viabilidade da utilização do engaço de uva *in natura*, triturado e seco, como material sorvente, testes com esse material também foram realizados. De acordo com os ensaios de caracterização realizados por Portinho (2017), o engaço *in natura* apresentou uma área específica de $6,23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e uma granulometria média de $0,7 \text{ mm}$. O teste com o engaço de uva *in natura* mostra-se interessante a fim de se verificar a viabilidade de utilizar o resíduo agrícola diretamente como sólido adsorvente.

3.2 Especificação dos reagentes

O ácido acetilsalicílico (AAS), lote SLBF4398V, atenolol (ATL), lote BCBN4825V, e diclofenaco (DIC), lote BCBK6371V, utilizados em todos os experimentos foram fornecidos pela Sigma-Aldrich®. Os ajustes de pH foram realizados com soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico.

Preparou-se uma solução-mãe dos respectivos fármacos na concentração de 200 mg L^{-1} , utilizando os reagentes em pureza analítica e água destilada. A solução permaneceu sob agitação por 24 horas com a intenção de garantir sua solubilidade completa. A partir desta solução-mãe foram preparadas novas soluções nas

concentrações desejadas, com a diluição da mesma obedecendo a lei de estequiometria das soluções.

3.3 Equipamentos

Para a realização dos ensaios de adsorção foram necessários alguns equipamentos. Dentre eles, foi utilizando um espectrofotômetro da marca *Thermo Scientific*, modelo *Genesys 10S UV-Vis* (Figura 2a), balança analítica da marca *Ohaus* modelo *AR3130* (Figura 2b), um agitador do Wagner, modelo *MA160BP* da marca *Marconi* (Figura 2c). Por fim, também utilizou-se um medidor de pH da marca *Ohaus* modelo *Starter 3100*. Todos os equipamentos encontram-se no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP), localizado no Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS.

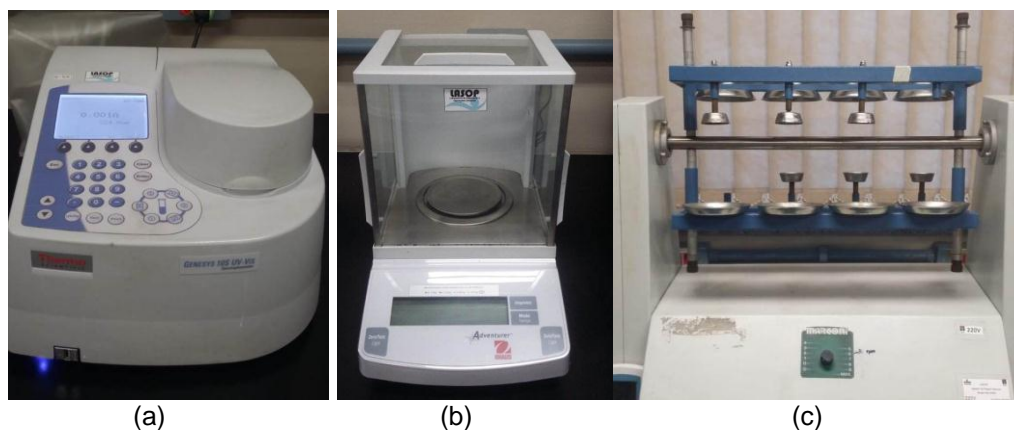


Figura 2 - Alguns equipamentos utilizados nos ensaios de adsorção: (a) espectrofotômetro, (b) balança analítica e (c) agitador de Wagner.

3.4 Ensaios de adsorção

Os ensaios de cada análise foram realizados apenas vez uma devido ao fato de a quantidade de material adsorvente ser insuficiente para ensaios em duplicata e também por não haver tempo hábil para sintetização de um novo material. Com isso garantiu-se que todo estudo foi feito com o mesmo lote de sólido adsorvente para todos os fármacos.

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando frascos Schott de 250 mL, com 100 mL das respectivas soluções de AAS, DIC e ATL (20 mg L^{-1}). O carvão ativado, previamente pesado em balança analítica, foi adicionado em cada frasco de ensaio e o conjunto colocado sob agitação. Foram avaliadas as influências

dos seguintes parâmetros: pH inicial da solução após a adição do sólido adsorvente, tempo de contato e concentração de adsorvente. Com base neste estudo, foi possível obter as melhores condições de sorção para os fármacos AAS, DIC e ATL. A Figura 3 representa a metodologia empregada nos ensaios.

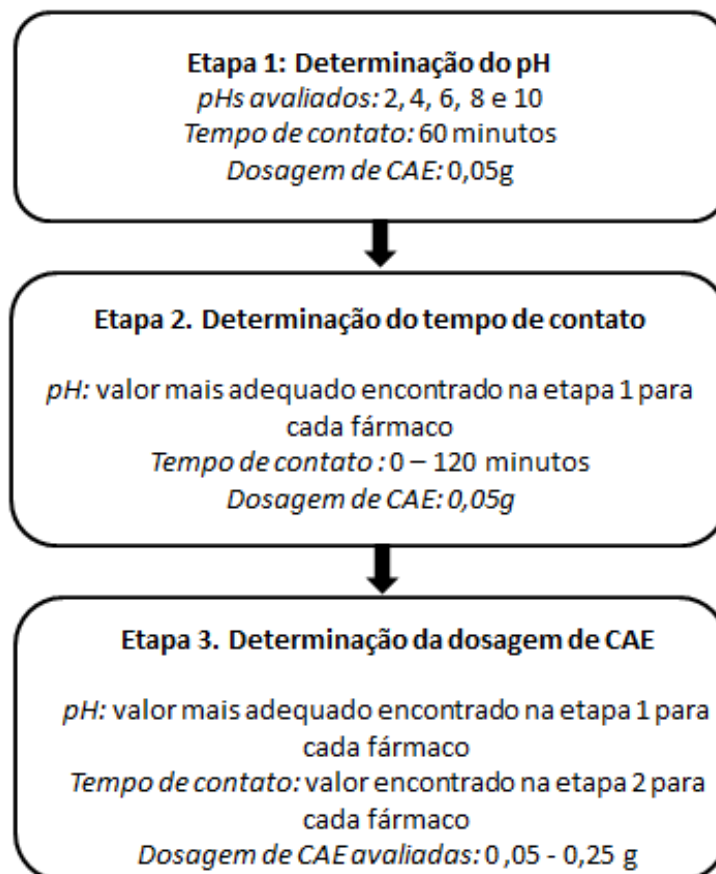


Figura 3 - Etapas dos ensaios de adsorção.

3.4.1 Análise da influência do pH

Para a determinação do pH de melhor remoção dos fármacos, foram realizados experimentos em uma faixa que compreende os valores de 2, 4, 6, 8 e 10. Em casos onde o pH natural da solução (sólido + solução) se enquadrava em um dos valores pré-estipulados como base, não foi utilizado nenhum tipo de ajuste de pH, afim de reduzir o uso de reagentes.

Em cada ensaio foi mantida a massa de carvão ativado de 0,05 g em 100 mL de solução (20 mg L^{-1}). Após o ajuste de pH e adição de carvão aos frascos Schott, estes foram colocados em um agitador de Wagner por 60 minutos. Ao final do

tempo, as soluções foram filtradas e então analisadas no espectrofotômetro. A concentração da solução foi obtida através de uma curva de calibração, que relaciona a absorvância desta solução com sua respectiva concentração. Esta técnica será melhor descrita na seção 3.4.4.

3.4.2 Análise da influência do tempo

Nesta etapa foram utilizados os valores de pH determinado na etapa anterior para cada fármaco. Da mesma forma, utilizaram-se 100 mL de solução de AAS, DIC e ATL (20 mg L^{-1}), e o tempo foi variado nos valores pré-determinados de 5, 10, 20, 40, 60 e 120 minutos. Ao fim dos ensaios as soluções foram filtradas e analisadas.

3.4.3 Análise da influência da concentração de sólido sorvente

Para este estudo foram utilizados os valores de pH e tempo de residência estipulados nos ensaios anteriores. Com base nestes dados foram utilizado diferentes valores de massa de carvão ativado (0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 g) em 100 mL de solução de AAS, DIC e ATL (20 mg L^{-1}). Assim como as demais etapas, as soluções foram filtradas e analisadas no espectrofotômetro.

3.4.4 Determinação das concentrações de AAS, DIC e ATL

A concentração de AAS, DIC e ATL nas soluções antes e após os ensaios de adsorção foi determinada pelo método de espectrofotometria na região do ultravioleta a partir de curvas de calibração.

As curvas de calibração são modelos que relacionam a absorvância lida em espectrofotômetro no comprimento de onda máximo de cada composto com sua respectiva concentração na solução. As curvas foram construídas para cada fármaco a partir de soluções padrão dos mesmos nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg L^{-1} .

A remoção dos fármacos, proporcionada pelos experimentos, foi determinada com a diferença entre suas respectivas concentrações iniciais e finais, após a adsorção. A remoção percentual é obtida pela Equação 5:

$$R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (5)$$

onde R é a remoção percentual de soluto; C_i é a concentração inicial de soluto (mg g^{-1}); C_f é a concentração final de soluto (mg g^{-1}). A Figura 4 mostra as curvas de calibração do AAS, DIC e ATL.

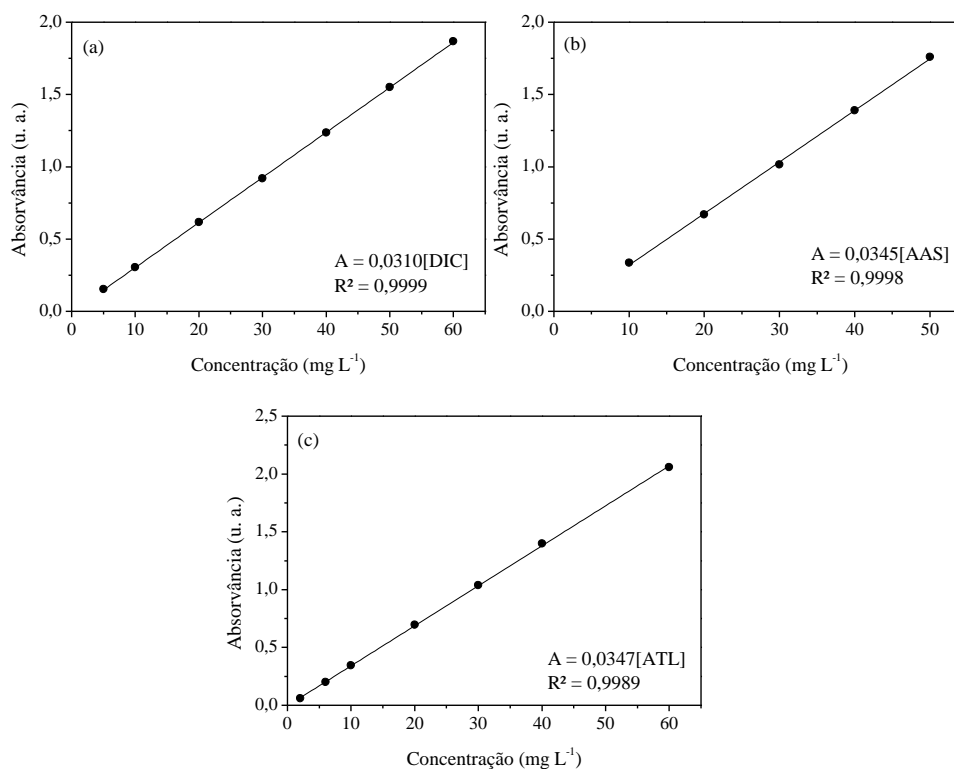


Figura 4 - Curva de calibração por espectrofotometria UV/visível para os três fármacos estudados: (a) diclofenaco; (b) ácido acetilsalicílico; e (c) atenolol. FONTE: Prigol (2018) (a) Del Vecchio (2016) (b) e o autor (c).

3.4.5 Isotermas e cinética de adsorção

A partir dos resultados obtidos na seção 3.4.3, foi possível construir as isotermas de adsorção para os três fármacos. De posse dos valores de concentração inicial e final em cada ponto, foi possível calcular os valores de Q_e , ou seja, a quantidade de soluto adsorvido no carvão, de acordo com a expressão:

$$Q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \quad (6)$$

onde: Q_e é a quantidade de soluto sorvido na fase sólida (mg L^{-1}); C_0 é a concentração de adsorvato inicial (mg L^{-1}); C_e a concentração final ou de equilíbrio do adsorvato (mg L^{-1}); V o volume de solução (L) e m a massa de sólido adsorvente (g).

A isoterma de equilíbrio foi plotada com os dados experimentais Q_e (quantidade de soluto adsorvido na fase sólida) em função da concentração de equilíbrio C_e . Realizou-se um ajuste dos dados experimentais a dois modelos conhecidos de isoterma de adsorção: Langmuir e Freundlich. Para estimação dos parâmetros dos modelos de isotermas analisados, utilizou-se mínimos quadrados como função objetivo, F_{obj} , (equação 7) e empregou-se a ferramenta *Solver* da planilha Microsoft Office Excel 2010 na minimização desta função.

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NP} (Q_{e,i}^{calc} - Q_{e,i}^{exp})^2 \quad (7)$$

onde: $Q_{e,i}^{calc}$ é o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio calculado pelo modelo, $Q_{e,i}^{exp}$ é o valor da quantidade sorvida no equilíbrio obtido experimentalmente e NP é o número de pontos experimentais.

Analogamente ao que foi utilizado nos cálculos de equilíbrio para isotermas, o mesmo procedimento foi feito para a cinética de adsorção para obtenção dos parâmetros. A quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente Q_t (mg g^{-1}) em função do tempo é calculada pela equação 8.

$$Q_t = \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C_t) \quad (8)$$

Diversos modelos são utilizados para descrever a cinética do processo de adsorção, contudo, para este estudo, os modelos empregados foram os de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. A curva de cinética é construída com os valores de Q_t em relação ao tempo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Essa seção trata dos resultados obtidos a partir dos experimentos realizados de acordo com os métodos citados no Capítulo 3, com o objetivo de determinar as condições mais favoráveis para a adsorção dos três fármacos estudados: ácido acetilsalicílico, atenolol e diclofenaco especificamente utilizando o carvão ativado do engaço da uva.

Não serão apresentados os resultados relativos ao engaço de uva *in natura* em virtude de que os ensaios apresentam valores de remoção abaixo dos 5% para todos os fármacos. Estes resultados podem ser justificados pelo fato da área superficial do engaço de uva *in natura* ser de $6,23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (PORTINHO, 2017), muito inferior quando comparado ao carvão ativado ($2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) resultando, assim, numa menor capacidade adsorptiva do mesmo. O estudo de massa, utilizando o engaço *in natura*, também não se mostrou eficaz para a remoção dos fármacos, onde os ensaios foram realizados com massa 30 vezes maior que a do carvão ativado e os resultados percentuais de remoção mantiveram-se baixos.

4.1 Influência do pH

A Figura 5 apresenta a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) de AAS em solução (eixo vertical principal, marcadores em preto) e a remoção percentual do fármaco (eixo secundário, marcadores em vermelho) em função da variação de pH, sob tempo de contato de 60 minutos e massa de adsorvente igual a 0,05 g.

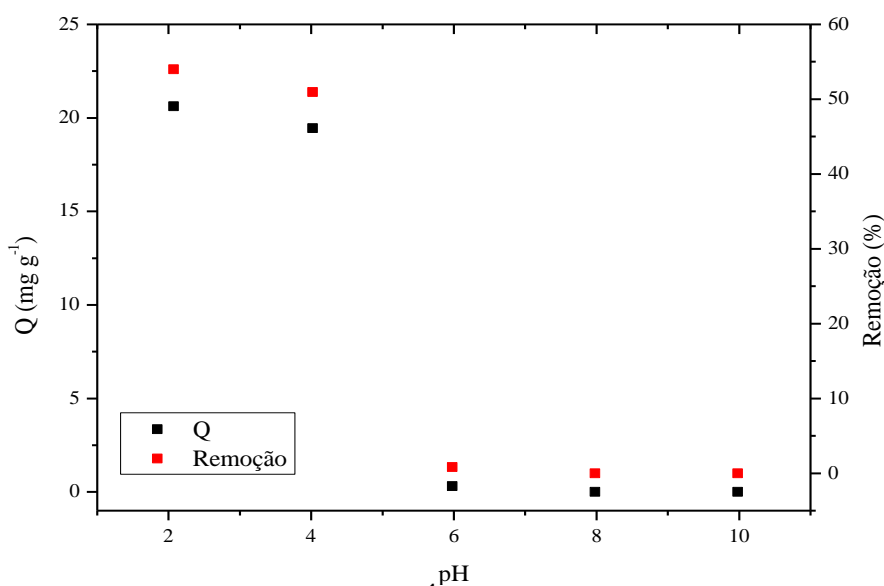


Figura 5 - Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e remoção (%) do AAS em função do pH.

Pelos experimentos realizados nota-se que em pH 2 há maior eficiência na adsorção pelo carvão ativado (CAE), com 54% de remoção de AAS. Por outro lado, observa-se que em pH 4 (pH natural do AAS em solução) tanto a remoção quanto a capacidade adsortiva não se alteraram em consideravelmente (remoção em pH 4 foi de 51%). Em virtude de que em pH natural não foi utilizado nenhum reagente químico para fins de ajuste que, por consequência, gera um resíduo menos ácido, foi considerado o pH 4 como ideal para a remoção do AAS.

Também é possível observar que, para os demais valores de pH, a remoção de AAS diminuiu. O decréscimo na eficiência em pH mais básico pode ser explicado pelas interações eletrostáticas, uma vez que, em valores acima de 4 ocorre a desprotonação do AAS em espécies carregadas negativamente. Assim, a redução na capacidade de adsorção do carvão em valores de pH mais básicos pode ser devida, em parte, às interações eletrostáticas repulsivas estabelecidas entre a superfície do sólido carregada negativamente e as espécies negativas do AAS (MPHAHLELE; ONYANGO; MHLANGA, 2015).

Assim como para o AAS, o mesmo estudo foi realizado para o atenolol e diclofenaco e estão representados nas Figuras 6 e 7 respectivamente.

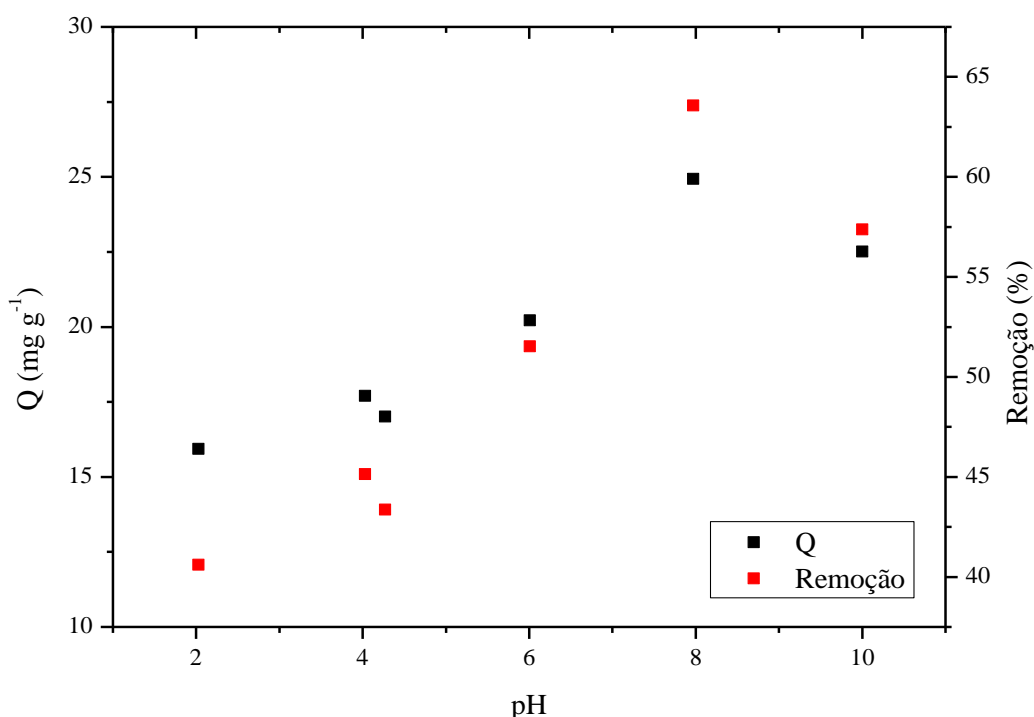


Figura 6 - Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e remoção (%) do ATL em função do pH.

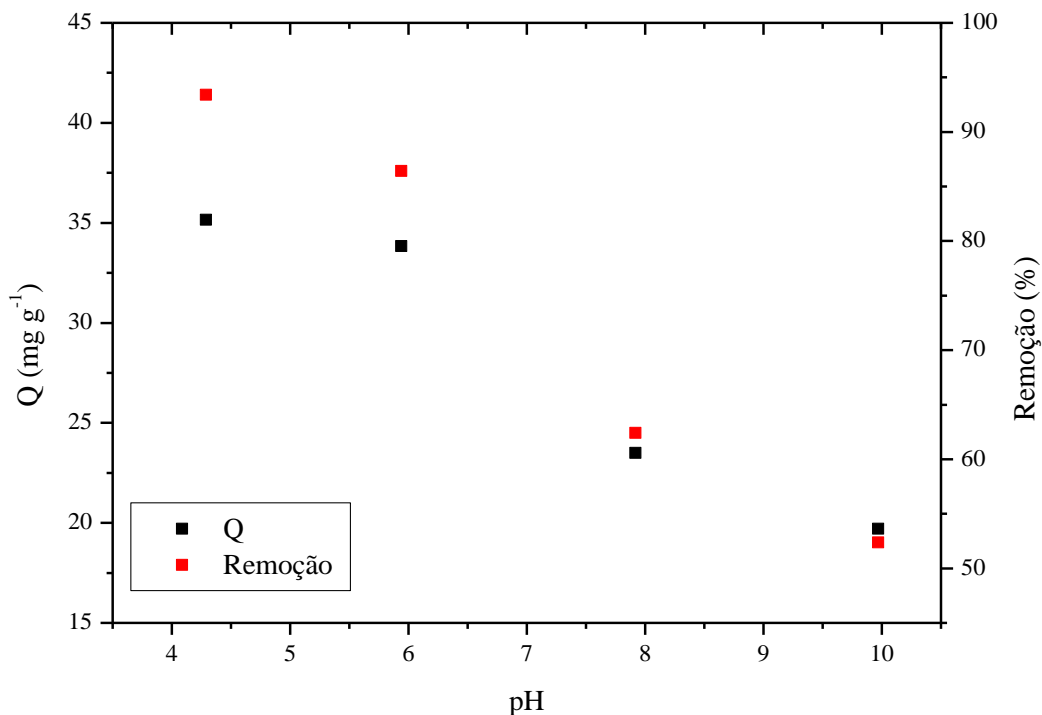


Figura 7 - Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e remoção (%) do DIC em função do pH.

Para o ATL a melhor condição de remoção ocorreu em pH em 8, possivelmente devido às forças eletrostáticas atrativas entre eles e o sólido adsorvente. O ATL apresenta constantes de dissociação (pK_a) iguais a 9,4. Portanto, as espécies desse fármaco quando em solução em pH que variam de 2 a 9 estão, principalmente, em forma catiônica e em forma neutra em pHs superiores a 9 (MARTINEZ et al., 2000). Ensaio de caracterização do carvão ativado realizados por Portinho (2017) determinaram que o CAE possui pH_{PCZ} igual a 7,46. De acordo com Ribeiro (2011), em pH acima do pH_{PCZ} , a superfície do sólido apresenta uma densidade de cargas superficiais predominantemente negativas, sendo assim o pH básico favorece o processo de adsorção. Já em pH abaixo de 6 e superiores a 8 há uma diminuição de remoção deste fármaco que pode ser explicada pela diminuição da força eletrostática atrativa entre o ATL e o CAE. Em pH 8 a remoção de ATL foi de 64%.

Para o caso do DIC há uma observação a ser feita. A maior eficiência de remoção foi verificada em pH natural (pH 4) atingindo cerca de 93%. O DIC possui pK_a igual a 4,1, e portanto, na faixa próxima a de pH 4, este encontra-se na sua forma neutra (Figura 8) e sua solubilidade em água diminui, ficando compreendida na faixa entre 1,2 e 3,6 mg L^{-1} (BAJPAI e BHOWMIK, 2010).

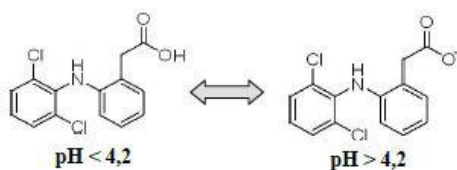


Figura 8 - Modificação na estrutura do DiC em função do pH do meio.
Fonte: Bajpai e Bhowmik, 2010.

Assim, a remoção do fármaco, nessa condição, ocorre pela precipitação dessa substância e não por adsorção. Sendo assim, optou-se por se trabalhar com a solução do fármaco em pH 6, garantindo-se que o processo de remoção ocorre por adsorção e não por precipitação.

4.2 Determinação do tempo de adsorção

A influência do tempo de contato entre as soluções individuais contendo AAS, ATL e DIC e o sólido adsorvente foi estudada sob as condições fixas de pH pré-estabelecidas para cada um dos fármacos. Em cada ensaio utilizou-se 100 mL de solução (20 mg L^{-1}) e 0,05 g de sólido e o tempo foi variado de acordo com o item 3.4.2.

O tempo de contato é o tempo escolhido para a operação no processo, e pode diferir do tempo de equilíbrio por questões econômicas ou práticas (ZANELLA, 2012). O efeito do tempo de contato na adsorção do AAS, ATL e DIC está representado na Figura 9.

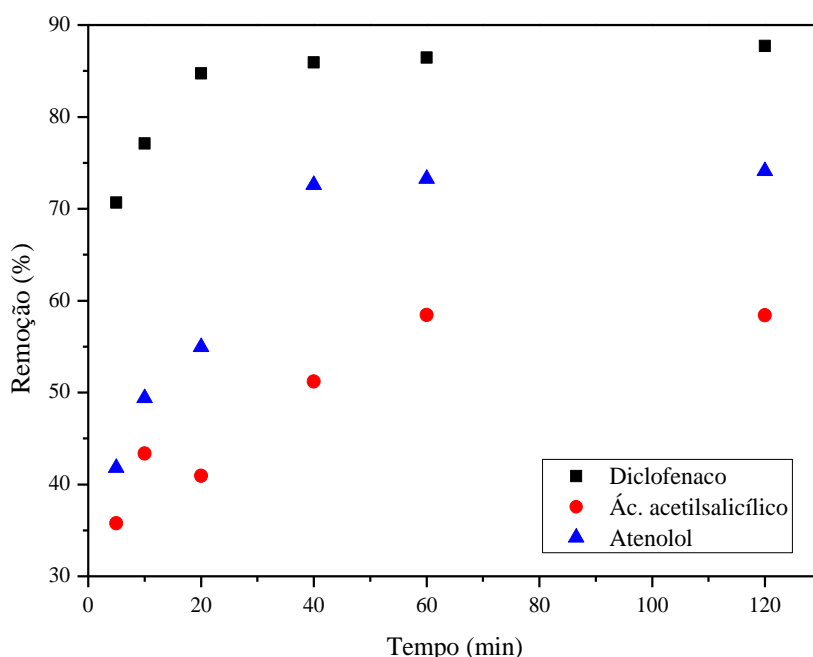


Figura 9 - Remoção (%) dos fármacos em função do tempo de contato.

De acordo com a Figura 9, observa-se que nos períodos iniciais a taxa de remoção percentual dos fármacos é elevada. No tempo de 120 min não houve grande diferença de remoção comparada com ao tempo de 60 min, ficando esta diferença abaixo de 2% para os fármacos. Portanto, foi considerado o tempo de 60 min como ideal. A remoção para o AAS, ATL e DIC foi de 58%, 74% e 88% respectivamente.

4.3 Determinação da massa de sólido adsorvente

A influência da quantidade de carvão ativado na remoção dos fármacos em solução aquosa via adsorção foi determinada em pH 4 , pH 8 e pH 6 para AAS, ATL e DIC respectivamente. O tempo de contato foi de 120 min para todos, afim de se garantir o equilíbrio. Isso foi realizado com o intuito de obter resultados de isotermas de adsorção através dos dados obtidos com a variação da dosagem de adsorvente, que necessita que esses tenham atingido o estado de equilíbrio. Para isso a concentração inicial da solução de cada fármaco foi aumentada com o intuito de se assegurar o equilíbrio em cada ensaio de dosagem de adsorvente. A Figura 10, 11 e 12 representam o efeito da variação da concentração de adsorvente na remoção dos fármacos em solução aquosa.

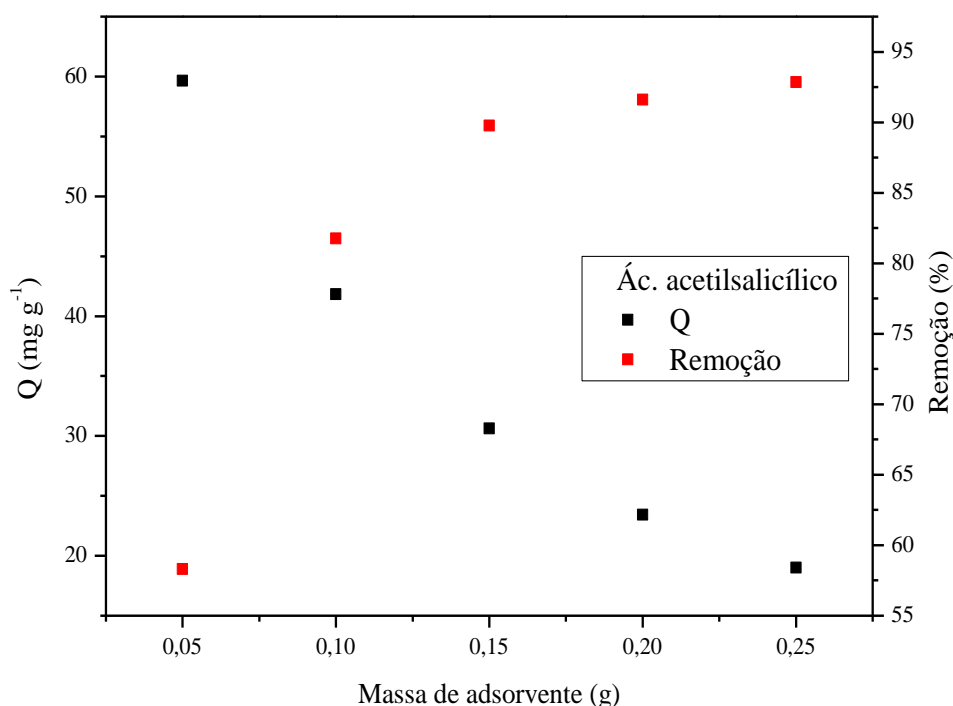


Figura 10 - Remoção (%) de AAS em função da massa de adsorvente.

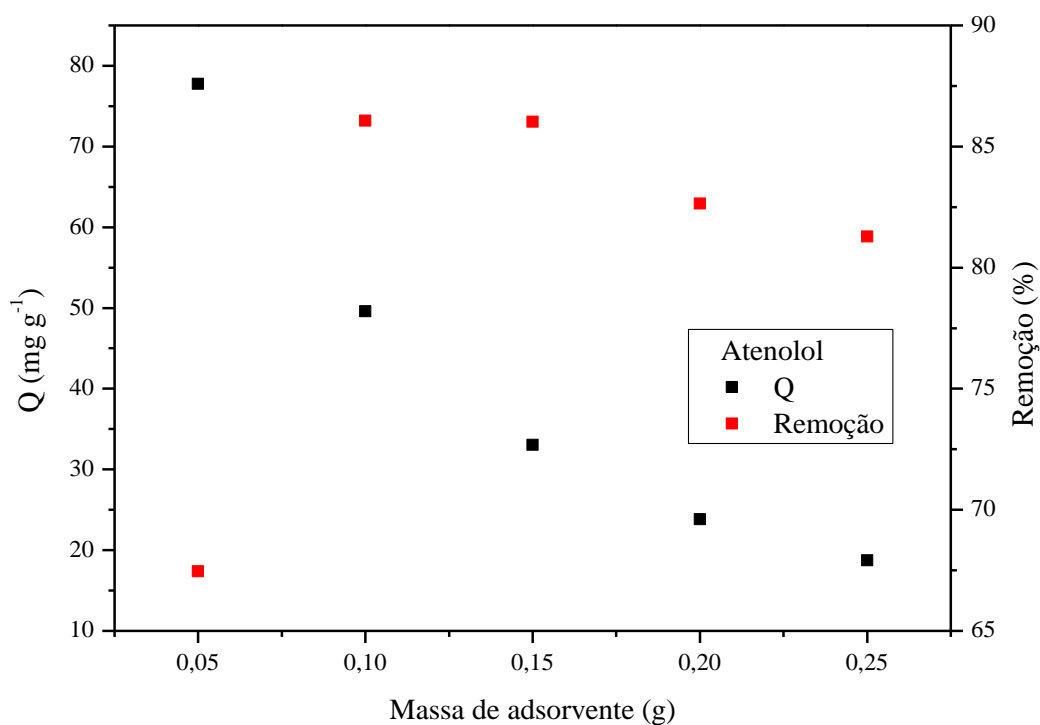


Figura 11 - Remoção (%) de ATL em função da massa de adsorvente.

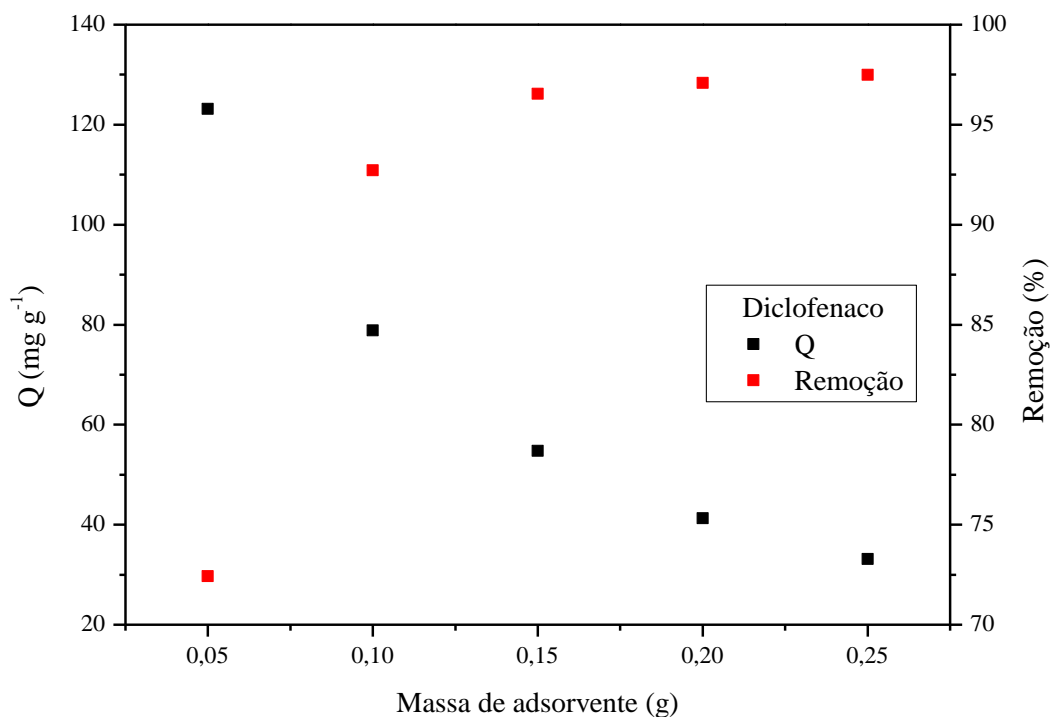


Figura 12 - Remoção (%) de DIC em função da massa de adsorvente.

É possível observar que, com o aumento da concentração de adsorvente no sistema, a remoção dos fármacos aumenta gradativamente até que, a partir de uma dada concentração de sólido, o percentual de remoção ficou aproximadamente constante para todos os fármacos. A massa de remoção ótima foi definida com

0,15g de sólido adsorvente para os fármacos, pois em dosagens acima de 0,15 g o acréscimo no nível de remoção foi mínimo (inferiores a 3%), não sendo viável economicamente. Nas condições de 0,15 g a remoção alcança um valor máximo de 90% para a AAS, 86% para o ATL e 97% para o DIC.

O aumento da quantidade de sólido no sistema possibilita o aumento da área de adsorção. Quando o sistema entra em equilíbrio, este não exerce mais uma grande influência sobre a remoção visto que as interações entre soluto/soluto são mais fortes que as interações soluto/adsorvente, quando em concentrações baixas. Esse comportamento é observado em sistemas batelada devido ao estabelecimento do equilíbrio entre o adsorvato retido no adsorvente e o soluto em solução (OZER; OZER; OZER, 2004).

Tabela 2 - Parâmetros otimizados para os fármacos

	pH	Tempo (min)	Dosagem (g)	Q (mg g ⁻¹)	C _f (mg L ⁻¹)	Remoção (%)
AAS	4			30,61	5,24	90
ATL	8	60	0,15	33,44	7,26	86
DIC	6			54,74	2,94	97

4.4 Cinética de adsorção

Com o intuito de investigar o mecanismo e a cinética de adsorção dos fármacos em carvão ativado, uma curva da quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente, Q_t (mg g⁻¹) em função do tempo foi construída.

Nas Figuras 13, 14 e 15 constam os pontos obtidos experimentalmente e as curvas teóricas, para comparação, referentes aos modelos de pseudo-primeira (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para AAS, ATL e DIC.

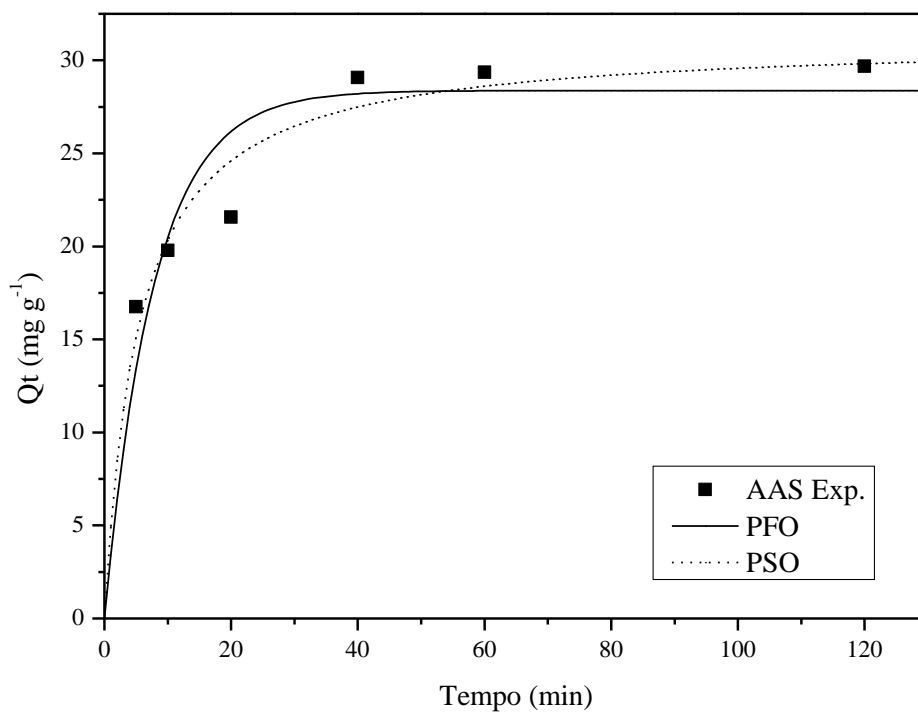


Figura 13 - Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) em função do tempo para AAS.

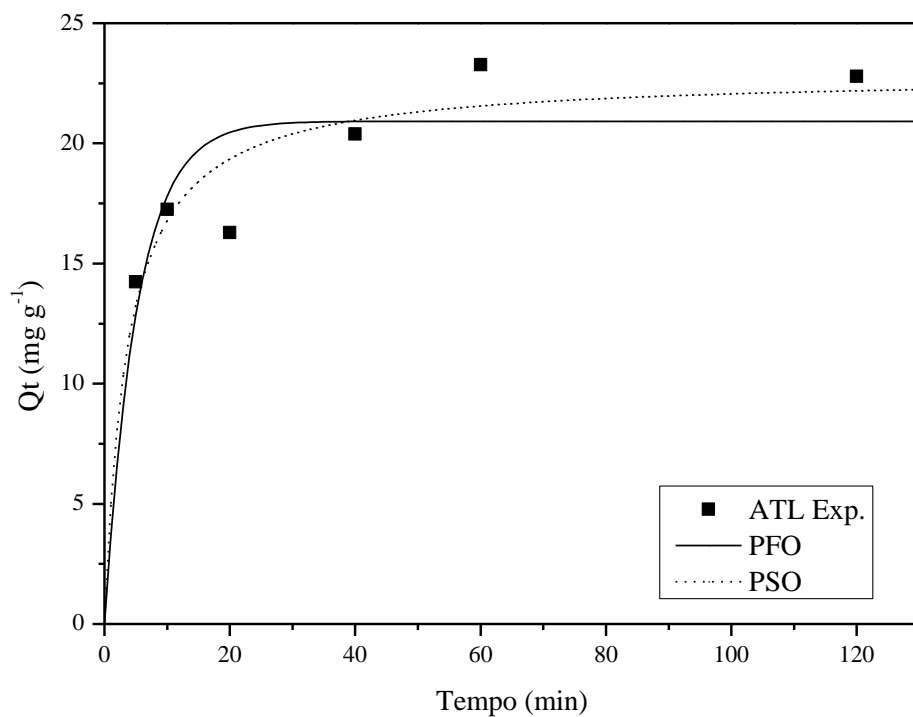


Figura 14 - Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) em função do tempo para ATL.

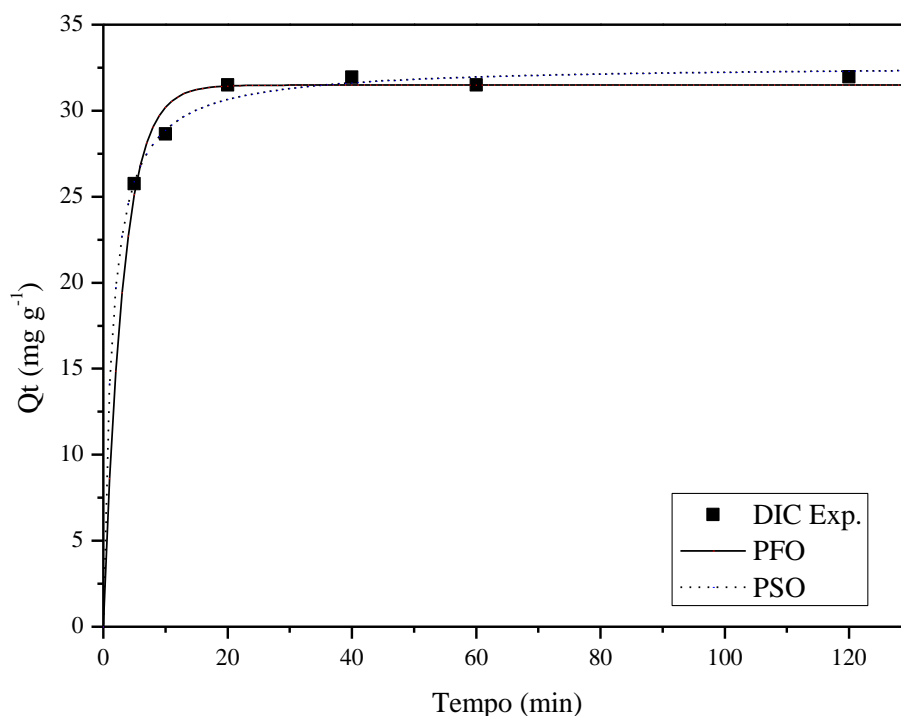


Figura 15 - Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) em função do tempo para DIC.

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos e coeficientes de ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os fármacos.

Modelo Cinético	Parâmetros	AAS	ATL	DIC
Pseudo-primeira ordem	K_1	0,128	0,190	0,320
	Q_t	28,38	20,92	31,49
	R^2	0,807	0,586	0,902
Pseudo-segunda ordem	K_2	0,006	0,012	0,023
	Q_t	31,14	22,86	32,66
	R^2	0,907	0,792	0,962

É possível observar pelas Figuras 13, 14 e 15 e pelos dados apresentados na Tabela 3 que o modelo que melhor indica os dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem. Apesar de não ter sido possível realizar os ensaios em duplicata, o que incluiria o erro experimental, o modelo de PSO apresentou um coeficiente de determinação superior (R^2) ao encontrado pelo modelo PFO para todos os fármacos, o que sugere que este seja o mecanismo de cinética.

Os parâmetros cinéticos obtidos para os modelos, presentes na Tabela 3, corroboram para validar a hipótese de cinética de pseudo-segunda ordem. Segundo Ho e McKay (1998), o modelo de pseudo-segunda ordem assume que a

quimissorção é o mecanismo que controla o processo de adsorção. Portanto, este modelo (PSO) se ajusta melhor aos dados experimentais.

4.5 Isotermas de adsorção

Nas Figuras 16 e 17 estão representadas as isotermas de adsorção obtida para o AAS e DIC bem como o ajuste dos modelos de Freundlich e Langmuir. Os valores estimados dos parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir, bem como os respectivos valores de coeficiente de determinação para a adsorção de cada fármaco são apresentados na Tabela 4. A temperatura, onde foram realizados os ensaios, foi de aproximadamente 25 °C em ambiente controlado.

Tabela 4 - Parâmetros dos modelos de Freundlich e Langmuir para adsorção de AAS e DIC.

Modelo Isoterma	Parâmetros	AAS	ATL	DIC
Langmuir	K_L	0,080	-	0,153
	$Q_{máx}$	95,46	-	158,46
	R^2	0,986	-	0,986
Freundlich	K_F	11,07	-	30,42
	n	1,793	-	2,223
	R^2	0,965	-	0,954

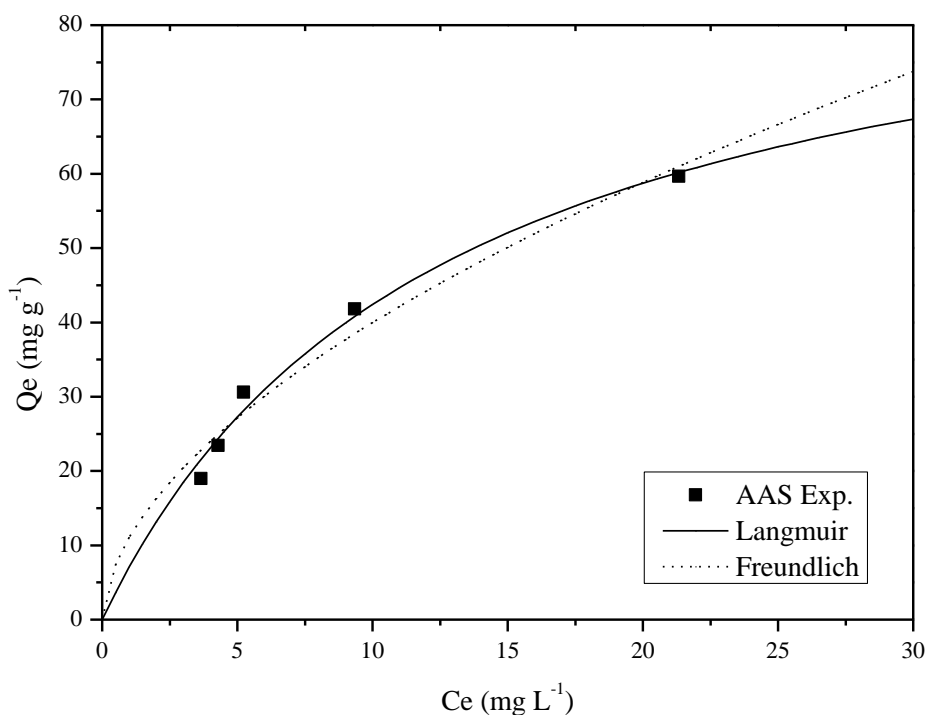


Figura 16 - Isoterma de adsorção para AAS.

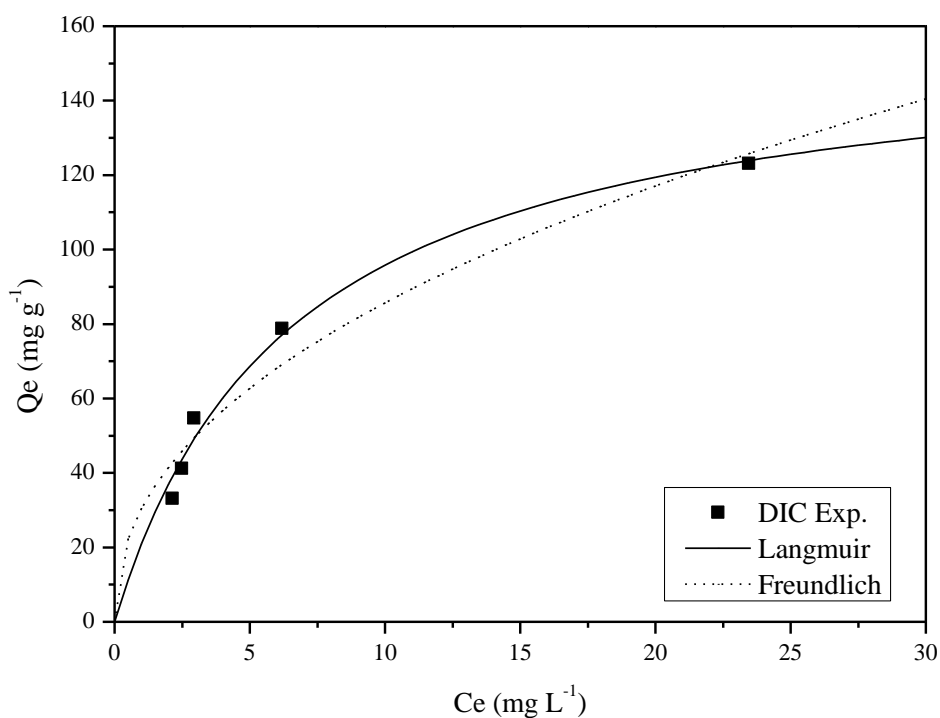


Figura 17 - Isoterma de adsorção para DIC.

A partir das Figuras 16 e 17 algumas conclusões podem ser obtidas com base no formato da isoterma do CAE. Por ser côncava em relação ao eixo da concentração final, ela é dita favorável, apresentando elevada capacidade de adsorção mesmo em concentrações baixas dos poluentes, um indicativo da boa afinidade do carvão pelos fármacos AAS e DIC.

Pela análise gráfica e pela análise dos parâmetros estatísticos é possível verificar que o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais do que o modelo de Freundlich para o AAS e DIC. Para este modelo o valor do R^2 obtido foi de 0,986 para ambos os fármacos. O modelo de Langmuir prevê que o fenômeno que ocorre é a quimissorção em monocamada, além de cada sítio ativo comportar apenas uma molécula.

De acordo com Langmuir (1916), no equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção se igualam, e a capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$) é atingida pelo adsorvente. Pelo modelo, o parâmetro $Q_{máx}$ calculado foi de $95,46 \text{ mg g}^{-1}$ para AAS, $158,46 \text{ mg g}^{-1}$ para DIC.

Ainda, o valor de k_L (constante de energia de sorção ou afinidade) indica se o processo é favorável e a afinidade entre o adsorvente e adsorvato. Quanto maior o valor de k_L , maior a força motriz para a adsorção, e em geral não ultrapassa o valor

de 1 (ZANELLA, 2012). Os valores de k_L encontrados são de 0,080 e 0,153 para AAS e DIC, respectivamente.

Para o caso do ATL, nenhum modelo conseguiu descrever o comportamento dos dados experimentais. Por esta razão, não foi possível ajustar os modelos aos dados. Os pontos experimentais apresentaram-se muito dispersos, não seguindo nenhuma tendência. Tal fato pode ser decorrente do excesso de material adsorvente, o qual pode ter acarretado a aglomeração das partículas sólidas. Isso leva à diminuição da quantidade adsorvida, inviabilizando a construção das isotermas. Este efeito está relacionado a sobreposição dos sítios ativos, dificultando a estabilização das moléculas adsorvidas que podem migrar de uma superfície a outra (DUTTA et al, 2015).

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho teve como objetivo estudar o potencial do engaço de uva como sólido adsorvente na remoção dos fármacos ácido acetilsalicílico, atenolol e diclofenaco de soluções aquosas em processo batelada, utilizando-se o engaço na sua forma de carvão ativado.

Com base nos resultados obtidos, a utilização do engaço da uva como adsorvente mostrou-se possível para a remoção dos fármacos em sua forma de carvão ativado. Foi estudado a influência dos parâmetros pH, concentração de sólido adsorvente e tempo de contato entre as fases. Os ensaios de variação de pH determinaram que maiores remoções de AAS foram atingidas em pH 4 (pH natural das soluções sintéticas), atenolol em pH 8 e diclofenaco em pH 6. A concentração de sólido sorvente em que se assumiu a melhor condição de sorção foi $1,5 \text{ g L}^{-1}$ e o tempo de residência mais adequado encontrado foi 60 min para todos os fármacos. A remoção nestas condições foi de 90% de AAS, 86% de ATL e 97% de DIC

Nos estudos cinéticos, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem com R^2 de 0,907 0,792 0,962 para AAS, ATL e DIC respectivamente indicando que a quimissorção é o mecanismo que controla o processo de adsorção.

Nos estudos de equilíbrio, o modelo teórico de Langmuir se ajustou de forma satisfatória aos dados experimentais para os fármacos AAS e DIC, com coeficiente de determinação muito próximo de 1 ($R^2 = 0,986$). Este resultado indica que o mecanismo de adsorção é químico (quimissorção), ocorrendo fortes ligações entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, e formação de monocamada.

No caso do atenolol o excesso de material adsorvente pode ter causado o acúmulo das partículas, e conseqüentemente a sobreposição dos sítios ativos, diminuindo assim a adsorção para altas concentrações de sólido impossibilitando a construção das isotermas.

Por fim, conclui-se que a adsorção do AAS, ATL e DIC em carvão ativado de engaço de uva nas condições estudadas é favorável obtendo-se índices de remoção elevados. Desta forma, a adsorção apresentou-se como uma operação interessante para o tratamento de águas contaminadas com estes fármacos.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões de trabalhos futuros que poderiam complementar o presente estudo propõe-se:

- Amplificar o estudo do engaço de uva em sua forma *in natura* como material adsorvente;
- Sintetizar mais material (CAE) e realizar duplicata (ou triplicatas) nos ensaios de adsorção;
- Avaliação da influência da temperatura no processo, pela construção de isotermas em diferentes temperaturas.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A W.; GAST, A P. **Physical Chemistry of Surfaces Sixth Edition**. [s.l: s.n.]. v. 124.

ALDER, A. C.; BRUCHET, A.; CARBALLA, M.; CLARA, M.; JOSS, A.; LÖFER, D.; CARDELL, C. S.; MIKSCH, K.; OMIL, F.; TUHKANEN, T., TERNES, T. A. Consumption and Occurrence. Ternes, T.A., Joss, A. (Eds.), *The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management*. **IWA Publishing**, 2006.

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

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 280, n. 2, p. 322–333, 2004.]

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Consulta de produtos – medicamentos. Portal ANVISA. Disponível em: <http://www7.anvisa.gov.br/datavisa/consulta_produto/Medicamentos>. Acesso em: 05 maio. 2018.

BAJPAI, S. K.; BHOWMIK, M. Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solution using polyaniline as a potential sorbent. I. Kinetic studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, 2010, p. 3615-3622.

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

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, 2003, p. 523-530.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. **Uva**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/uva>>. Acesso em: 13 maio 2018.

BUENO, C.S.; WEBER, D.; OLIVEIRA, K.R. (2009). Farmácia Caseira e Descarte de Medicamentos no Bairro Luiz Fogliatto do Município de Ijuí – RS. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 30, n. 2, p. 75-82.

CARNEIRO, F. Descartar medicamentos vencidos ainda é problema. São Paulo: Universidade Metodista de São Paulo. Disponível em: <<http://www.metodista.br/rroonline/rrjornal/2011/ed.970/descartarmedicamentos-vencidos-ainda-e-problema> . Acesso em: 13 mai. 2018.

CATALUÑA, Ernesto Veses. As uvas e os vinhos. 3.ed. São Paulo: Globo, 1991. p215.

CHEN, H.-C.; WANG, P.-L.; DING, W.-H. Using liquid chromatography–ion trap mass spectrometry to determine pharmaceutical residues in Taiwanese rivers and wastewaters. **Chemosphere**, v. 72, p. 863-869, 2008.

CIOLA R. **Fundamentos da catálise**, 1ª edição, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.

DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; KONUKMAN, A. E. S. Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 154, n. 1–3, p. 787–794, 2008.

DEL VECCHIO, P. **Remoção de ácido acetilsalicílico por adsorção**. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2016

DEO R., Halden R. (2013). Pharmaceuticals in the built and natural water environment of the United States. *Water* 5(3) 1346-1365. doi:10.3390/w5031346.

EMBRAPA – Empresa brasileira de pesquisa agropecuária <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/9952204/artigo-desempenho-da-vitivinicultura-brasileira-em-2015>> acesso 03 de junho 2018.

DUTTA, M. *et al.* Adsorption of acetaminophen by using tea waste derived activated carbon. **International journal of environmental sciences**, 2015. v. 6, n. 2, p. 270–281.

EHRENPREIS S., EHRENPREIS E. D. Clinician's handbook of prescription drugs. McGraw-Hill: New York. 2001.

EICKHOFF, P.; HEINECK, I.; SEIXAS, L.J. (2009). Gerenciamento e destinação final de medicamentos: uma discussão sobre o problema. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 90, n. 1, p. 64-68.

EL-KHAIARY, Mohammad I. Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 158, n. 1, p. 73–87, 2008.

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

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

FOUST S.A., WENZEL A., CLUMP W.C., MAUS L., ANDERSEM B.L. **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

FREUNDLICH, H. M. .. Over the adsorption in solution. **J. Phys. Chem**, [s. l.], v. 57, p. 385–470, 1906.

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

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

HOLST A, Evers H. Experimental studies of new topical anaesthetics on the oral mucosa. *Swed Dent J* 1985; 9: 185-91.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 76, n. 5, p. 332-340, 1998.

HUGHES S., Kay P., Brown L. (2013). Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. *Environmental Science & Technology* 47 (2) 661-677. doi: 10.1021/es3030148.

Instituto brasileiro do Vinho - IBRAVIN - Disponível em: <<http://www.ibravin.org.br/Noticia/safra-de-uva-2017-e-recorde-no-rio-grande-do-sul/281>> Acessado em 13 maio 2018

KOBYA M. **Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies**. *Bioresource Technol.*, v.91, p.317-321, 2004.

KUMMERER K. (2010). Pharmaceuticals in the environment. *Annual Review of Environment and Resources* 35 57-75. doi: 10.1146/annurev-environ-052809-161223.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **J. Am. Chem. Soc.**, [s. l.], v. 38, p. 2221–2295, 1916.

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

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

MARTINEZ, V.; MAGUREGUI, M. I.; JIMÉNEZ, R. M.; ALONSO, R. M. Determination of the pKa values of b-blockers by automated potentiometric titrations. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, v. 23, p. 459, 2000.

MELO, Silene Alessandra Santos . Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009 .Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000100034&lng=en&nrm=iso> acesso on 09 June 2018.

MORASCH, B.; BONVIN, F.; REISER, H.; GRANDJEAN, D.; ALENCASTRO, L. F.; PERAZZOLO, C.; CHÈVRE, N.; KOHN, T. Occurrence and fate of micropollutants in the vidy bay of lake Geneva, Switzerland. Part II: Micropollutant removal between wastewater and raw drinking water. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 29, p. 1658-1668, 2010.

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

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

NANAKI, S. G.; KYZAS, G. Z., TZEREME, A.; PAPAGEORGIOU, M.; KOSTOGLU, M.; BIKIARIS, D. N.; LAMBROPOULOU, D. A. Synthesis and characterization of

modified carrageenan microparticles for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, v. 127, p. 256–265, 2015.

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

ÖNAL Y., C. AKMIL-BASAR Ç., SARICI-ÖZDEMİR Ç. **Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization**. *J. Hazard. Mater.*, v.148, p.727–734, 2007.

OZER, A.; OZER, D.; OZER, A. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochemistry*, v. 39, p.2183-2191, 2004.

PAPAGEORGIOUA, M.; KOSMAB, C.; LAMBROPOULOU, D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in central greece. **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 547-569, 2016.

PRADE, L. Ácido acetilsalicílico: o comprimido 1.001 utilidades, **Viva Saúde**, n.22, 2006.

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

PORTINHO, R. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption **Journal of Environmental Management** Volume 202, Part 1, 1 November 2017, Pages 178-187.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater - **A review Science of the Total Environment**, 2004.

PURKAIT M.K., DASGUPTA S., DE S. **Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption.** J. Environ. Manage., v.76, p.135-142, 2005.

RIBEIRO, G. A. C.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; VIEIRA, A. P. Casca de arroz in natura e tratada com ácido nítrico como adsorventes para remoção do corante têxtil violeta brilhante remazol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 51., 2011. São Luís. Anais... São Luís, 2011.

RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013.

RODIL, R.; QUINTANA, J. B.; CONCHA-GRAÑA, E.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; PRADA-RODRÍGUEZ, D. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). **Chemosphere**, v. 86, p. 1040-1049, 2012.

RODRIGUES, C.R.B. (2009). Aspectos legais e ambientais do descarte de resíduos de medicamentos. 2009. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa

RUTHVEN.M.D. **Encyclopedia of Separation Technology**, v.1, p. 94-126, 1997.

SZABÓ, L. et al. Hydroxyl radical induced degradation of salicylates in aerated aqueous solution. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 97, p. 239–245, 2014.

UEDA, J.; TAVERNARO, R.; MAROSTEGA, V.; PAVAN, W. (2009). Impacto Ambiental do descarte de fármacos e estudo da conscientização da população a respeito do problema. **Revista Ciências do Ambiente** (on-line), v. 5, n. 1. Disponível em: . Acesso em: 13 maio. 2018.

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.