

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

**AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DA HABILIDADE DO
CARVÃO ATIVADO EM ADSORVER CAFEÍNA
MÚLTIPLAS VEZES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Júlia Viola Matzenbacher Hübner

Porto Alegre

2020

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

**AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DA HABILIDADE
DO CARVÃO ATIVADO EM ADSORVER
CAFEÍNA MÚLTIPLAS VEZES**

Júlia Viola Matzenbacher Hübner

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito
parcial para obtenção do título de Mestre de Engenharia

Área de concentração: Operações Unitárias

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

Porto Alegre

2020

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação intitulada Avaliação Experimental da Habilidade do Carvão Ativado em Adsorver Cafeína Múltiplas Vezes, elaborada por Júlia Viola Matzenbacher Hübner, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Dra. Tatiana Calvete – DEQUI UFRGS

Prof. Dra. Fernanda Souza – Universidade La Salle

Profa. Dra. Cristiane Oliveira Rodrigues
Departamento de Farmacociências (DFC) –
UFCSPA

AGRADECIMENTOS

Não foi fácil!

Finalizar esta etapa foi um grande desafio e só foi possível devido às pessoas incríveis que tenho ao meu redor e que não me deixaram duvidar do meu potencial e desistir nos momentos difíceis.

Agradeço primeiramente ao meu parceiro de vida Bruno por me colocar “aquela pressão” para finalizar este trabalho, acreditar em mim, me mostrar o meu potencial e por todo apoio oferecido em todo esse processo. Eu te amo, somos ótimos juntos!

Agradeço à minha amada “Família Coração”: meu pai Eugênio, minha mãe Claudia e a minha irmã Laura. Vocês são maravilhosos! Sou muito grata por esse amor gigante que transmitimos diariamente e que percorre estados. Nossa união é única.

Aos meus primos Lucas e Mateus por serem meus melhores amigos desde a época da laranjinha, dos “motoqueiros fantasmas” e das brincadeiras de mosca e de selva.

Aos meus amigos e colegas do LASOP, pela ajuda e a amizade que vivenciamos, especialmente, às minhas amigas Nathi (muito mais que isso né? Te amo!), Paola, Cassandra e Morgana pela grande sintonia que tivemos.

À bolsista de iniciação científica Luana pela parceria para realizar este trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de realizar o meu Mestrado. À CAPES pelo apoio financeiro durante o período de dedicação exclusiva, que viabilizou a concretização deste trabalho.

À minha orientadora, Prof^a Liliana, agradeço imensamente pela amizade, confiança, pelos ensinamentos transmitidos e pela paciência, sei que o percurso dessa dissertação não foi o esperado, mas foi feito com amor.

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

RESUMO

A identificação de poluentes emergentes do meio ambiente nos recursos hídricos e a incerteza de seus impactos, incentivou a busca por técnicas de tratamento de efluentes capazes de remover efetivamente essa classe de poluentes da água. Entre os poluentes emergentes, inclui-se a cafeína, produto de alto consumo mundial que pode ser encontrado em bebidas, alimentos e composições farmacêuticas. Entre várias técnicas existentes, a adsorção em carvão ativado apresenta potencial para remoção dessa classe de poluentes. O processo apresenta como uma vantagem, a possibilidade de reaproveitamento do sorvente através de sua regeneração. No entanto, à medida que o sólido é submetido a sucessivos ciclos de adsorção-regeneração, há uma redução gradual da capacidade adsorptiva do carvão ativado. Assim, o presente estudo tem como objetivo avaliar a habilidade do carvão ativado em absorver cafeína múltiplas vezes, a fim de verificar a capacidade de reuso do mesmo. Acetato de etila, etanol, ácido clorídrico e hidróxido de amônio foram utilizados como promotores da dessorção da cafeína do sólido saturado. Foram avaliadas as condições ideais para a remoção de cafeína na faixa de pH de 2,00 a 10,00, concentração de sólido sorvente de 0 a 25 gL⁻¹ e tempo de contato de 10 a 120 min, a eficiência de dessorção dos solventes avaliados e a habilidade do carvão ativado em realizar ciclos de adsorção-regeneração. Avaliou-se o uso de um solvente fresco a cada ciclo de regeneração e, para tornar o processo mais econômico e ecológico, a mesma solução de solvente. Os resultados mostraram que a maior remoção de cafeína foi observada em pH natural, aproximadamente 7, tempo de residência de 50 min e concentração de adsorvente de 10 g.L⁻¹. Os solventes que continham acetato de etila na composição apresentaram melhores resultados. Para sete adsorções seguidas, utilizando sempre um solvente fresco obteve-se uma eficiência de regeneração de 95% e 68% quando o mesmo volume de solvente é utilizado. Assim, conclui-se que o processo de adsorção com carvão ativado granular comercial é eficaz na remoção de cafeína de soluções aquosas, podendo tratar um grande volume de solução com o mesmo sólido quando regenerado por um solvente com acetato de etila na composição, trocando o montante de solvente após alguns ciclos.

Palavras-chaves: cafeína, adsorção, regeneração por solventes, carvão ativado, acetato de etila

ABSTRACT

The presence of pharmaceuticals compounds in water resources has encouraged the search for polishing techniques in water treatment. Adsorption with activated carbon is one of the most effective and versatile operations for micropollutants removal; However, during adsorption process, there is a gradually reduction of adsorption efficiency of the activated carbon and an effective regeneration process is required. In this work, ethyl acetate, ethanol, hydrochloric acid and ammonia solution were used to regenerate exhausted activated carbon used for caffeine removal from aqueous solution. The ideal conditions for caffeine removal, the desorption efficiency of regenerant solvents and the ability of the activated carbon to be regenerated in adsorption-regeneration cycles were evaluated. The results showed that the highest removal of caffeine were observed at natural pH, residence time of 50 min and adsorbent concentration 10 g.L^{-1} . The activated carbon were effectively regenerated using a solvent with ethyl acetate in composition. The regenerant solvent could effectively recover the adsorption activity and repeatedly regenerate the activated carbon when a new amount of solvent is used in each regeneration step, after seven adsorption essays, using the same regenerated solid sorvent it was obtained a regeneration efficiency of 95%. This result reduces when the same amount of regenerant solvent were used in all adsorption cycles, it was obtained a regeneration efficiency of 58%, after eleven adsorption.

Keywords: Adsorption, Caffeine contamination, Activated carbon regeneration, Solvent regeneration, Ethyl acetate

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
SUMÁRIO	xiii
LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE TABELAS	xvii
LISTA DE SÍMBOLOS	xix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xxi
Capítulo 1	3
Introdução	3
1.1 Objetivos	5
Capítulo 2	6
Revisão Bibliográfica	6
2.1. Contaminação de recursos hídricos	6
2.1.1. Contaminação dos recursos hídricos por fármacos	8
2.1.2. Cafeína	11
2.1.3. Legislação	13
2.2. Remoção de poluentes emergentes de matrizes ambientais	15
2.3. Sorção	19
2.3.1. Materiais adsorventes	22
2.3.2. Carvão ativado	25
2.3.3. Adsorção em batelada	26
2.4. Regeneração de sólido sorvente	29
2.4.1. Regeneração por solventes	32
2.4.2. Escolha do solvente para a regeneração	35
2.4.3. Escolha de solventes para regeneração de carvão ativado saturado com cafeína	37

Capítulo 3	39
Materiais e Métodos	39
3.1. Metodologia aplicada	39
3.1.1. Parte 1: Estudo prévio da adsorção de cafeína por carvão ativado	40
3.1.2. Parte 2: Avaliação preliminar da dessorção de cafeína do carvão ativado utilizando um solvente	44
3.1.3. Parte 3: Estudo da habilidade do carvão ativado em realizar múltiplos ciclos de adsorção-regeneração	46
Habilidade regenerativa do carvão ativado	46
Capítulo 4	49
Resultados	49
4.1.1. Determinação do pH da solução	49
4.1.2. Determinação do tempo de contato	51
4.1.3. Determinação da concentração de sólido sorvente	53
4.3. Parte 3: Estudo da habilidade do carvão ativado em realizar múltiplos ciclos de adsorção-regeneração	58
4.3.1. Habilidade regenerativa do carvão ativado	58
4.3.2. Viabilidade do uso de um mesmo volume de solvente	60
4.3.3. Volume mínimo de acetato de etila	62
4.3.4. Viabilidade do uso dessa metodologia em colunas de leito fixo	64
Capítulo 5	66
Conclusão	66
REFERÊNCIAS	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rotas percorridas pelos fármacos até a contaminação da água potável.	9
Figura 2: Representação estrutural da cafeína.	12
Figura 3: Representação esquemática do processo de adsorção.	20
Figura 4: Representação do ciclo adsorção e regeneração do carvão ativado e as possibilidades para cada etapa do processo.	29
Figura 5: Métodos de regeneração de sólido sorvente.	30
Figura 6: Esquema do procedimento utilizado para o estudo da regeneração de carvão ativado por solventes.	40
Figura 7: Metodologia aplicada nos ensaios de adsorção.	41
Figura 8: Curva de calibração para obtenção da concentração de cafeína através de medidas de absorbância.	42
Figura 9: Metodologia aplicada para os ensaios de dessorção.	45
Figura 10: Influência do pH da solução na eficiência de remoção de cafeína pelo carvão ativado granular para 10 e 20 mg.L ⁻¹ de concentração inicial de cafeína. Condições experimentais: Concentração de CAG: 10g.L ⁻¹ ; Volume de solução: 100mL; Tempo de contato: 60 min.	50
Figura 11: Influência do tempo de contato do CAG com a solução de cafeína na eficiência de remoção do poluente para 10 e 20 mg.L ⁻¹ de concentração inicial de cafeína. Condições experimentais: pH da solução: natural (entre 6 e 7); Concentração de CAG: 10g.L ⁻¹ ; Volume de solução: 100mL.	51
Figura 12: Influência da concentração de sólido sorvente na eficiência de remoção de cafeína para soluções de 10 e 20 mg.L ⁻¹ . Condições experimentais: pH da solução: natural (entre 6 e 7); Volume de solução: 100mL; Tempo de contato: 50 min.	53
Figura 13: Eficiência de dessorção de cafeína para as soluções regenerantes: S1-HCl (2M); S2-NH ₄ OH (2M); S3-Acetato de etila puro; S4-Etanol puro; S5-Acetato de etila/etanol (25:75); S6-Acetato de etila/etanol (50:50); S7-Acetato de etila/etanol (75:25); S8-Etanol/água (50:50); S9-Acetato de etila/etanol/água (50:25:25).	56

Figura 14: Remoção de cafeína por adsorção em batelada em cinco ciclos consecutivos usando o mesmo carvão ativado após regeneração para as soluções regenerantes: S3– Acetato de etila puro; S6–Acetato de etila/etanol (50:50); S9–Acetato de etila/etanol/água (50:25:25).	59
Figura 15: Eficiência de regeneração do solvente S9 – Acetato de Etila/Etanol/Água (50:25:25) em sete ciclos consecutivos usando um novo volume de solvente a cada ciclo e o mesmo volume para todos os ciclos.	61
Figura 16: Eficiência de adsorção de cafeína após realização de ciclos adsorção-regeneração utilizando diferentes proporções de acetato de etila na solução regenerante.	63
Figura 17: Eficiência de dessorção de cafeína para as soluções regenerantes após ensaios em condição seca e úmida para as soluções: S3 – Acetato de etila puro; S6 – Acetato de etila / etanol (50:50).	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades da cafeína	12
Tabela 2: Características da adsorção física e química.	20
Tabela 3: Tipos básicos de sorventes industriais.....	23
Tabela 4: Classificação de materiais adsorventes comuns.	23
Tabela 5: Classificação dos tamanhos de poros.	24
Tabela 6: Resumo dos principais trabalhos encontrados na literatura sobre regeneração por solventes.	32
Tabela 7: propriedades determinadas para o carvão ativado comercial utilizado no desenvolvimento deste trabalho.	41
Tabela 9: Solventes regenerantes utilizados para dessorver cafeína do sólido sorvente e os respectivos símbolos.	44
Tabela 10: Características e propriedades principais dos solventes utilizados para dessorção.....	45

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>A₀</i>	absorbância da solução
<i>ABET</i>	área superficial calculada pelo método BET, em m ² g ⁻¹
<i>C₀</i>	concentração inicial, em mg L ⁻¹
<i>C_f</i>	concentração final, em mg L ⁻¹
<i>t</i>	<i>tempo, em minutos</i>
<i>m</i>	massa de adsorvente, em g
<i>w</i>	diâmetro de poro

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET	Método Brunauer– Emmett–Teller
CAG	Carvão ativado granulado
CA	Carvão ativado
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
ED	Eficiência de Dessorção
EMEA	<i>European Agency for the Evaluation of Medical Products</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ETEs	Estações de tratamento de efluentes
ETAs	Estações de tratamento de águas
ER	Eficiência de Regeneração
FET	<i>Fish Embryo Acute Toxicity Test)</i>
NEPA	<i>National Environmental Policy Act</i>
OI	Osmose inversa
OECD	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>
PCZ	Ponto de Carga Zero, ou ponto isoelétrico
POA	Processo oxidativo avançado
UE	União Europeia
UF	Ultrafiltração
U.S.EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
USFDA	<i>Food and Drug Administration</i>
UV	Radiação ultravioleta
WFD	<i>Water Framework Directive</i>

Capítulo 1

Introdução

O principal recurso natural que garante a saúde dos seres vivos e do meio ambiente é a água. No entanto, apenas 0,3% da quantidade total de água no planeta é proveniente de água doce que, geralmente, é encontrada poluída por substâncias de origem antropogênica e natural, gerando um enorme risco ecológico e à saúde (Esterhuizen-Londt et al., 2016). Com o crescimento rápido da população mundial e com o aumento das atividades industriais observa-se um maior consumo e uma poluição constante dos recursos hídricos, o que aumenta a preocupação com o meio ambiente.

Alguns dos poluentes tradicionalmente descartados nos recursos hídricos só puderam ser detectados graças à evolução dos equipamentos analíticos e geraram preocupação com a saúde: os poluentes emergentes. Essa classe de poluentes inclui os pesticidas, surfactantes, fármacos, hormônio, drogas ilícitas e produtos de cuidado pessoal. Esses contaminantes foram reconhecidos como um possível problema ambiental e pouco se sabe sobre os seus efeitos ao ambiente e aos seres vivos. Os poluentes emergentes e seus metabólitos já foram detectados em diversas fontes aquosas no mundo inteiro, desde rios e córregos d'água até na água potável (Żółtowska-Aksamitowska et al., 2018).

Entre as diversas substâncias classificadas como contaminantes emergentes inclui-se a cafeína, um estimulante do sistema nervoso central que, apesar de biodegradável, é detectado em diversas matrizes ambientais, sendo inclusive utilizado como um indicador de influência antropogênica. Uma explicação para a presença marcante da cafeína nos meios hídricos reside no fato dela ser a substância alteradora de comportamento mais consumida mundialmente, os seres humanos ingerem cafeína através de bebidas, alimentos e fórmulas farmacêuticas.

Um dos maiores desafios a serem vencidos é que a maioria dos compostos farmacêuticos não são completamente removidos nos sistemas convencionais de tratamento de efluentes, levando a persistência desses compostos aos recursos hídricos. Além disso muitos medicamentos são sintetizados para não serem facilmente degradáveis o que agrava a situação. Neste contexto, é essencial a obtenção de uma técnica de tratamento que seja eficiente na remoção desses contaminantes da água. Muitas metodologias são estudadas, entre elas, se destacam os processos oxidativos avançados, a separação por membranas e a adsorção em carvão ativado.

Dentre essas técnicas, a operação unitária de adsorção apresenta grande potencial. Essa tecnologia tem demonstrado sucesso na remoção de diversos poluentes emergentes em diversas matrizes ambientais. Além disso é uma técnica de fácil operação produzindo efluentes de alta qualidade sem formar subprodutos tóxicos com baixos custos de operação.

Durante o processo de adsorção, o poluente gradativamente ocupa os sítios ativos do carvão ativado até o sólido ficar saturado e assim, não possuir mais função adsortiva. Nesse estágio o sólido pode ser descartado e substituído por um novo ou passar por um processo de regeneração e garantir o seu reuso. Um processo eficiente de regeneração do carvão ativado é necessário para recuperar o máximo da capacidade de adsorção do sólido sem degradar o sólido e não causar danos à eficiência e custo do processo.

1.1 Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho consistiu em estudar a eficiência de remoção de cafeína de uma solução aquosa por adsorção em carvão ativado e avaliar a reutilização do sólido em ciclos adsorção-regeneração aplicando solventes para recuperação do sólido.

Os objetivos específicos para o desenvolvimento deste trabalho foram:

- a) avaliar experimentalmente quais as melhores condições operacionais de adsorção de cafeína pelo carvão ativado (variáveis: pH, tempo de contato e concentração de sólido);
- b) avaliar o uso de diferentes solventes para dessorver a cafeína sorvida no carvão ativado;
- c) compreender o processo de regeneração;
- d) escolher o melhor agente regenerante;
- e) verificar a habilidade de o carvão ativado em ser utilizado e regenerado múltiplas vezes com o agente regenerante que apresentou os melhores resultados;
- f) avaliar a possibilidade do uso da mesma porção de solvente nas regenerações;
- g) avaliar a relação mínima que pode ser utilizada do agente regenerante a fim de minimizar o volume do solvente;
- h) avaliar a viabilidade do uso dessa metodologia em colunas de adsorção em leito fixo;

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados os conceitos e teorias que embasaram e motivaram este estudo. Primeiramente será abordado uma breve contextualização sobre a contaminação dos recursos hídricos por fármacos, legislação e as técnicas mais utilizadas de remoção desses contaminantes de meios aquosos, com foco na adsorção e seus fundamentos. Após serão abordadas as técnicas de regeneração do carvão ativado, foco principal desse estudo, trazendo ênfase na regeneração por solventes.

2.1. Contaminação de recursos hídricos

A água é um recurso essencial para o desenvolvimento da vida de todos os seres vivos no planeta. O volume de água potável representa apenas 2,5% do total presente no planeta, sendo que a principal fonte de captação para consumo são os rios e córregos d'água, os quais representam apenas 0,49% das águas potáveis superficiais (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2007).

O crescimento rápido da população mundial, assim como o aumento das atividades industriais e agrícolas ocasionaram um maior consumo dos recursos hídricos, além de sua constante poluição através de descartes inapropriados. Sabe-se que qualquer modificação na água que reduza a sua usabilidade ou resulte em prejuízos aos organismos vivos é considerada poluição, sendo esta formalmente definida no Brasil através da Lei 6.938/1981, artigo 3º, inciso III (BRASIL, 1981).

O efluente proveniente de regiões urbanas e das atividades industriais e agrícolas é constituído de água e sólidos orgânicos e inorgânicos que podem estar suspensos e dissolvidos, além de um elevado teor de microrganismos, como bactérias, fungos, protozoários, vírus e helmintos. Após seu uso, uma parte deste efluente passa por um processo de tratamento para remover, reduzir ou converter em produtos inertes a carga de poluentes através de uma sequência de mecanismos físicos, químicos e biológicos, que constituem as estações de tratamento de efluentes (ETEs), enquanto outra parte ainda é diretamente descartada na fonte de consumo.

Alguns poluentes gerados por essas atividades são classificados como poluentes emergentes do meio ambiente. Esta classe de poluentes é representada por contaminantes ambientais que foram detectados no meio ambiente devido ao melhoramento das técnicas analíticas existentes e foram reconhecidos como um possível problema ambiental. Essa classe de compostos inclui-se os fármacos, produtos de cuidado pessoal, surfactantes, hormônios, drogas ilícitas, entre outros (Diamond et al., 2011; Naidu et al., 2016; Ramakrishnan et al., 2015; Souza & Féris, 2016; Stuart et al., 2012; Valcárcel et al., 2011). Os poluentes emergentes e seus metabólitos já foram detectados em rios (María Jesús Martínez Bueno et al., 2010; Valcárcel et al., 2011), águas subterrâneas (Godfrey et al., 2007; Stuart et al., 2012), plantas de tratamento de efluentes (M. J. Martínez Bueno et al., 2012; Rosal et al., 2010), água potável (Gabarrón et al., 2016; Huerta-Fontela et al., 2011), além de oceanos, solo e sedimentos (B. Halling-Sorensen j , S. Nors Nielsen, P. F. Lanzky & Jorgensen, 1998).

Apesar de muitos desses compostos serem estáveis, eles apresentam potencial de bioacumulação nos seres humanos (García-Mateos et al., 2015), além disso, a presença de poluentes emergentes na água já foi associada à disfunção endócrina, casos de toxicidade crônica e desenvolvimento de resistência patogênica nos seres vivos (Huerta-Fontela et al., 2011; Rosal et al., 2010).

2.1.1. Contaminação dos recursos hídricos por fármacos

Entre os contaminantes emergentes incluem-se os fármacos, moléculas naturais ou sintéticas utilizadas para prevenção, diagnóstico e tratamento da saúde humana e animal. Estes compostos são usualmente classificados de acordo com seus efeitos em analgésicos, anti-inflamatórios, betabloqueadores, reguladores lipídicos, antibióticos, antiepiléticos, antidepressivos, entre outros (Gabarrón et al., 2016; Ternes et al., 2002; Valcárcel et al., 2011). Normalmente, são capazes de atuar no organismo-alvo em concentrações extremamente baixas (Rivera-Utrilla et al., 2013).

Estima-se que, em 2018 o número de medicamentos vendidos no Brasil ficou em torno de 4,6 bilhões de embalagens com cerca de 6.154 diferentes produtos (ANVISA, 2019). Destes, ao menos 35% são adquiridos por automedicação. Os fármacos são responsáveis por 27% dos casos de intoxicações no país, sendo que 16% dos casos de intoxicação que levam a morte são causados por medicamentos (ROCHA, 2014).

Os fármacos, depois de consumidos e metabolizados pelo corpo humano são lançados no meio ambiente principalmente através do descarte doméstico de efluentes. Porém, seu aparecimento nos recursos hídricos é agravado pelo descarte de efluentes provenientes de hospitais e indústrias farmacêuticas, que apesar de representarem volumes menores, possuem uma concentração de fármacos até 150 vezes maior do que efluentes domiciliares (M. J. Martínez Bueno et al., 2012; CHONOVA et al., 2016; Huerta-Fontela et al., 2011; José Rivera-Utrilla et al., 2013). Uma representação esquemática, de acordo com as fontes e as rotas percorridas pelos fármacos até a contaminação da água potável é apresentada na Figura 1.

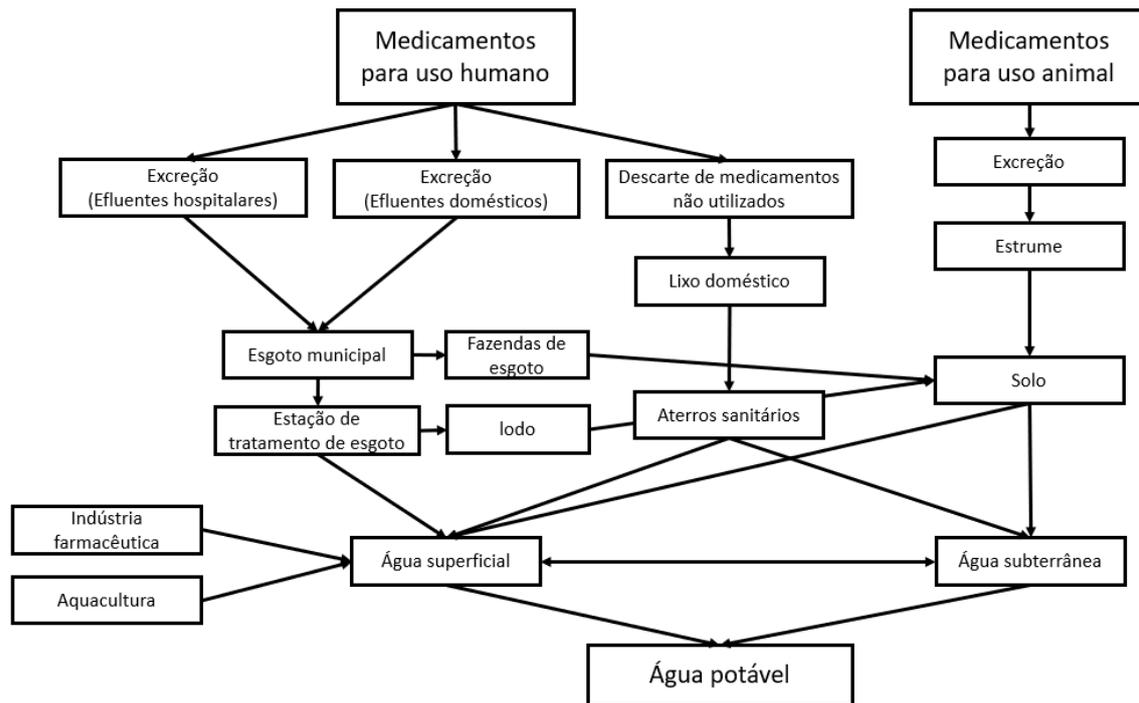


Figura 1: Rotas percorridas pelos fármacos até a contaminação da água potável.

Fonte: Adaptado de (Thomas Heberer, 2002).

Por serem moléculas complexas, biologicamente ativas e apresentarem características lipofílicas, os fármacos possuem baixa biodegradabilidade, característica que dificulta a sua remoção em sistemas convencionais de tratamento de efluentes, levando a persistência (FENT et al., 2006). Analisando a Figura 1, pode-se observar que a característica persistente dos fármacos leva o seu aparecimento em águas superficiais, subterrâneas e inclusive na água potável.

Segundo Naidu et al. (2016), estudos têm sido realizados e reportados pela reportados pela *Organisation for Economic Co-operation and Development* (OECD) (Lazorchak et al., 2012) e pela *Environmental Protection Agency* (EPA) (Oudejans et al., 2015) de forma a buscar um maior entendimento sobre a toxicidade de alguns contaminantes emergentes nos ecossistemas. Resultados indicaram que a presença de fármacos e medicamentos veterinários em mananciais de água podem causar danos hormonais em peixes e crustáceos (Daughton & Ternes, Thomas, 2009), além de comprometer o desenvolvimento na fisiologia de insetos e invertebrados (Sommer, 2002; Pascoe et al., 2003).

A poluição causada pelo despejo destes compostos em matrizes ambientais despertou o interesse de pesquisadores que, através de diversos estudos detectaram a presença

desses poluentes e propuseram técnicas para sua eliminação. Gabarrón et al. (2016) investigaram a presença de fármacos em amostras de água de uma estação de tratamento na Espanha. Os autores concluíram que as maiores concentrações encontradas foram de medicamentos analgésicos e anti-inflamatórios, com valores reportados acima de 100 ng.L^{-1} . Na Grécia, Kosma, Lambropoulou e Albanis (2014) investigaram a presença de 18 produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal em ETAs. Todos eles foram identificados em concentrações de até $96,65 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, sendo a cafeína, o paracetamol, o ibuprofeno e o diclofenaco os componentes em maior proporção.

Souza e Féris (2016) realizaram um estudo comparativo dos artigos publicados na literatura sobre fármacos em águas residuais hospitalares e municipais, concluíram que existem mais dados na literatura que cobrem as águas residuais municipais que hospitalares, que os antibióticos são encontrados nas maiores concentrações em efluentes hospitalares, que os contaminantes orgânicos rastreados tendem a ser apenas parcialmente removidos pelos tratamentos convencionais e que a detecção desses compostos revelou grande potencial risco para o ser humano e o meio ambiente. De acordo com este estudo, a classe de antibióticos é a classe que merece a maior atenção nos efluentes hospitalares, pois são presentes em concentrações mais altas que outros compostos, particularmente porque a resistência bacteriana é um dos problemas crescentes na comunidade científica e de grande relevância para o ambiente e à saúde humana e animal.

Loos et al. (2009) coletaram amostras de rios europeus de vinte e sete países diferentes, analisando a presença de trinta e cinco compostos selecionados. A cafeína foi encontrada em 95% das amostras, apresentando uma concentração média de 963 ng.L^{-1} , com valor máximo de 39.813 ng.L^{-1} , os maiores valores encontrados entre todos os compostos analisados. Santos et al. (2009) monitoraram a presença de seis fármacos no afluente e efluente de quatro estações de tratamento de água na Espanha ao longo de um ano, totalizando sessenta e três amostras. A cafeína foi encontrada em todas elas, apresentando concentração média de $6,17$ e $2,02 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ no afluente e efluente, respectivamente. A concentração máxima no efluente foi de $182 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$.

Deblonde, Cossu-Leguille e Hartemann (2011) coletaram dados de quarenta e quatro publicações com análises de poluentes emergentes no afluente e efluente de estações de

tratamento de água. No total, cinquenta e seis componentes foram listados no estudo, sendo que a cafeína apresentou a maior concentração no afluente: média de 56,634 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e máximo de 118 $\mu\text{g.L}^{-1}$. A concentração de cafeína média no efluente foi de 1,771 $\mu\text{g.L}^{-1}$, totalizando um percentual de remoção médio de 96,9%.

No Brasil, Canela (2013) analisou a presença de cafeína em cem amostras de água para consumo humano coletadas entre 2011 e 2012 de vinte e uma capitais mais o Distrito Federal do Brasil, concluindo que 93% das amostras apresentavam contaminação. Os valores encontrados variaram de 1,8 a 2.769 ng.L^{-1} para as cidades de Porto Velho e Porto Alegre, respectivamente. Além de apresentar a maior concentração, a cidade gaúcha exibiu o maior valor médio de 1.211 ng.L^{-1} .

Pereira et al. (2016) investigaram a presença de trinta e três componentes na Baía de Santos. Nove compostos foram encontrados, com a cafeína apresentando concentrações entre 84,4 e 648,9 ng.L^{-1} . Pessoa et al. (2014) avaliaram a remoção de hormônios estrogênicos em cinco estações biológicas de tratamento de água, no estado do Ceará. Segundo os autores, o afluente apresentou concentrações de até 3,19 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Outra pesquisa, conduzida por Machado (2010), avaliando a concentração de poluentes desta mesma classe, encontrou concentrações de até 13,45 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na Bacia do Alto Iguaçu, região metropolitana de Curitiba, estado do Paraná.

Estudando a presença de fármacos em matrizes aquosas, nota-se uma presença marcante da cafeína. Este poluente está presente em praticamente todas as amostras estudadas. A cafeína pode ser considerada como um fármaco devido a sua grande utilização como adjuvante em combinações analgésicas de medicamentos, podendo ser encontrada em remédios para gripe e analgésicos, além de anorexígenos, estimulantes e cosméticos com absorção transdérmica (Benowitz, 1990; OESTREICH-JANZEN, 2016).

2.1.2. *Cafeína*

A cafeína é um alcaloide pertencente à família das metilxantinas, sua estrutura e propriedades são apresentadas na Figura 2 e

Tabela 1 respectivamente.

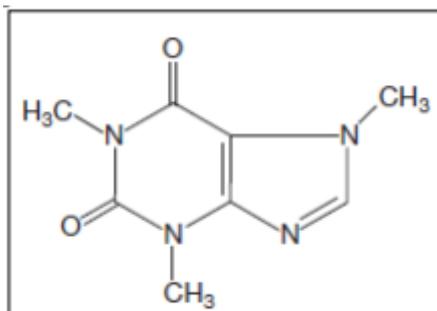


Figura 2: Representação estrutural da cafeína.

Fonte: (PREEDY, 2012)

Tabela 1: Propriedades da cafeína

Fonte: Adaptado de Souza & Féris (2015), Couto et al. (2015) e Masson et al. (2016)

Propriedade	Valor
N° CAS	58-08-2
Fórmula química	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
pKa	10,4
Massa molar	194,19 g.mol ⁻¹
Solubilidade em água	21,7 g.L ⁻¹ (20°C)
Tamanho	6.9 Å
Volume	0,34 nm ³

A cafeína pura apresenta-se na forma de um sólido branco, sem odor e com um leve gosto amargo. O composto é um estimulante do sistema nervoso capaz de aumentar a vigilância e, ao mesmo tempo, reduzir a fadiga e o tempo de reação em seres vivos.

O metabolismo da cafeína no corpo humano é bastante elevado e rápido, sendo apenas uma pequena quantidade excretada. Tendo características biodegradáveis, necessita de três a seis semanas para ser naturalmente mineralizada (Oestreich-janzen, 2016). Apesar de biodegradável, esse componente é detectado em diversas matrizes ambientais, sendo inclusive utilizado como um indicador de influência antropogênica, ou seja, marcador da presença de atividades humanas na região analisada.

Uma explicação para a presença marcante da cafeína nos meios hídricos reside no fato dela ser a substância alteradora de comportamento mais consumida mundialmente, com uma média estimada de 70 a 76 mg por pessoa por dia (Fredholm et al. (1999). Além de

estar presente nos medicamentos, onde usualmente não necessitam de prescrição médica e são vendidos em grandes volumes, os seres humanos ingerem cafeína através de bebidas produzidas a partir de plantas que contém esta substância, tais como café, chá, mate, guaraná e cola. Ademais, alguns alimentos como o chocolate também a substância.

É importante destacar que o consumo em quantidades moderadas de cafeína não causa efeitos adversos significativos à saúde humana. A ingestão máxima indicada é de até 200 mg em uma única dose ou de até 400 mg ao longo de um dia, quantidade que deve ser minimizada para quem possui problemas cardíacos (OESTREICH-JANZEN, 2016). (Elmolla & Chaudhuri, 2009). Rosin et al. (2014) realizaram a avaliação ecotoxicológica da cafeína por dois métodos diferentes: com embriões de peixe (método FET) e com larvas de zebrafish. Os resultados indicaram que não foi observada toxicidade aguda durante o ensaio com embriões, porém para os ensaios com larvas foi observado, após 48h de exposição, 40% de mortalidade e 95% de mortalidade após 96h. Já com a presença de subprodutos resultantes da degradação da cafeína, foi possível observar algum efeito sobre os embriões, com 10% de mortalidade após 48h e 25% de mortalidade após 96h de exposição. Já para o ensaio com larvas foi observada mortalidade de 50% e 85% após 48h e 96h de exposição, respectivamente.

Apesar de ser encontrada em concentrações muito pequenas nos estudos apresentados pela literatura, deve-se levar em conta o efeito que a cafeína pode causar nas demais formas de vida presentes nos meios hídricos e possíveis efeitos tóxicos sinérgicos quando combinada com outros poluentes comumente encontrados. De forma geral, as concentrações de cafeína investigada está na ordem de nano a microgramas por litro em matrizes ambientais, como estações de efluente doméstico, águas subterrâneas e águas de superfície, como rios e lagos (Caban et al., 2015; Gabarrón et al., 2016; GINEBREDÁ et al., 2010; Kasprzyk-Hordern et al., 2009).

2.1.3. Legislação

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

Nos Estados Unidos, a avaliação de risco ambiental de compostos farmacêuticos é exigida pela *Food and Drug Administration* - USFDA, órgão responsável pelo controle dos alimentos e medicamentos, sob a *National Environmental Policy Act* - NEPA de 1969 (US Congress, 1969). Em 1998, a *Environmental Protection Agency* - EPA promulgou regulamentos revisados para a indústria farmacêutica de forma a controlar a descarga de efluentes, assim como emissões atmosféricas (US Environmental Protection Agency, 1998). A FDA exige testes ecológicos e avaliação de fármacos quando a concentração ambiental exceder $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (BOLONG et al., 2009). Em seu Plano de Diretrizes, a EPA afirmou que tem como alvo novas fontes de dados sobre contaminantes emergentes, assim como informações sobre avanços em tecnologias de tratamento e práticas de prevenção da poluição (USEPA, 2016).

Desde 1970, como resultado das diretivas propostas pela União Europeia (UE), a qualidade das águas de superfície na Europa aumentou significativamente. Entre os estados membros da UE, a qualidade química da água é controlada pelo *Water Framework Directive* - WFD. Neste contexto, a principal estratégia adotada foi a Diretiva 105/EC de 2008 que estabeleceu um padrão de qualidade de água com relação à presença de substâncias prioritárias e outros poluentes preocupantes, de forma a garantir uma proteção adequada do ambiente aquático e da saúde humana. Nela, uma lista de 33 substâncias foi apresentada e continham compostos aromáticos, pesticidas e fármacos. Tais compostos foram considerados prioridade, e recebendo atenção especial devido à sua persistência, toxicidade, bioacumulação e presença generalizada em rios, lagos e outros mananciais de água (M. J. Martínez Bueno et al., 2012). A EMEA, órgão descentralizado responsável pela avaliação científica, supervisão e monitoramento de medicamentos, exige que se realizem testes de toxicidade quando o valor de segurança de 10 ng.L^{-1} , por componente, for superado (GINEBREDA et al., 2010).

No Brasil, o Ministério da Saúde, através da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, tem a responsabilidade de promover e proteger a saúde da população, regulando todos os setores os quais podem afetá-la. No entanto, ainda não há regulamentação que estabeleça um limite máximo à presença de fármacos em águas para consumo e em efluentes, tanto industriais como domésticos (THUROW, 2015). De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, no que diz respeito aos padrões de lançamento de efluentes, àqueles que forem oriundos de serviços de saúde estarão sujeitos às mesmas

exigências estabelecidas para efluentes de esgotos sanitários, desde que atendidas às normas sanitárias específicas vigentes. Isto é, estes efluentes podem ser lançados em uma rede coletora de esgotos sanitários, conectada a estação de tratamento, ou serem lançados diretamente após tratamento especial. A Resolução CONAMA 357 de 2005, não faz menção à fármacos, apesar de contemplar outros contaminantes emergentes como alguns pesticidas (Conama, 2005).

2.2. Remoção de poluentes emergentes de matrizes ambientais

A ocorrência de fármacos nos recursos hídricos, principalmente na água potável, gera discussão sobre a eficiência dos processos de tratamentos convencionais de efluentes (BOLONG et al., 2009). GADIPELLY et al. (2014) afirmam que métodos de tratamento biológicos aeróbios e anaeróbios têm sido empregados tradicionalmente para lidar com efluentes contaminados com fármacos, porém, esses compostos, não são completamente removidos em estações de tratamento de água (Bezerra et al., 2014; Canela, 2013; Deblonde et al., 2011; Santos et al., 2009).

Dentro deste contexto, muitas tecnologias têm sido desenvolvidas e aplicadas ao tratamento de água contendo contaminantes como os fármacos (Song et al., 2016; Sotelo et al., 2012). Entre os processos estudados para a remoção de cafeína de matrizes aquosas, podem ser citados: processos oxidativos avançados (POA), como a ozonização, a fotocatalise heterogênea e reagente de Fenton, a separação por membranas e a adsorção.

Os processos oxidativos avançados apresentam-se como uma boa opção para o tratamento de águas residuais contaminadas com poluentes emergentes. Esta metodologia promove a eliminação destes compostos mesmo em concentrações muito baixas e, diferentemente de outros métodos, são capazes de mineralizar os poluentes através da ação do radical hidroxila (OH^\cdot). Para a remoção de cafeína de solução aquosa, as tecnologias que se destacam na literatura são o foto-Fenton e a combinação entre peróxido de hidrogênio e fotólise UV.

Souza e Féris (2015) estudaram a degradação da cafeína pelo ozônio em escala laboratorial, os autores avaliaram o efeito do pH, concentração inicial de cafeína, potência da luz UV e tempo de reação. Os resultados indicaram que a cafeína é rapidamente

degradada, mas não mineralizado tão rapidamente. A taxa de mineralização da cafeína aumentou com pH e com o tempo de reação, já a potência da luz UV mostrou pouco efeito na eficiência de mineralização.

Trovó et al. (2013) investigaram a degradação da cafeína por foto-Fenton em três matrizes aquosas: uma solução sintética com água ultrapura, água superficial de um rio responsável pelo abastecimento da cidade de Uberlândia e o efluente de uma estação de tratamento de esgoto desta mesma cidade. Na condição ideal, que correspondeu às concentrações de 52, 10 e 42 mg L⁻¹, respectivamente, atingiu-se o limite de quantificação da cafeína em 20 min e em 120 min 78% de mineralização foi obtida. Este resultado foi observado para a solução sintética e água superficial. No caso do efluente da estação de tratamento, foi necessário 40 min para remoção total do poluente. O pH utilizado em todos os casos foi fixado na faixa de 2,5 a 2,8.

Afonso-Olivares et al. (2016) testaram a eficiência de UV e UV/H₂O₂ na degradação de vinte e três componentes farmacêuticos presentes após a etapa de microfiltração e antes da osmose inversa de uma estação de tratamento de água na Espanha. A concentração inicial de cafeína utilizada foi de 1.410 ng.L⁻¹. O tratamento exclusivamente com UV, realizado em um reator com quatro lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão de 14 W, teve um tempo de reação de 45 min e apresentou 10,99% de degradação da cafeína. No caso do tratamento com UV/H₂O₂, a concentração ideal de peróxido de hidrogênio foi determinada como sendo 20 mg.L⁻¹, totalizando 81% de degradação da cafeína.

A ozonização é um POA que se caracteriza pela oxidação das moléculas orgânicas através da reação com o ozônio. Por ser um oxidante potente, ele tem sido bastante utilizado no tratamento de água potável (Martin & Ng, 1987). Segundo Espulgas et al. (2007), a ozonização é o método não fotoquímico mais utilizado para a remoção de contaminantes emergentes.

Margot et al. (2013) indicam a ozonização e a adsorção em carvão ativado como os métodos capazes de remover micropoluentes com potencial para aplicação em larga escala, levando em conta a eficiência, custo e requerimento energético dos processos. Estes autores realizaram um estudo em escala piloto em uma estação de tratamento de água na Suíça, comparando tanto eficiência quanto custos associados à ozonização e

adsorção em carvão ativado em pó. A cafeína apresentou uma remoção maior que 92% para a ozonização e de 65% para a adsorção, com custos calculados para os métodos de 0,176 e 0,161 €/m³, respectivamente. De forma geral, com 5,7 mg.L⁻¹ de ozônio e 15 mg.L⁻¹ de carvão ativado, obteve-se uma remoção média de 80% dos mais de setenta poluentes analisados. Ternes et al. (2003) também utilizaram a ozonização para remover a cafeína juntamente com outros vinte e nove componentes. Em pH 7,2, com 18 min de tempo de reação e 10 mg.L⁻¹ de ozônio, a concentração de cafeína ficou abaixo do limite detectável, totalizando uma remoção percentual maior que 87%.

Os processos oxidativos avançados apresentam algumas desvantagens. Secco (2015) afirma que o custo de implementação dos processos oxidativos avançados é elevado, o que, juntamente com a utilização de reagentes instáveis, dificulta a aplicação destes processos em larga escala. Além disso, as reações Fenton apresentam forte dependência do pH e a utilização de ferro no processo gera a contaminação do meio com este elemento. Além disso, a principal desvantagem dos processos oxidativos avançados, de forma geral, está associada à possibilidade de mineralização incompleta do composto orgânico. As reações geram intermediários que podem apresentar toxicidade até mesmo maior que a do poluente original. Logo, os POAs requerem monitoramento constante e estudos ecotoxicológicos de forma a investigar e controlar a formação desses subprodutos (Fatta-Kassinos et al., 2011; Michael et al., 2013).

A separação por membranas é outro tipo de processo que tem sido aplicado à remoção de fármacos em águas. A filtração por membrana é um processo de separação proporcionado por uma barreira semipermeável, a qual normalmente é formada por um fino filme polimérico não poroso, mas que também pode ser constituída por um material polimérico poroso, cerâmico ou metálico. Esta barreira irá separar a corrente de alimentação em duas novas correntes, chamadas de concentrado (ou retido) e permeado (ou filtrado) (Seader & Henley, 2013). Os poluentes presentes na alimentação serão retidos pela membrana devido a três efeitos principais: estérico, exclusão por carga ou adsorção na superfície da membrana (Sui et al., 2010). Processos que utilizam membrana têm sido aplicados como uma tecnologia promissora para o tratamento de micropoluentes orgânicos da água, principalmente a nanofiltração e osmose inversa.

Snyder et al. (2007) investigaram a aplicação de diversos tipos de membranas na eliminação de diclofenaco e paracetamol de amostras de efluente de uma estação de

tratamento municipal. Em seu estudo, verificaram que o uso de membranas de ultrafiltração (UF) e osmose inversa (OI) não foram eficientes na eliminação dos dois fármacos. Já as associações de processos entre UF + OI e biorreator com membranas + OI demonstraram eficiências entre 82 e 97%, respectivamente, para o diclofenaco, e entre 90 a 100%, para o paracetamol.

Mahlangu et al. (2014) investigaram a nanofiltração de solução aquosa contendo 10 mg.L⁻¹ de cafeína em uma membrana Dow-Filmtec NF-270. O resultado obtido foi uma rejeição percentual de 85%. Sui et al. (2010) estudaram a presença de cafeína e outros quatorze componentes no efluente de quatro estações de tratamento de água na China. Uma das estações possui unidade de tratamento avançado com microfiltração e osmose inversa em série, a qual, como observado pelos autores, foi capaz de remover todos os componentes abaixo do limite detectável, com exceção da cafeína que apresentou percentual de remoção de 50 a 80%. Urtiaga et al. (2013) utilizaram ultrafiltração e osmose inversa em série para tratar o efluente de uma estação de tratamento de água na Espanha. Dentre os componentes analisados, a cafeína foi a que apresentou a maior concentração no efluente da estação de tratamento, com 5,8 µg.L⁻¹. Observou-se que a ultrafiltração foi incapaz de reter a cafeína, porém a osmose inversa apresentou um total de 99,8% de retenção.

Apesar da utilização de membranas ser uma tecnologia promissora, duas desvantagens marcantes são observadas: a colmatação ou fouling, que consiste no depósito ou adsorção de substâncias na superfície ou interior dos poros da membrana (Mahlangu et al., 2014) e o fato deste método de tratamento não mineralizar os poluentes nem removê-los da solução aquosa. Estes componentes são acumulados na corrente concentrada, tornando necessária a utilização de uma etapa adicional de tratamento e elevando o custo do processo (Urtiaga et al., 2013). Benner et al. (2008) afirmam que o concentrado proveniente da osmose inversa pode apresentar uma concentração de poluentes três a quatro vezes maiores que da corrente afluente do processo, além de constituir de 20 a 50% do volume total desta.

Outra opção de processo de tratamento avançado de efluentes é a adsorção. Essa tecnologia tem demonstrado sucesso na remoção de diversos poluentes presentes em efluentes, como os metais pesados (Gupta et al., 1990) compostos iônicos (Illi, 2016),

corantes (Feris, 2001), pesticidas (Boruah et al., 2017) e fármacos (Andrea et al., 2017; de Franco et al., 2018). Franco et al. (2018) estudaram a remoção de diclofenaco, fármaco com maior toxicidade aguda entre os anti-inflamatórios não esteróides, por adsorção por carvão ativado em lote e coluna de leito fixo. Os processos de adsorção possuem grande relevância para tratamentos de efluentes devido à facilidade de operação, simplicidade no processo e resultados relevantes.

Nesse contexto, a adsorção se apresenta como uma ótima alternativa de técnica para remoção de cafeína de matrizes aquosas, visto que produz efluentes de alta qualidade sem formar subprodutos e apresenta menores custos de aplicação. A remoção de cafeína por adsorção foi abordada por diversos autores (Margot et al., 2013; Mestre et al., 2014; Nam et al., 2014; José L. Sotelo et al., 2012; José Luis Sotelo et al., 2013; Torrellas et al., 2015), apresentando percentuais de remoção entre 67 e 96,6%.

2.3. Sorção

A sorção é um processo de transferência de massa onde um ou mais componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície ou o interior de uma fase sólida, sendo o primeiro caso designado mais especificamente como adsorção e o segundo como absorção. Frequentemente ambos os processos ocorrem simultaneamente e por este motivo utiliza-se o termo genérico sorção (Brunauer et al., 1938).

Um processo exclusivamente adsorptivo consiste na saturação da superfície de um sólido poroso através da transferência de um soluto para a superfície do sólido. Na adsorção, o sólido é chamado de adsorvente, o componente que está na fase fluida é chamado de soluto e quando sorvido na fase sólida passa a se chamar adsorvato. Como está representado na Figura 3.

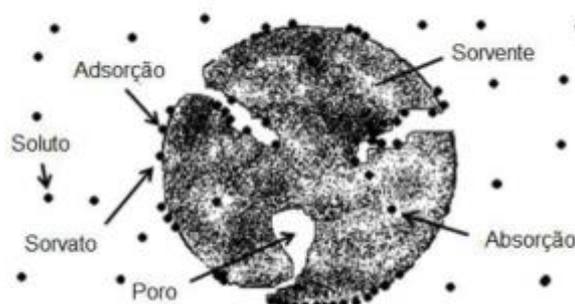


Figura 3: Representação esquemática do processo de adsorção.

Fonte: Adaptada de (Montanher et al., 2007)

O fenômeno de adsorção ocorre porque os átomos da superfície do sólido possuem um número de coordenação inferior ao dos átomos internos. Assim, necessitam ser balanceados. As moléculas que são adsorvidas sobre a superfície fazem esse papel, sendo mantidas por forças que provêm da superfície do sólido. Quando adsorvido, o soluto pode formar ligações químicas (quimissorção) ou ser retido por forças intermoleculares (fisissorção) (Barry Crittenden, n.d.; Perry et al., 1997). Em geral o processo de fisissorção é mais adequado para o processo de regeneração do adsorvente, enquanto a quimissorção pode destruir totalmente a capacidade adsorviva do sólido, ou seja, é um processo irreversível. Na Tabela 2 é apresentado um quadro comparativo dos tipos de adsorção.

Tabela 2: Características da adsorção física e química.

Fonte: Adaptado de (Perry et al., 1997)

	ADSORÇÃO FÍSICA (FISISSORÇÃO)	ADSORÇÃO QUÍMICA (QUIMISSORÇÃO)
Calor de adsorção	Baixo (< 2 a 3 vezes o calor latente de evaporação)	Alto (> 2 a 3 vezes o calor latente de evaporação)
Interações/ligações	Van der Waals, eletrostáticas ou hidrofóbicas - sem transferência de elétrons	Covalentes – com transferência de elétrons
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Camadas	Mono ou multicamada	Apenas monocamada
Alcance	longo alcance	Curto alcance
Dissociação	Nenhuma dissociação	Pode envolver dissociação
Velocidade de reação	Rápida, não-ativada, reversível	Ativada, podendo ser lenta, irreversível
Soluto	A molécula fisicamente adsorvida mantém suas características, forma e ligações, podendo apenas ocorrer	A adsorção química enfraquece ou até rompe as ligações das moléculas, o

uma polarização provocada pelo adsorvente.

que explica porque os adsorventes são empregados como catalisadores.

Diversos fatores influenciam a adsorção, eles podem ser em função das características do adsorvato, do adsorvente, da solução e do ambiente em que o processo está sendo feito. No caso dos fatores relacionados com o adsorvato, o tamanho das partículas, a solubilidade no solvente e os grupos funcionais presentes são os fatores mais importantes. O tamanho das moléculas define a acessibilidade aos poros do adsorvente, desta forma moléculas pequenas como o fenol podem acessar microporos, enquanto matéria orgânica natural e bactérias tem acesso apenas a mesoporos e macroporos. A solubilidade, por outro lado, influi sobre a hidrofobicidade do soluto e, conseqüentemente, as interações hidrofóbicas entre este e o adsorvente. Da mesma forma, os grupos funcionais apresentam grande influência sobre as interações adsorvato-adsorvente (MORENO-CASTILLA, 2004).

As características do adsorvente que influenciam na adsorção são: área superficial, estrutura dos poros, grupos funcionais e matéria inorgânica. A área superficial é diretamente proporcional ao número de sítios ativos disponíveis para adsorver o soluto, assim, quanto maior for a área, maior será a quantidade adsorvida. Assim como explicado anteriormente, a estrutura dos poros e os grupos funcionais presentes na superfície apresentam grande influência no processo devido a interferência na difusão das moléculas para áreas internas do adsorvente e a influência nas interações adsorvato-adsorvente, respectivamente. Por fim, por ser não porosa, a matéria inorgânica tem um efeito prejudicial para adsorventes como os carvões ativados, reduzindo a capacidade de adsorção, além de tornar o sólido mais hidrofílico (MORENO-CASTILLA, 2004).

No caso da solução, o pH é um dos fatores chave que controlam o processo de adsorção. Ele determina a carga superficial do adsorvente e a dissociação ou protonação do soluto, caso este seja um eletrólito. Portanto, o pH controla as interações eletrostáticas entre adsorvente-adsorvato e soluto-soluto. As características ambientais estão relacionadas com a temperatura e pressão que o sistema adsortivo é exposto.

No caso da pressão, o seu incremento significa um aumento no desempenho do processo, mesmo que pequeno. A temperatura já apresenta uma influência um pouco mais complexa, no caso de processos onde o adsorvato é um componente puro, a adsorção é sempre prejudicada, em termos de quantidade adsorvida no equilíbrio, com o aumento da

temperatura. Isto ocorre por se tratar de um processo exclusivamente exotérmico, sendo que o aumento da temperatura desloca o equilíbrio para a reação endotérmica (dessorção), de acordo com o Princípio de Le Chatelier. Por outro lado, quando o adsorvato encontra-se em uma mistura, como é o caso da adsorção de poluentes em misturas aquosas, a temperatura apresenta influência nas interações adsorvato-adsorvente e soluto-solvente, além de sempre incrementar a difusão para o interior dos poros do adsorvente.

Por estes motivos, em alguns sistemas é possível obter resultados mostrando que um aumento da temperatura acarreta uma maior capacidade de adsorção (Fontecha-Cámara et al., 2006; Hongxia et al., 2016). Adicionalmente, deve ser levado em conta que a velocidade em que o processo atinge o equilíbrio é sempre maior com o aumento da temperatura, independentemente do caso (Babic et al., 2007; Brunauer et al., 1938; Cabrera-Lafaurie et al., 2014).

2.3.1. *Materiais adsorventes*

Os sólidos adsorventes são materiais naturais ou sintéticos que possuem estrutura porosa. O processo de adsorção ocorre nas paredes dos poros onde existem sítios ativos próprios para a retenção da molécula. Como visto anteriormente, um bom adsorvente é um material de alta porosidade, pois a área superficial aumenta com a porosidade do sólido e conseqüentemente a quantidade de sítios ativos próprios para a adsorção. A área superficial dos sólidos adsorventes possui uma ordem de magnitude maior do que a área externa. Adsorventes comerciais apresentam áreas entre 500 a 1500 m².g⁻¹ (J. Rivera-Utrilla et al., 2011).

A estrutura dos poros do sólido adsorvente é um fator relevante, pois somente aqueles que possuem diâmetro superior ao tamanho da molécula a ser adsorvida poderão ser efetivos no processo. Por isso, é essencial dispor de informações como a análise granulométrica, tamanho de poro e área superficial para a determinação do melhor tamanho de partícula a ser aplicado (Feris, 2001).

A busca por um adsorvente adequado é geralmente o primeiro passo no desenvolvimento de um processo de adsorção (RUTHVEN, 1984). Existe uma enorme

quantidade de sólidos porosos que podem ser aplicados no processo de adsorção, podendo ser compostos inorgânicos, como a sílica e as zeólitas, e orgânicos, como é o caso dos biossorventes (Dąbrowski, 2001). A Tabela 3 apresenta os tipos básicos de adsorventes utilizados.

Tabela 3: Tipos básicos de sorventes industriais.

Fonte: Adaptado de (Dąbrowski, 2001)

ADSORVENTES ORGÂNICOS	ADSORVENTES MINERAIS	OUTROS ADSORVENTES
Carvões ativados	Sílica gel	Polímeros sintéticos
Fibras de carvão ativado	Alumina ativada	Sorventes compósitos
Peneiras moleculares	Óxidos de metais	Sorventes mistos
Fulerenos	Hidróxido de metais	
Heterofulerenos	Zeólitas	
Materiais carbonáceos	Argilas minerais	
Biossorventes	Argilas porosas hetero- estruturadas (pchs)	
	Materiais inorgânicos	

Perry, Green e Maloney (1997) fazem uma classificação dos adsorventes mais utilizados de acordo com o tipo de sua estrutura e quanto a sua afinidade com a água, conforme apresentado pela Tabela 4.

Tabela 4: Classificação de materiais adsorventes comuns.

Fonte: (Perry et al., 1997)

Característica	Amorfo	Cristalino
Hidrofóbica	Carvão ativado	Peneiras moleculares
	Polímeros	Silicalita

Hidrofílica	Sílica gel	Zeólitas comuns: 3A (KA), 4A (NaA), 5A (CaA), 13X (NaX), modernita, etc.
	Alumina ativada	

A Tabela 5 mostra a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) de poros por tamanho.

Tabela 5: Classificação dos tamanhos de poros.

Fonte: Adaptado de (Perry et al., 1997)

Tipo	Diâmetro do poro (w)	Características
Microporo	$w < 2\text{nm}$	Potenciais de parede sobrepostos
Mesoporo	$2\text{nm} < w < 50\text{nm}$	Condensação capilar, ciclo de histerese
Macroporo	$W > 50\text{ nm}$	Maior facilidade de difusão da molécula

As tecnologias que são aplicadas visam aliar a redução de custos com uma elevada eficiência de operação (Feris, 2001). Esses sólidos podem ser utilizados uma única vez e serem descartados, ou então serem reutilizados após passarem por processo de regeneração, o qual lhe confere uma nova capacidade de sorção, ainda que essa muitas vezes não seja idêntica à capacidade original (Yaghmaeian et al., 2014).

Os materiais adsorventes que são mais utilizados em larga escala são carvão ativado, peneiras moleculares, sílica gel e alumina ativada. Além desses materiais adsorventes tradicionais, muitos materiais alternativos como minerais, microorganismos, algas, argilas, diferentes biomassas e resíduos da indústria e da agricultura têm sido estudados. Os fatores relevantes na seleção de materiais adsorventes incluem o grau de processamento requerido e a disponibilidade desses recursos. Um adsorvente pode ser considerado de baixo custo quando requer pouco processamento, é abundante na natureza, ou consiste em um subproduto industrial, sendo que uma melhor capacidade de sorção pode ser

compensada pelo custo de processamento adicional. No presente trabalho foi utilizado carvão ativado comercial.

2.3.2. *Carvão ativado*

Segundo Dabrowski (2001), desde os primórdios da história antiga, o carvão ativado foi o primeiro sólido adsorvente utilizado. A aplicação de um carvão vegetal proveniente de madeira carbonizada é datado de meados de 3750 a.C. e descrito em papiros no Egito antigo no processo de redução de cobre, zinco e estanho para a fabricação de bronze. Os carvões ativados são usualmente a primeira escolha nas aplicações no tratamento de água onde a adsorção competitiva não é um desafio devido ao seu relativo baixo custo (Cabrera-Lafaurie et al., 2014). A adsorção em carvão ativado é citada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S.EPA) como uma das melhores alternativas disponíveis entre as tecnologias de controle ambiental.

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

A ativação física envolve essencialmente a remoção de produtos de carbonização de alcatrão formados durante a pirólise, o que acaba permitindo a abertura dos poros. O processo é geralmente realizado com vapor ou dióxido de carbono (CO₂) em elevadas temperaturas, entre 700 e 1100 °C (RUTHVEN, 1984). A grande vantagem da ativação física em relação à química é que a poluição do meio ambiente é menor, pois os subprodutos são gases como CO₂ e CO, em baixos teores (ZANELLA, 2012). Já na ativação química, agentes químicos como ácidos, bases e outros agem no desenvolvimento da porosidade por meio de desidratação e degradação. Entre as vantagens desse tipo de ativação está a obtenção de rendimentos superiores do que os obtidos na ativação física, resultantes do fato de a ativação química se processar em uma única etapa. Além disso, pode ser realizada em temperaturas inferiores ao do processo físico. No entanto, o processo químico exige uma

lavagem posterior do sólido de forma que o agente de ativação assim como os produtos da degradação seja eliminado, gerando um efluente líquido que necessita de tratamento.

Através de determinados procedimentos durante a síntese, é possível preparar carvões ativados de elevada porosidade, área superficial e capacidade adsortiva (RUTHVEN, 1984). A superfície heterogênea do carvão ativado é geralmente caracterizada por três principais zonas: planos basais do carbono, grupos funcionais heterogêneos (principalmente grupos contendo oxigênio) e cinzas inorgânicas. A maioria dos sítios ativos de adsorção se localiza nos planos basais, que representa mais de 90% da superfície do carvão. No entanto, a atividade muito mais elevada dos grupos heterogêneos pode resultar em efeitos mais significativos com relação à capacidade de adsorção (Franz et al., 2000). A capacidade de adsorção dos carvões ativados depende intrinsecamente de suas características físico-químicas como a área superficial e o tamanho de poro, conforme mencionado anteriormente, e também pela presença de grupos funcionais (Mohamed et al., 2011). A superfície do carvão é essencialmente não polar, embora uma ligeira polaridade possa surgir na superfície oxidada. Como resultado, os adsorventes carbonáceos tendem a serem hidrofóbicos e organofílicos.

2.3.3. Adsorção em batelada

Os experimentos de adsorção em batelada servem para investigar o desempenho de um adsorvente em determinadas condições experimentais. Tais informações são relevantes e podem ser úteis na predição do desempenho de um processo de adsorção em leito fixo (García-Mateos et al., 2015). Um conceito muito importante no processo em batelada diz respeito à capacidade total de adsorção, usualmente expressa em mg de soluto por grama de adsorvente (mg.g^{-1}) como vemos na Equação 1.

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

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

Diversos fatores são capazes de influenciar a adsorção de um determinado composto em um sólido adsorvente. Entre os mais importantes estão a solubilidade do soluto, o pH do meio, a temperatura, competição com outros adsorvatos e/ou compostos orgânicos e a presença de oxigênio dissolvido na solução (Vasques A.R., 2008).

Diversos autores estudaram a adsorção em batelada de compostos farmacêuticos. Haro et al. (2017) estudou a remoção de atenolol por carvão ativado granular obtendo uma eficiência de remoção de 88%. Andrea et al. (2017) estudou a remoção de Amoxicilina e posteriormente a remoção de Diclofenaco em batelada e em colunas de leito fixo Franco et al. (2018).

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

Influência do pH

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

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

Tempo de contato

Para que o processo de separação por adsorção seja efetivo, o tempo de contato entre o adsorvato e o sólido adsorvente deve ser suficiente para que o equilíbrio do fenômeno seja atingido. Entretanto, tempos de contato muito longos podem acabar prejudicando a eficiência da remoção por favorecer o processo de dessorção (Kannan & Sundaram, 2001). O equilíbrio de adsorção corresponde ao instante onde não há mais transferência de massa entre as fases (Carlos Eduardo Borba, 2006). Dessa forma, um estudo da capacidade de adsorção como função do tempo para cada processo é necessário, de forma a avaliar em que condições é estabelecido o equilíbrio (Oladipo & Gazi, 2015; Sadaf & Bhatti, 2014).

Efeito da concentração de sólido adsorvente

A quantidade de sólido adsorvente é uma variável importante do processo em batelada, pois ele tem influência direta sobre a capacidade de adsorção de um sistema. De forma geral, quanto mais sólido estiver presente em solução, mais sítios ativos estarão disponíveis para que a adsorção ocorra e, conseqüentemente, maior será a capacidade obtida. Por outro lado, o excesso de material adsorvente pode causar a aglomeração das partículas sólidas, levando a diminuição da quantidade adsorvida. Este efeito pode estar relacionado à sobreposição dos sítios ativos, o que dificulta a estabilização das moléculas adsorvidas que podem migrar de uma superfície à outra (Shukla et. al, 2002; Oladipo & Gazi, 2015).

2.4. Regeneração de sólido sorvente

Durante o processo de adsorção, o poluente gradativamente ocupa os sítios ativos do carvão ativado até o sólido ficar saturado, ou seja, sem sítios ativos disponíveis. Ao alcançar esse estágio, o sólido não possui mais função adsorvente e três caminhos podem ser seguidos: a incineração do sólido, a sua disposição em aterros sanitários ou a sua regeneração, sendo que os dois primeiros são combinados com a substituição do sólido saturado de poluente por uma nova massa de carvão ativado. A Figura 4 apresenta um esquema da regeneração do carvão ativado após sua saturação.

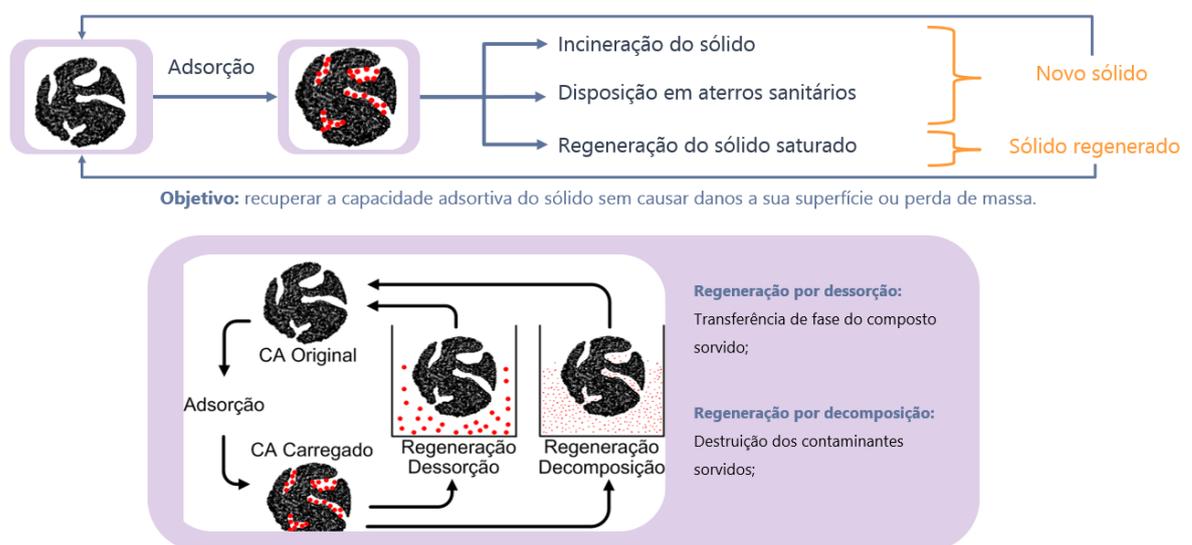


Figura 4: Representação do ciclo adsorção e regeneração do carvão ativado e as possibilidades para cada etapa do processo.

Fonte: Adaptada de Zanella, Tessaro e Féris (2014)

Como mostra a Figura 4, os processos de regeneração do carvão ativado possibilitam que a capacidade de adsorção do sólido seja recuperada para sua posterior reutilização, permitindo a realização de um número finito de ciclos de adsorção-regeneração. O objetivo do processo é recuperar a capacidade adsorvente do sólido sem causar danos a sua superfície ou perda de massa.

É necessário o uso de um método eficiente de regeneração do carvão ativado para que o processo se torne economicamente viável e menos poluente ao meio ambiente, quando comparado ao descarte do carvão ativado saturado de poluente. Além disto, em muitos países o resíduo sólido proveniente do tratamento de efluentes é considerado perigoso e

sua eliminação em aterros é cada vez mais inaceitável devido a preocupações crescentes com o efeito de poluentes no meio ambiente e padrões ambientais mais rigorosos.

As vantagens econômicas de regenerar o sólido sorvente saturado incluem a eliminação dos custos de deposição do material saturado em aterros e dos custos com novos sólidos para os processos de adsorção. Tradicionalmente, o carvão ativado é regenerado pelos métodos térmicos, químicos e microbiológicos (Salvador et al., 2014). Estes processos de regeneração podem ser realizados através de duas rotas distintas: por dessorção e por degradação, como mostra a Figura 5.

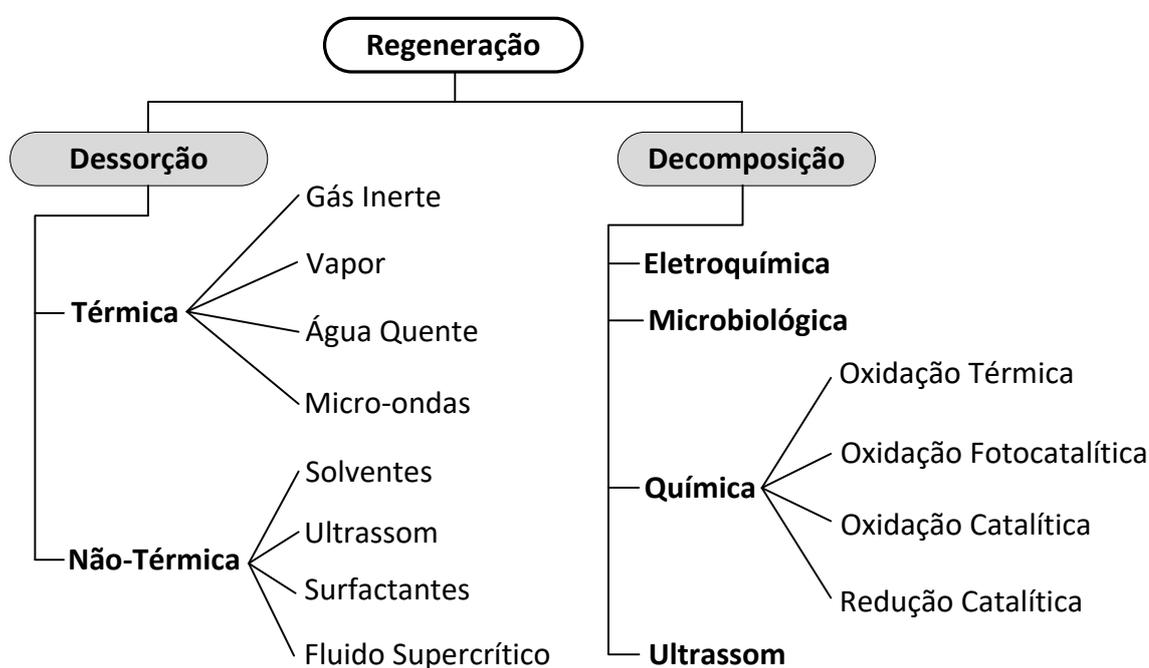


Figura 5: Métodos de regeneração de sólido sorvente.

Fonte: Adaptada de Zanella, Tessaro e Féris (2014)

A regeneração por dessorção ocorre quando a adsorção é reversível, isto é, em determinadas condições o poluente acumulado no sólido sorvente pode ser dessorvido, liberando os sítios ativos do carvão. Este método de regeneração é bastante simples, de baixo custo energético e apresenta bons resultados. No entanto, estas técnicas apenas transferem os contaminantes do sólido para outra fase e não elimina o poluente.

A regeneração por decomposição é aplicada em sólidos sorventes saturados com compostos orgânicos e inorgânicos oxidáveis, envolvendo reações de decomposição com a

possibilidade de mineralização completa dos poluentes. Um processo de regeneração por decomposição ideal deve destruir os contaminantes sorvidos e regenerar o sólido sem alterar a sua superfície. Os métodos de regeneração térmica e química possuem mecanismo de dessorção podendo haver degradação ou não do poluente.

A regeneração térmica é a tecnologia de regeneração mais utilizada. Este método consiste na aplicação de calor no sólido dentro de um forno, onde o carvão ativado é seco, a água residual é eliminada e os adsorventes orgânicos são volatilizados e oxidados. Os gases da combustão, o vapor de água e o oxigênio precisam ser controlados para manter as condições ideais de combustão. Normalmente o processo é feito em etapas sequenciais de secagem, pirólise e gaseificação (Ledesma et al., 2014; Maroto-Valer et al., 2006; Sheintuch & Matatov-meytal, 1999).

Marques et al. (2017) utilizaram carvão ativado em pó, granular e uma malha produzida em laboratório para a remoção de paracetamol e estudou ciclos de adsorção-regeneração térmica em forno horizontal nas temperaturas de 400°C e 600°C por 1h. Batista et al. (2016) realizaram testes de regeneração do CA derivado de resíduos da produção de biodiesel através de tratamentos térmicos a 600°C durante 1 hora sob fluxo de N₂. Os autores demonstraram que pelo menos dois ciclos de adsorção-regeneração podem ser feitos mantendo a capacidade de adsorção de cafeína semelhante à do carbono novo. Ledesma et al. (2014) analisaram a regeneração térmica cíclica de carvão ativado saturado com p-Nitrofenol mostrando que a eficiência do processo é altamente dependente do número de ciclos devido à perda significativa da porosidade do sólido após a regeneração.

Apesar do grande uso, esse processo apresenta desvantagens como alto custo, alto consumo de energia, deterioração significativa da estrutura dos poros e uma porcentagem de carvão ativado é perdido (aproximadamente 10%) (C. O. Ania et al., 2005; Conchi O. Ania & Badosz, 2005). Métodos mais recentemente desenvolvidos proporcionaram novas possibilidades para a regeneração do carvão ativado. Esses métodos são pouco poluentes, como a regeneração eletroquímica e supercrítica ou mineralizam completamente os compostos retidos no carvão ativado como a ozonização, métodos eletroquímicos e ultrassom.

Grande parte desses métodos, embora eficientes, exigem a remoção do carvão ativado das colunas de leito fixo e a substituição por carvão ativado novo ou regenerado, tornando

o processo contínuo impraticável. Além disso, o custo dos equipamentos e o consumo de energia são altos e possibilitam a formação de subprodutos tóxicos durante a degradação dos compostos.

2.4.1. Regeneração por solventes

A regeneração química por solventes se mostra atraente e merece destaque. Ela pode ser feita de forma relativamente rápida, in situ e não ocorre desgaste do carvão ativado ou degradação da estrutura porosa (COONEY et al., 1983; Lu et al., 2011; WENG & HSU, 2008; Zhong et al., 2017).

A regeneração por solventes envolve a transferência do poluente sorvido para o solvente utilizado. Alguns parâmetros afetam a eficiência deste processo, segundo Cooney, Nagerl e Hines (1983), o volume e o tipo de solvente são as variáveis que têm maior influência no processo de dessorção. Diversos autores estudaram a regeneração por solventes, a Tabela 6 apresenta uma compilação dos resultados dos principais trabalhos encontrados na literatura.

Tabela 6: Resumo dos principais trabalhos encontrados na literatura sobre regeneração por solventes.

Referência	Sólido Sorvente	Poluente	Solvente	Processo	Tempo (h)	T (°C)	%ER (ciclo 1)	%ER (ciclo n)	%ED
He et al. (2013)	CAG	Azul de metileno	Acetonitrila	Batelada	0,33	22			40
	CAG	Azul de metileno	Etanol	Batelada	0,33	22			42
Guo et al. (2011)	CAG	Água residual de coque	Éter etílico	Batelada	0,33	25	77		
	CAG	Água residual de coque	Dicloro metano	Batelada	0,33	25	90		
	CAG	Água residual de coque	n-pentano	Batelada	0,33	25	75	-	
Lu et al. (2011)	CAG	Corante vermelho	Metanol	Batelada	2	25			37
	CAG	Corante vermelho	60% Etanol	Batelada	2	25			44
	CAG	Corante vermelho	40% Isopropanol	Batelada	2	25			51
	CAG	Corante vermelho	Etileno glicol	Batelada	2	25			31
	CAG	Corante vermelho	Acetona	Batelada	2	25			60
	CAG	Corante vermelho	Formol	Batelada	2	25			26
	CAG	Corante vermelho	Água deionizada	Batelada	2	25			5

	CAG	Corante amarela	Metanol	Batelada	2	25	85
	CAG	Corante amarela	60% Etanol	Batelada	2	25	84
	CAG	Corante amarela	40% Isopropanol	Batelada	2	25	88
	CAG	Corante amarela	Etileno glicol	Batelada	2	25	67
	CAG	Corante amarela	Acetona	Batelada	2	25	81
	CAG	Corante amarela	Formol	Batelada	2	25	74
	CAG	Corante amarela	Água deionizada	Batelada	2	25	18
Mugisidi et al. (2007)	CAG modificado	Cu(II)	Hidróxido de sódio	Batelada	0,5	-	87
	CAG	Ácido n-capróico	Etanol	Batelada	144	35	103
	CAG	Hexanol	Etanol	Batelada	144	35	100
	CAG	Álcool amílico	Etanol	Batelada	144	35	95
	CAG	Álcool butílico	Etanol	Batelada	144	35	70
	CAG	Ácido acrílico	Etanol	Batelada	144	35	71
	CAG	Nitrobenzeno	Etanol	Batelada	144	35	99
	CAG	p-nitrotolueno	Etanol	Batelada	144	35	99
	CAG	p-nitrofenol	Etanol	Batelada	144	35	89
	CAG	2,4-dinitrofenol	Etanol	Batelada	144	35	87
	CAG	Ácido benzóico	Etanol	Batelada	144	35	92
	CAG	Ácido a- clorobenzóico	Etanol	Batelada	144	35	92
	CAG	Benzamida	Etanol	Batelada	144	35	86
	CAG	Benzaldeído	Etanol	Batelada	144	35	95
	CAG	Fenol	Etanol	Batelada	144	35	68
	CAG	p-cresol	Etanol	Batelada	144	35	58
	CAG	m-cresol	Etanol	Batelada	144	35	67
	CAG	o-cresol	Etanol	Batelada	144	35	42
	CAG	p-clorofenol	Etanol	Batelada	144	35	72
	CAG	Hidroquinona	Etanol	Batelada	144	35	67
	CAG	Anilina	Etanol	Batelada	144	35	48
	CAG	Álcool p-anísico	Etanol	Batelada	144	35	70
	CAG	Surfactante catiônico	Etanol	Batelada	144	35	85
Tamon et al. (1990)	CAG	Surfactante aniônico	Etanol	Batelada	144	35	69
	CAG	Surfactante noniônico	Etanol	Batelada	144	35	60
	CAG	Ácido húmico I	Etanol	Batelada	144	35	71
	CAG	Lignina	Etanol	Batelada	144	35	58
	CAG	Azul de metileno	Etanol	Batelada	144	35	49
	CAG	Alaranjado II	Etanol	Batelada	144	35	48
	CAG	Efluente industrial	Etanol	Batelada	144	35	101
	CAG	p-cresol	Acetona	Batelada	144	35	63
	CAG	p-cresol	Metanol	Batelada	144	35	65
	CAG	p-cresol	Benzeno	Batelada	144	35	64
	CAG	Anilina	Acetona	Batelada	144	35	55
	CAG	Anilina	Metanol	Batelada	144	35	46
	CAG	Anilina	Benzeno	Batelada	144	35	53
	CAG	Ácido benzosulfônico	Acetona	Batelada	144	35	26
	CAG	Ácido benzosulfônico	Metanol	Batelada	144	35	43
	CAG	Ácido benzosulfônico	Benzeno	Batelada	144	35	0
	CAG	Fenol	Acetona	Batelada	144	35	70
	CAG	Fenol	Metanol	Batelada	144	35	70
	CAG	Fenol	Benzeno	Batelada	144	35	75
	CAG	Alaranjado II	Acetona	Batelada	144	35	21
	CAG	Alaranjado II	Metanol	Batelada	144	35	50
	CAG	Alaranjado II	Benzeno	Batelada	144	35	6

	CAG	Fenol	Metanol	Leito-fixo	6	35	69
	CAG	Fenol	Etanol	Leito-fixo	6	35	96
	CAG	Fenol	Acetona	Leito-fixo	6	35	81
	CAG	Fenol	Benzeno	Leito-fixo	6	35	79
	CAG	Fenol	Tolueno	Leito-fixo	6	35	88
Martin (1987)	CAG	Ácido húmico	Acetona	Batelada	72	10,7	0
	CAG	Ácido húmico	Metanol	Batelada	72	36,5	11,6
	CAG	Ácido húmico	Etanol	Batelada	72	39,8	14
	CAG	Ácido húmico	Ácido fórmico	Batelada	72	165,7	154,3
	CAG	Ácido húmico	Ácido acético	Batelada	72	171	135,5
	CAG	Nitrobenzeno	Ácido fórmico	Batelada	24	89,5	10
	CAG	Nitrobenzeno	Ácido acético	Batelada	24	91,1	30
	CAG	Rodamina B	Acetona	Batelada	72	95	
	CAG	Rodamina B	Etanol	Batelada	72	92,5	
	CAG	Rodamina B	Metanol	Batelada	72	90,5	
	CAG	Rodamina B	Clorofórmio	Batelada	72	102,5	
	CAG	Rodamina B	Dicloro metano	Batelada	72	101	
	CAG	Rodamina B	Ácido fórmico	Batelada	72	99	
	CAG	Rodamina B	Ácido acético	Batelada	72	98	
Cooney et al. (1983)	CA	Fenol	DMF	Batelada	0,5	Ambiente	95
	CA	Fenol	95% Etanol	Batelada	0,5	Ambiente	88,3
	CA	Fenol	Acetona	Batelada	0,5	Ambiente	85,7
	CA	Fenol	Tolueno	Batelada	0,5	Ambiente	82,5
	CA	Fenol	Benzeno	Batelada	0,5	Ambiente	76,5
	CA	Fenol	Acetato de etila	Batelada	0,5	Ambiente	76,3
	CA	Fenol	Dioxano	Batelada	0,5	Ambiente	74,7
	CA	Fenol	n-Butanol	Batelada	0,5	Ambiente	74,2
	CA	Fenol	2-propanol	Batelada	0,5	Ambiente	73,7
	CA	Fenol	Álcool isoamílico	Batelada	0,5	Ambiente	71,7
	CA	Fenol	Metanol	Batelada	0,5	Ambiente	70,6
	CA	Fenol	Clorofórmio	Batelada	0,5	Ambiente	69,6
	CA	Fenol	Tetracloroetano	Batelada	0,5	Ambiente	66,9
	CA	Fenol	Dicloroetano	Batelada	0,5	Ambiente	62,3
	CA	Fenol	Dissulfeto de carbono	Batelada	0,5	Ambiente	57,3
	CA	Fenol	Formol	Batelada	0,5	Ambiente	55
	CA	Fenol	Tetracloroeto de carbono	Batelada	0,5	Ambiente	41
	CA	Fenol	Água destilada	Batelada	0,5	Ambiente	18,3
CA	Fenol	Ácido acético	Batelada	0,5	Ambiente	4,7	
Chang (1981)	CxS	Naftaleno	2,2,4-trimetilpentano	Batelada	2	25	83,4
	GAC	Naftaleno	2,2,4-trimetilpentano	Batelada	2	25	55,1
	CxS	Naftaleno	Isopronanol	Batelada	2	25	60,3
	GAC	Naftaleno	Isopronanol	Batelada	2	25	51
	CxS	Fenol	Isopronanol	Batelada	2	25	100
	GAC	Fenol	Isopronanol	Batelada	2	25	45
	CxS	Resorcinol	Isopronanol	Batelada	2	25	59,5
	GAC	Resorcinol	Isopronanol	Batelada	2	25	24

Zanella (2012) estudou a regeneração de carvão ativado modificado com cloreto de cálcio (CaCl_2) e realizou ciclos de adsorção/dessorção, utilizando como solução regenerante o ácido clorídrico, verificando a viabilidade de regeneração do sorvente. Guo et al. (2011)

utilizaram os solventes n-pentano, dicloreto de metileno, éter etílico e ácido dodecilbenzenossulfônico para regenerar o carvão ativado saturado proveniente do tratamento de águas residuais de produção de coque. O n-pentano além de remover efetivamente os compostos orgânicos, aumentou a capacidade de adsorção a cada ciclo de adsorção-regeneração. Fatores como tempo de regeneração, temperatura de regeneração, temperatura de secagem e tempo de secagem foram analisados e as condições melhores condições foram: tempo de regeneração de 20 min, uma temperatura de regeneração de 25° C, um tempo de secagem de carvão ativado de 300 min e uma temperatura de secagem de carvão ativado de 150 ° C. Nessas condições, apresentaram uma eficiência de 98,27% de regeneração.

Lu et al. (2011) estudaram vários solventes regenerantes, inorgânicos e orgânicos para tratar o carvão ativado saturado com compostos de benzeno mono-substituídos. A saturação e a regeneração química de carvão ativado também foram estudadas. O objetivo do estudo é regenerar carvão ativado pré-saturado com dois corantes diferentes por vários orgânicos solventes, redox agentes, ácidos e bases usando experiências em lote e coluna.

Chern e Wu (2001) utilizaram água pura e álcool etílico 20%, ambos em 20°C, para desorver corantes de carvão ativado. Os resultados obtidos indicam que a água não é um bom solvente para o processo de desorção do corante quando comparada ao álcool 20%.

O método também apresenta algumas desvantagens. O uso de um solvente orgânico sempre está ligado a um aumento no custo de operação, além de estes solventes serem mais um fator poluente e de toxicidade para o processo. Dentre as diferentes técnicas de regeneração, cada uma apresenta suas respectivas características e área de aplicação. No entanto, os custos associados representam o fator limitante para uma maior aplicabilidade.

2.4.2. Escolha do solvente para a regeneração

Sabe-se, pelos estudos analisados, que a escolha do solvente usado na desorção é fundamental para obtenção de uma boa eficiência regenerativa. A fase principal do processo de regeneração por solventes é a retirada do poluente da superfície porosa do carvão ativado. Esse processo pode ocorrer por dois mecanismos possíveis: variação de carga da superfície porosa ou extração do poluente por um solvente.

No primeiro método a variação da carga superficial do sólido ocorre pela aplicação de um ácido ou uma base como agente regenerante. Para que seja efetivos, o poluente deve estar associada a superfície por forças eletroestáticas e a variação de carga faz com que a dessorção do poluente ocorra.

No caso da extração do poluente, para que seja efetiva, a solubilidade do poluente no solvente deve ser maior que na matriz original do poluente, normalmente água. Fundamentalmente, a molécula de solvente retira fisicamente uma molécula de sorbato da superfície. A extração depende das interações entre os três agentes envolvidos: solvente, sorvente e sorbato. Cada interação influencia no processo de forma distinta:

Interação solvente-sorvente

O solvente precisa penetrar na estrutura do sólido sorvente e alcançar os sítios ativos ocupados mais distantes, geralmente localizados nos microporos onde o sorbato está retido. Assim, os solventes mais efetivos são os menores e mais leves porque eles são mais aptos a entrar nesses microporos. O mecanismo desta extração envolve a retenção das moléculas de solvente na superfície adsorvente, assim, outro fator importante é a retenção do solvente no carvão ativado durante a extração. O processo de regeneração precisa ser eficiente na recuperação do poluente, porém também precisa possibilitar a recuperação do solvente. Moléculas de solventes que ocupam sítios ativos, dificultam a adsorção do poluente durante o ciclo subsequente e, conseqüentemente, a remoção final do solvente retido se torna problemática para recuperar a capacidade de adsorção.

Interação solvente-sorbato

Quanto maior a solubilidade do poluente no solvente, mais eficiente é a extração. Outro fator importante é a razão entre os tamanhos destas moléculas. Pequenas moléculas de sorbato alcançam os microporos mais profundos da superfície porosa, o que complica o acesso do fluido de extração destas zonas. Assim, é recomendado o uso de solventes com moléculas menores que as do sorbato e que o sorbato seja altamente solúvel.

Interação sorvente-sorbato

A extração é dificultada quando os poluentes estão fortemente adsorvidos no sólido. Alguns pesquisadores modificam as propriedades químicas da carvão ativado original para minimizar essa interação e facilitar a regeneração.

Mittal et al. (2009) estudaram diferentes solventes para a regeneração de carvão ativado saturado com corantes. Eles explicaram que a seleção do melhor agente regenerante para a dessorção dos corantes envolve a polaridade da molécula de solvente. As moléculas de corante e o sorvente utilizados possuem estruturas apolares e por isso apresentam uma adsorção eficiente, portanto a polaridade da molécula do solvente influencia fortemente o processo de dessorção.

Metanol, etanol e acetona são os solventes mais utilizados para a regeneração de sólidos, pois satisfazem as condições para extrair poluentes de forma eficiente. Uma vez escolhido o solvente, sua diluição em água pode ser considerada. Esta possibilidade é especialmente interessante devido a suas melhorias ambientais e econômicas. Alguns estudos mostraram que maiores quantidades de poluentes são extraídas quando os solventes orgânicos são diluídos 20 - 60%.

2.4.3. Escolha de solventes para regeneração de carvão ativado saturado com cafeína

Para escolher os melhores solventes para a regeneração de carvão ativado saturado com cafeína, é importante buscar em quais solventes esse poluente apresenta maior solubilidade.

Pela análise da literatura, os solventes mais utilizados para a extração de cafeína no processo de decafeinação de chás e cafés são o benzeno, o clorofórmio, o tricloroetileno e o diclorometano (Copeland et al., 1998; Row & Jin, 2006). Entretanto, estudos mostram que os solventes clorados podem ser cancerígenos e seus usos tem sido declinado devido a toxicidade dos resíduos gerados (Lyngé et al., 1997).

O Acetato de etila foi indicado para uso nos processos de extração de cafeína de plantas por apresentar menor toxicidade que os solventes clorados (Dong et al., 2011a), além disso, o acetato de etila é muito mais seletivo para a cafeína. Uma vez que o acetato de etila apresenta muito menos risco para a saúde e o ambiente do que os solventes clorados, a decafeinação de grãos de café usando este solvente é frequentemente chamada de "descafeinação natural" (Bermejo et al., 2013).

Dong et al. (2011) utilizaram acetato de etila, n-butanol e n-hexano como solventes para separar as catequinas do chá verde, os autores concluíram que o acetato de etila foi o mais apropriado.

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram escolhidos os seguintes solventes para avaliar a regeneração do carvão ativado saturado com cafeína:

- a) etanol: solvente mais indicado e utilizado para o processo de regeneração por solventes. É um álcool de baixo custo e apresenta baixa toxicidade.
- b) ácido e base: utilizados para avaliar o efeito da mudança de carga do carvão ativado na dessorção da cafeína.
- c) acetato de etila: como descrito, esse solvente apresentou um avanço nos estudos da extração de cafeína por solventes.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Este capítulo é destinado à apresentação da metodologia empregada na realização deste trabalho, e nele são descritos os materiais e equipamentos utilizados e apresentados os procedimentos experimentais. Toda a pesquisa foi realizada no LASOP, Laboratório de Separação e Operações Unitárias, no Departamento de Engenharia Química (DEQUI), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.1. Metodologia aplicada

O trabalho está dividido em três etapas e a Figura 6 sintetiza os procedimentos realizados que serão explicados com maior detalhamento.

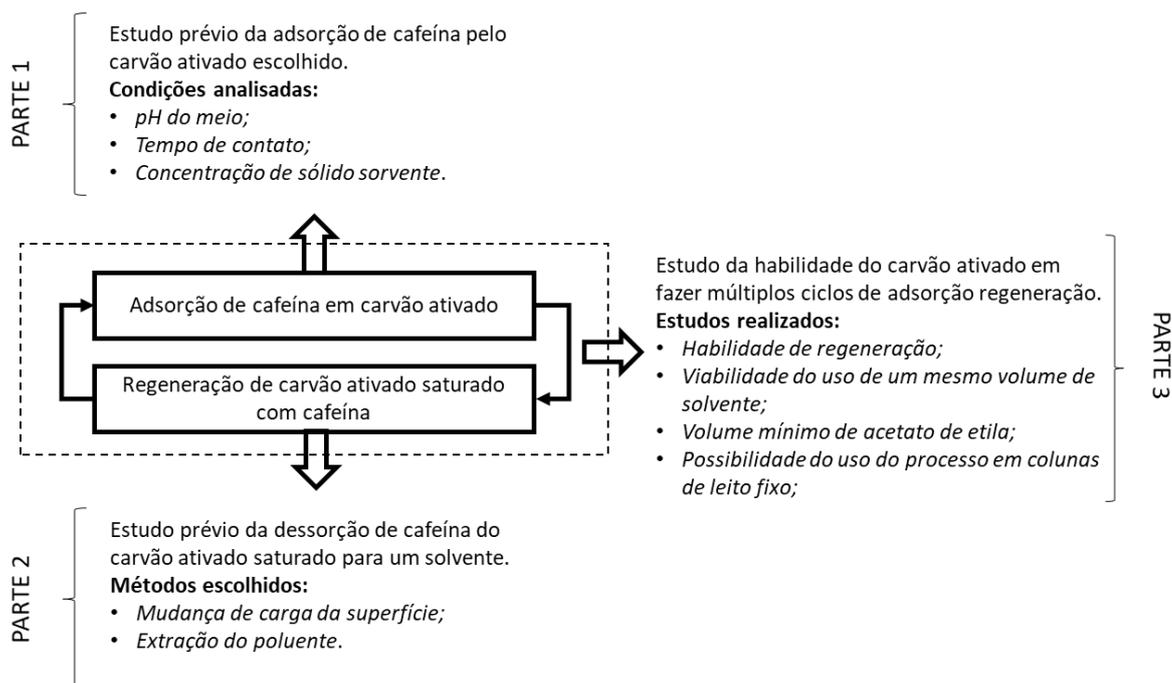


Figura 6: Esquema do procedimento utilizado para o estudo da regeneração de carvão ativado por solventes.

3.1.1. Parte 1: Estudo prévio da adsorção de cafeína por carvão ativado

O poluente estudado foi a cafeína adquirida pela Sigma-Aldrich (4-acetamidofenol) 98%, CAS 103-90-2. MM. Utilizou-se o carvão ativado granular comercial (ÊXODO CIENTÍFICA, CAS 7440-44-0) como sólido adsorvente para todos os processos. A granulometria deste sólido foi de 0-9 mesh, o que corresponde a diâmetros de partícula entre 1 e 2 mm. Os sólidos foram previamente lavados e secados para eliminar as partículas mais finas.

Para a caracterização do sólido sorvente, foi determinada a área superficial, o diâmetro de poro, o volume total dos poros e dos microporos. A área superficial foi determinada pelas Isotermas de Adsorção e Dessorção de $N_2(g)$ a 77K utilizando-se o método BET (BRUNAUER, EMMETT & TELLER, 1938). A análise foi realizada em um sistema de sorção de gases Quantachrome, NOVA 4200-e, na Central Analítica do DEQUI. O diâmetro dos microporos foi determinado pelo método t-plot (LIPPENS, 1965). O volume total dos poros foi calculado através da quantidade de $N_2(g)$ adsorvida em uma pressão relativa de aproximadamente 0.99. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: propriedades determinadas para o carvão ativado comercial utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

Área superficial - BET (m^2g^{-1})	Diâmetro de poro (Å)	Volume total dos poros (cm^3g^{-1})	Volume dos microporos (cm^3g^{-1})
543.4	20.6	0.28	0.20

Para os ensaios de adsorção, foram utilizados frascos Schott de vidro com 250 mL de capacidade, preenchidos com 100 mL de solução de cafeína com concentração de 10 e 20 mg.L^{-1} . Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente em um agitador de Wagner (Marconi, modelo MA 160BP) operando em rotação de 28 ± 2 rpm. Uma quantidade previamente estabelecida de massa de sólido sorvente é inserida na solução de cafeína e, assim que o sólido entra em contato com a solução, dá-se o início ao processo de sorção. A metodologia aplicada para os ensaios de adsorção está representada na Figura 7.



Figura 7: Metodologia aplicada nos ensaios de adsorção

Após completar o processo de sorção as soluções foram filtradas, o sólido sorvente foi reservado e a concentração de cafeína remanescente foi medida. As variáveis determinantes na eficiência do processo foram determinadas experimentalmente, são elas: pH da solução, tempo de contato e concentração de sólido sorvente. Todos os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata.

As concentrações de cafeína foram obtidas por medidas de absorvância em um espectrofotômetro (Thermo Scientific, modelo Genesis 10S UV-VS) utilizando cubetas de quartzo. O comprimento de onda utilizado para a cafeína foi de 273nm. Para o cálculo de

concentração da solução foi utilizado uma curva de calibração a partir de dados experimentais. Todas as medidas de concentração de cafeína foram realizadas em triplicata. A Figura 8 apresenta a curva de calibração utilizada.

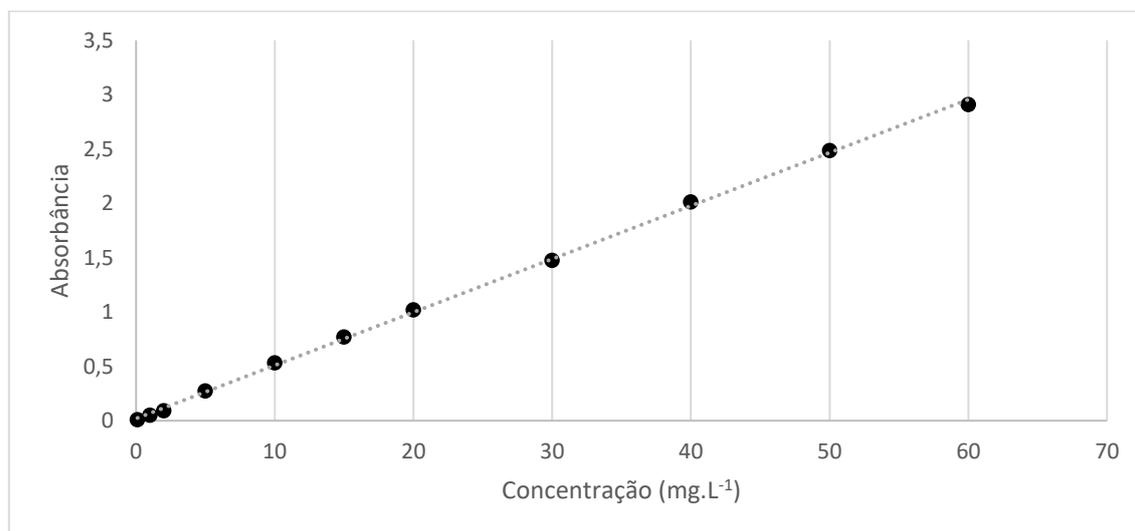


Figura 8: Curva de calibração para obtenção da concentração de cafeína através de medidas de absorbância.

A regressão linear obtida pela curva está representada na Equação 2.

$$y = 0,0494 x \quad \text{Equação 2}$$

Em que x é a concentração de cafeína em mg.L^{-1} e y é a absorbância medida no espectrofotômetro.

A eficiência de remoção de cafeína pelo sólido sorvente é obtida pela diferença entre a concentração inicial e a concentração final de cafeína em solução, equação representada pela Equação 3.

$$R(\%) = 1 - \frac{c}{c_0} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Avaliação do pH ótimo de Sorção

Para estudar o efeito do pH na interação cafeína-sorvente foram realizados ensaios de adsorção em faixas de pH distintas. Visto que o carvão ativado utilizado torna a solução levemente alcalina, os ajustes do pH foram feitos após o início da sorção, isto é, quando o carvão ativado já foi inserido na solução. Foram utilizados para ajuste do pH o ácido clorídrico (CAS 7647-01-0) e o hidróxido de sódio (CAS 1310-73-2), ambos em concentrações variáveis, de acordo com o ajuste necessário.

Para todos os ensaios foram adicionados 1g de carvão ativado em 100 mL de solução com concentração de cafeína de 10 e 20 ppm mantendo o tempo de contato constante em 1h. Foram testados os valores de pH de 2,00, 4,00, 6,00, 8,00 e 10,00. As medidas foram realizadas em um pHmetro digital (Ohaus, Starter 3100), previamente calibrado, mediante agitação manual.

Determinação do tempo de residência

A influência do tempo de contato do carvão ativado com a solução de cafeína na remoção final do poluente foi determinada realizando ensaios de adsorção por períodos diferentes, foi variado o tempo de contato de 5 a 120 minutos. Os ensaios foram feitos adicionando 1g de carvão ativado em 100 mL de solução de 10 e 20 ppm utilizando o pH indicado do estudo anterior.

Determinação da concentração de sólido sorvente

A influência da concentração de sólido sorvente na eficiência de remoção de cafeína foi determinada adicionando diferentes massas de sólido em 100 mL de solução de cafeína com concentração de 10 e 20 ppm. As concentrações avaliadas variaram de 1 a 25 g.L⁻¹. O tempo de residência e o pH da solução utilizados nesse último estudo de adsorção foram os indicados pelos estudos anteriores.

3.1.2. Parte 2: Avaliação preliminar da dessorção de cafeína do carvão ativado utilizando um solvente

Após a determinação das melhores condições de adsorção alguns solventes foram testados para a remoção de cafeína do carvão ativado saturado, ou seja, para realizar a dessorção. O objetivo dessa etapa é obter os melhores agentes de regenerantes do carvão ativado para posteriormente se aprofundar no estudo da regeneração por solvente.

Para os estudos de regeneração do carvão ativado, foi utilizado HCl e NH₄OH em concentração de 2 mol.L⁻¹ e algumas combinações entre os solventes Acetato de Etila (99,5%, CAS 141-78-6) e Etanol (álcool etílico, 95%, CAS 64-17-5) diluídos em água destilada e puros. A

Tabela 8 mostra as combinações de solventes utilizadas como agentes regenerantes nesse estudo assim como o símbolo o qual será referenciado cada solvente nesse estudo.

Tabela 8: Solventes regenerantes utilizados para dessorver cafeína do sólido sorvente e os respectivos símbolos.

Símbolo	Solvente Regenerante
S1	Ácido Clorídrico (2M)
S2	Hidróxido de Amônio (2M)
S3	Acetato de Etila puro
S4	Etanol puro
S5	Acetato de Etila/Etanol (25:75)
S6	Acetato de Etila/Etanol (50:50)
S7	Acetato de Etila/Etanol (75:25)
S8	Etanol/Água (50:50)
S9	Acetato de etila/Etanol/água (50:25:25)

O éster Acetato de Etila é pouco solúvel em água formando uma solução bifásica quando combinados, porém quando adicionado Etanol na solução, obtém-se uma solução monofásica homogênea e por isso a combinação Acetato de Etila e água não foi utilizada

nesse estudo. Na Tabela 9 é apresentado as principais características dos solventes orgânicos utilizados para auxiliar na posterior análise dos resultados.

Tabela 9: Características e propriedades principais dos solventes utilizados para dessorção.

Fonte: (Zhong et al., 2017)

Solvente	Fórmula molecular	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Solubilidade molar de cafeína	Toxicidade
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	1,32	Inflamabilidade média
Acetato de Etila	CH ₃ CH ₂ OC(O)CH ₃	88,11	3,54	Inflamabilidade alta Irritação ocular Efeitos narcóticos moderados
Água	H ₂ O	18,01	1,61	-

Os solventes foram escolhidos para testar dois métodos de dessorção, o primeiro é baseado na mudança da carga superficial do carvão ativado levando a dessorção e o segundo é baseado na extração do poluente da superfície do carvão ativado.

Os ensaios de dessorção de cafeína de carvão ativado saturado foram realizados inserindo o carvão ativado resultante do processo de adsorção (descrito no item 2.3.3) em 100 mL de solvente. Após colocado em contato, as soluções foram colocadas para agitação por 1h em agitador de Wagner (Marconi, modelo MA 160BP), operando em rotação de 28 +/- 2 rpm. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. A metodologia aplicada foi representada na Figura 9.

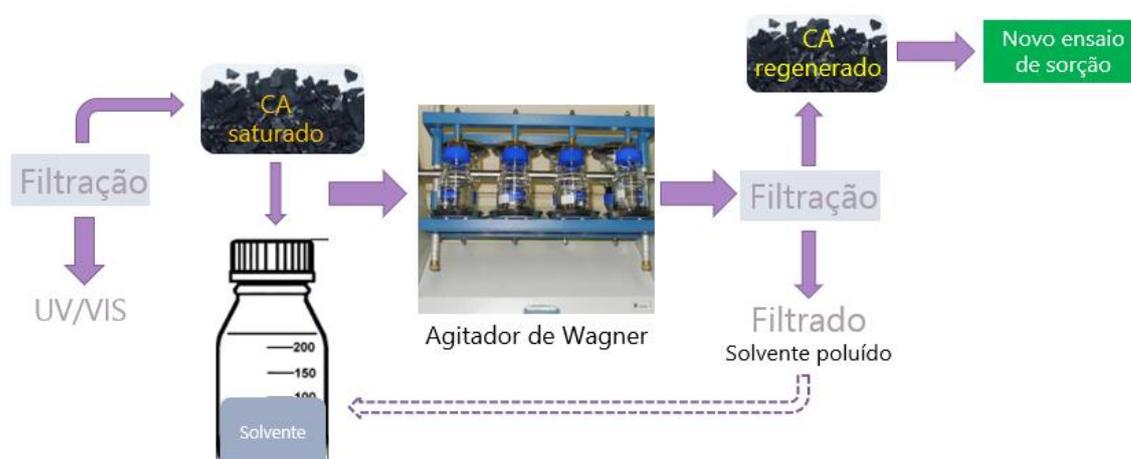


Figura 9: Metodologia aplicada para os ensaios de dessorção.

Após finalizado o processo de dessorção, a concentração de cafeína no solvente foi medida e a eficiência de dessorção calculada. A eficiência de dessorção foi calculada pela Equação 4 descrita por (Lu et al., 2011):

$$DE (\%) = \frac{A_d}{A_0} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde A_0 é a concentração original de cafeína antes da etapa de regeneração e A_d é a concentração de cafeína no solvente utilizado após a dessorção.

3.1.3. Parte 3: Estudo da habilidade do carvão ativado em realizar múltiplos ciclos de adsorção-regeneração

Após obter as melhores condições de adsorção de cafeína em carvão ativado e os solventes capazes de dessorver a cafeína do carvão ativado saturado, foi estudada a habilidade do carvão ativado em adsorver e em seguida dessorver a cafeína por múltiplos ciclos.

Nesses experimentos, o carvão ativado regenerado foi utilizado novamente como sólido sorvente no tratamento de uma nova solução de cafeína. Assim, ensaios de adsorção e dessorção foram realizados em sequência sempre utilizando a mesma porção de carvão ativado e uma nova solução poluente a cada ciclo. A eficiência de regeneração de cada ciclo está descrita na Equação 5 e é calculada através da relação da eficiência de adsorção do ciclo realizado (R_n) com a eficiência de adsorção do carvão ativado novo (R_0).

$$RE (\%) = \frac{R_n (\%)}{R_0 (\%)} \quad \text{Equação 5}$$

Habilidade regenerativa do carvão ativado

Para verificar a habilidade do carvão ativado em ser regenerado e reutilizado realizou-se o uso do mesmo montante de CAG por cinco adsorções consecutivas, regenerando o sólido a cada ciclo. Neste primeiro momento, foi utilizado um solvente fresco a cada ciclo para evitar que a saturação do solvente pelo poluente mascare o resultado da habilidade

do CAG em ser regenerado. Para isso foi escolhido os melhores solventes apresentados no estudo de dessorção.

Viabilidade do reuso do solvente

A fim de minimizar o volume utilizado de solventes, diminuindo custo e o impacto ambiental do processo, idealmente é importante reutilizar a mesma porção de solvente em todos os ciclos de regeneração. Foi realizado um estudo comparativo de ciclos de adsorção-regeneração utilizando sempre a mesma porção de solvente e utilizando um solvente fresco a cada ciclo. Nesta etapa foram realizadas sete etapas de adsorção e seis etapas de regeneração entre adsorções.

Minimização do volume de acetato de etila

Visando diminuir a proporção de acetato de etila na composição do solvente, devido as suas características mais tóxicas quando comparado às outras substâncias constituintes da solução regenerante, foram realizados ciclos de adsorção-regeneração utilizando proporções de acetato de etila que variam de 10% a 50%, sempre em 100 mL de solvente. A mesma proporção de água e etanol foi mantida em cada solução, ou seja, a porção restante da solução regenerante foi de 50% água e 50% etanol.

Nesse estudo, foram realizados ciclos de adsorção-regeneração utilizando sempre o mesmo volume de solvente e a mesma massa de sólido até que a capacidade regenerativa do sólido baixasse de 50% de eficiência de regeneração. Foi escolhido esse critério para ver a influência da diminuição da quantidade de acetato de etila na limitação regenerante do solvente.

Viabilidade do uso dessa metodologia em colunas de leito fixo

Sabe-se que para que o processo de adsorção tenha aplicabilidade ele deve ser realizado em sistemas contínuos. Porém para regenerar o carvão ativado a maioria dos processos descritos na literatura utiliza-se de uma etapa de retirada do carvão ativado das

colunas de leito fixo para realizar o próprio processo de regeneração ou, no caso da regeneração por solvente, para secar o sólido antes do processo de regeneração.

A fim de evitar a etapa adicional de secagem do carvão ativado após a adsorção e visualizar a possibilidade de realizar a regeneração in situ, foi estudado a necessidade da etapa de secagem do carvão ativado no processo utilizado. Assim, a regeneração do carvão ativado saturado foi realizada em condição úmida e seca, em que regeneração úmida é quando o carvão é regenerado logo após a adsorção, aproximando-se de uma regeneração contínua, e a regeneração seca é quando uma etapa de secagem é realizada antes da regeneração.

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos estudos realizados descritos nos capítulos anteriores.

4.1. Parte 1: Estudo prévio da adsorção de cafeína por carvão ativado

Os ensaios de adsorção de cafeína em carvão ativado foram realizados para determinar as melhores condições operacionais para que haja maior remoção de cafeína e, conseqüentemente, uma maior saturação do carvão ativado que será, posteriormente, regenerado.

4.1.1. Determinação do pH da solução

O efeito do pH da solução inicial de cafeína com o CAG na remoção do poluente para concentrações de 10 e 20 mg.L⁻¹ é mostrado na Figura 10.

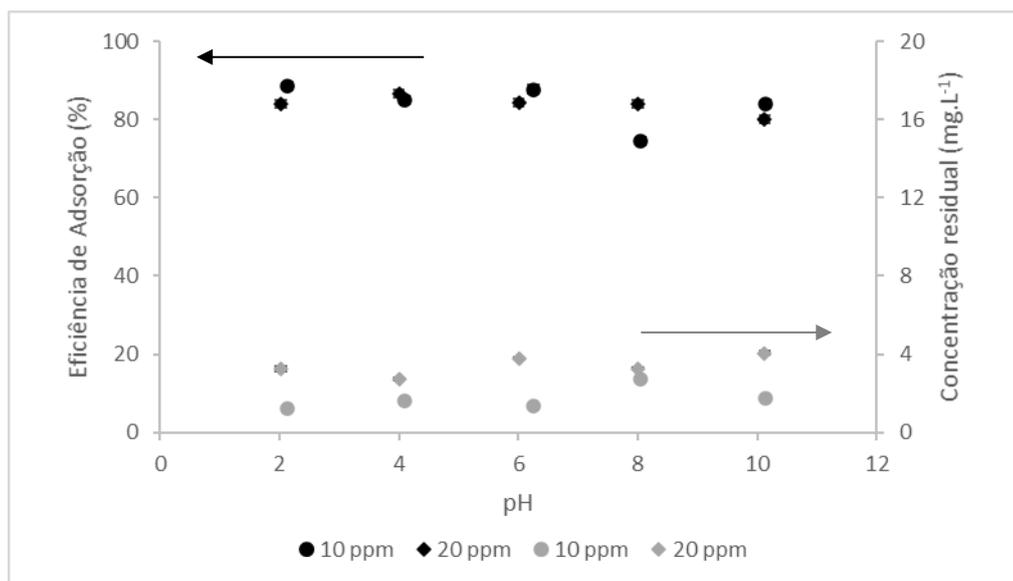


Figura 10: Influência do pH da solução na eficiência de remoção de cafeína pelo carvão ativado granular para 10 e 20 mg.L⁻¹ de concentração inicial de cafeína. Condições experimentais: Concentração de CAG: 10g.L⁻¹; Volume de solução: 100mL; Tempo de contato: 60 min.

Pode-se observar na Figura 10 que as variações do pH da solução apresentaram pouca influência na remoção de cafeína para ambas as concentrações iniciais. No patamar obtido, a eficiência de remoção média foi de $84 \pm 2\%$ e a concentração residual de cafeína foi de $2,7 \pm 1\%$ mg.L⁻¹. Conclui-se que o processo de adsorção de cafeína pode ser operado nessa faixa de pH (de 2 a 8) sem variações significativas na eficiência de remoção e garantindo, nestas condições, uma eficiência de remoção de aproximadamente 84%.

A forte interação entre o CAG utilizado e a cafeína ocorre pois o carvão ativado apresenta uma superfície com carga negativa em todos os valores de pH, conforme apresentado por Haro et al. (2017) e a cafeína apresenta carga positiva, como apresentado por Portinho et al. (2017), assim, a interação eletrostática explica os resultados obtidos neste trabalho.

O mesmo comportamento foi observado por Nam et al. (2014) e Al-khateeb, Almotiry, Salam (2014), os autores concluíram que a remoção de cafeína por adsorção em carvão ativado é independente das variações de carga na superfície do sólido. Outros sistemas de adsorção de fármacos em carvão ativado não apresentaram variação com a mudança de

pH ou apresentaram maior eficiência de adsorção em pH neutros, como no caso da remoção de atenolol por carvão ativado descrito por Haro et al. (2017), da adsorção de amoxicilina em carvão ativado sintetizado a partir de pedicelos de plantas descrito por Benredouane, Berrama e Doufene (2016) e do estudo da adsorção da penicilina G realizado por Aksu e Tunc (2005).

Considerando que o pH da solução com carvão ativado apresenta naturalmente um pH em volta de 7 (entre 6,8 e 7,4) não é necessário realizar o ajuste de pH das soluções para a realização do processo de adsorção, tornando o processo mais simples e evitando o desperdício de soluções ácidas e básicas para ajuste de pH.

4.1.2. Determinação do tempo de contato

O efeito do tempo de contato do carvão ativado com a solução de cafeína na eficiência de remoção do poluente é mostrado na Figura 11.

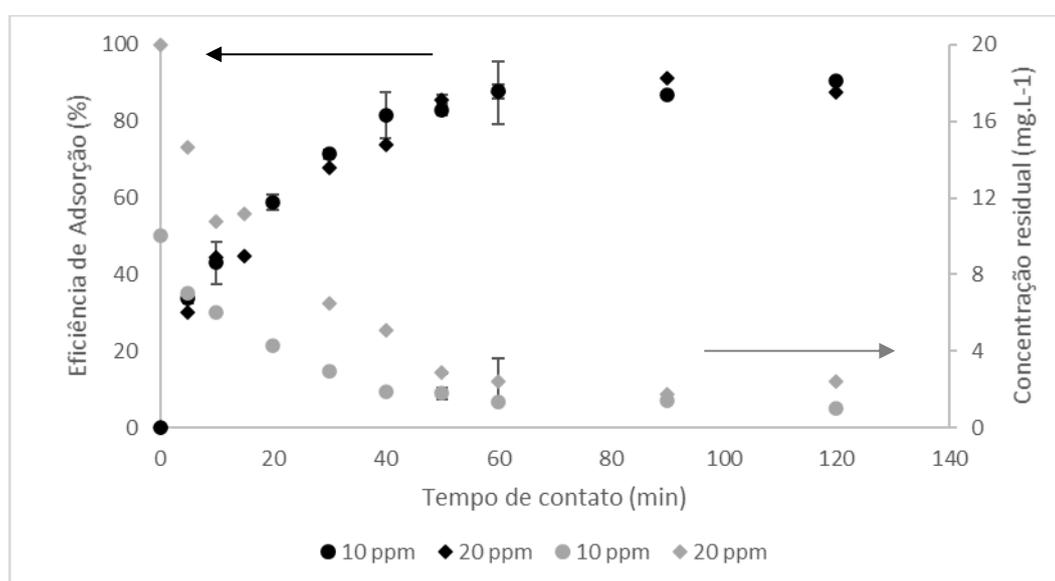


Figura 11: Influência do tempo de contato do CAG com a solução de cafeína na eficiência de remoção do poluente para 10 e 20 mg.L⁻¹ de concentração inicial de cafeína. Condições experimentais: pH da solução: natural (entre 6 e 7); Concentração de CAG: 10g.L⁻¹; Volume de solução: 100mL.

Observa-se na Figura 11 que, para ambas as concentrações iniciais de cafeína, ao aumentar o tempo de adsorção há também um aumento da eficiência de remoção até alcançar um patamar, onde aumentando o tempo de contato não se vê alterações na remoção de cafeína. A cinética de reação é mais rápida para tempos inferiores a 40 minutos, apresentando um crescimento mais lento após este período, chegando a um patamar com aproximadamente 88% de remoção após 60 minutos de reação.

Este comportamento é comumente observado em processos de adsorção e pode ser explicado pela análise dos sítios ativos disponíveis para a adsorção do poluente. Żółtowska-aksamitowska et al. (2018) explica que após certo tempo de sorção, pode-se observar alterações visíveis na quantidade de medicamento adsorvido, resultado do preenchimento dos sítios ativos do adsorvente e, portanto, redução das forças motrizes da adsorção. Os autores estudaram a sorção de anti-inflamatórios em biossorventes. Assim, inicialmente, os sítios ativos estão todos livres tornando a adsorção favorável e rápida, estes sítios são preenchidos pelo poluente com o passar do tempo até atingir a saturação do carvão ativado, não havendo mais espaço para a adsorção e chegando ao equilíbrio.

Observa-se que independentemente da concentração inicial de cafeína o tempo para atingir o equilíbrio foi o mesmo. Entre os tempos de 50 e 120 minutos, houve um aumento de aproximadamente 3% na remoção de cafeína e assim, foi escolhido o tempo de 50 minutos como o tempo operacional para a remoção de cafeína pelo CAG. Com este tempo obteve-se uma remoção de $83 \pm 1\%$ e $86 \pm 2\%$ de remoção e uma concentração residual de $1,8 \pm 0,2$ e $2,8 \pm 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ para 10 e 20ppm respectivamente.

Sotelo et al. (2012b) estudaram a remoção de cafeína e diclofenaco em água por CAG e obtiveram um resultado parecido para a remoção de cafeína. Eles concluíram que a dinâmica atinge rapidamente um patamar, enquanto para o diclofenaco é atingido mais gradualmente. Os autores explicaram que o sistema apresenta alta afinidade e sugerem que anéis aromáticos de moléculas de cafeína são adsorvidos paralelamente à superfície do carbono e que não há maior competição entre adsorbato e moléculas de água para os sites de adsorção ativos no carvão ativado. Portinho et al. (2017) também encontraram uma cinética de remoção de cafeína rápida ao remover cafeína de solução aquosa utilizando o resíduo do engaço da uva.

4.1.3. Determinação da concentração de sólido sorvente

A Figura 12 a influência da concentração de sólido sorvente em solução para a remoção de cafeína pelo processo de adsorção.

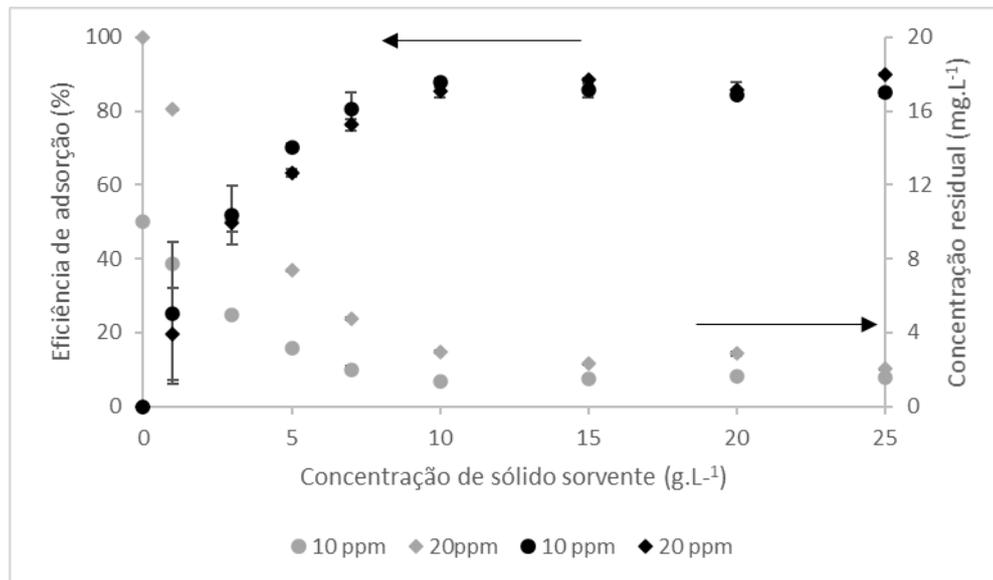


Figura 12: Influência da concentração de sólido sorvente na eficiência de remoção de cafeína para soluções de 10 e 20 mg.L⁻¹. Condições experimentais: pH da solução: natural (entre 6 e 7); Volume de solução: 100mL; Tempo de contato: 50 min.

A Figura 12 mostra que, com o aumento da concentração de carvão ativado, há um aumento na eficiência de remoção até que um patamar é obtido. Com o aumento da quantidade de carvão ativado. Como explicado por Żóltowska-aksamitowska et al. (2018), o aumento da quantidade de sólido sorvente resulta em uma maior eficiência de adsorção, até que a quantidade ideal de sorvente seja alcançada, pois o aumento da massa de adsorvente resulta em um aumento da superfície de contato entre o adsorvente e o adsorvido e, portanto, aumenta o número de grupos funcionais capazes de ligar partículas. Após alcançar a quantidade ideal, aumentar ainda mais a quantidade de sólido, não causa alterações visíveis na eficiência da remoção dos produtos farmacêuticos.

No caso da cafeína em CAG, quando a concentração de CAG é de 10 g.L⁻¹ a remoção alcança um patamar máximo para ambas as concentrações iniciais. Depois deste ponto,

umentar a quantidade de carvão ativado na solução não altera o resultado obtido pois a concentração do poluente alcança um valor muito pequeno e, apesar de existir uma maior área de adsorção, não é mais possível remover a quantidade remanescente pois a probabilidade de encontro do poluente com o sítio ativo fica muito baixa. A concentração ótima de sólido na solução foi de 10 g.L^{-1} para a remoção de cafeína para as duas concentrações iniciais.

Os dados obtidos permitiram concluir que as melhores condições experimentais obtidas para adsorção no sistema estudado foram: pH natural (entre 6 e 7), 50 min de tempo de contato e 10 g.L^{-1} de CAG em solução. Essas condições apresentaram uma remoção de $88\% \pm 1\%$ e $85\% \pm 1\%$ e uma concentração residual de $1,3 \pm 0,12$ e $2,4 \pm 0,25$ para 10 ppm e 20 ppm respectivamente. Foi observado que a variação de 10 para 20 ppm na concentração inicial de cafeína não alterou os resultados obtidos.

Resultados semelhantes para esses estudos de adsorção foram obtidos por diversos pesquisadores ao estudar a remoção de cafeína e outras combinações de fármacos e sólidos sorventes. Couto et al. (2015) estudou a remoção de cafeína por carvão ativado comercial e sólidos obtidos do coco babaçu e dendê, concluindo que efetividade do método depende fortemente das características do adsorvente (porosidade e composição química). RAI-khateeb, Almotiry e Salam (2014) estudaram a adsorção de cafeína, aspirina e paracetamol por nanoplaças de grafeno. Os autores obtiveram uma remoção de 94,3% para a aspirina, 99,5% para cafeína e 98,3% para o paracetamol utilizando 10 mg de sólido para 10ml de solução a 20mg.l^{-1} durante 10 minutos de contato. Os autores concluíram que a remoção de compostos farmacêuticos não dependia do pH da solução para a aspirina e cafeína e, no caso do paracetamol, não houve variação da faixa de pH de 2 a 8 mas para o pH de 11 foi observada uma diminuição no percentual de adsorção de 88,7% para 73,8%. Hu e Cheng (2015) utilizaram nonotubos de carvão ativado para adsorver diclofenaco chegando a uma remoção de 94,6%.

Ainda, Nourmoradi et al. (2018) utilizou como sólido sorvente o rejeito agrícola dos frutos de carvalho, coletados nas montanhas ao redor da cidade de Ilam (Irã) e ativado em laboratório, para remover acetaminofeno e ibuprofeno. O melhor carvão ativado para a

remoção foi obtido pela ativação por KOH e H₃PO₄. Com base nos resultados, concluiu-se que esses resíduos agrícolas podem ser efetivamente aplicados como um adsorvente alternativo para a remoção desses fármacos. Solak et al. (2014) testaram três tipos diferentes de resinas de troca iônica e carvão ativado para remoção de fármacos anti-inflamatórios do grupo de xenoestrogênios e não esteroides, mostrando que um aumento na massa de sorvente causa um aumento na eficiência da remoção de fármacos. Bui e Choi (2009) usando a resina de troca iônica SAB-15 como um adsorvente de ibuprofeno e Ding et al. (2016) usando o solo como um sorvente de antibióticos e Kong et al. (2019) na remoção de antibióticos e mercúrio da água.

4.2. Parte 2: Avaliação preliminar da dessorção de cafeína do carvão ativado utilizando um solvente

Após realizar o processo de adsorção de cafeína em carvão ativado obtém-se o sólido carregado de poluente, chamado de sólido saturado. Assim, foi estudado o processo inverso, de dessorção da cafeína desse sólido para um solvente, a fim de regenerar o carvão ativado possibilitando o seu reuso em um novo processo de adsorção. Os solventes utilizados foram apresentados na

Tabela 8, assim como o seu símbolo.

A Figura 13 mostra os resultados obtidos para a eficiência de dessorção para cada solvente utilizado.

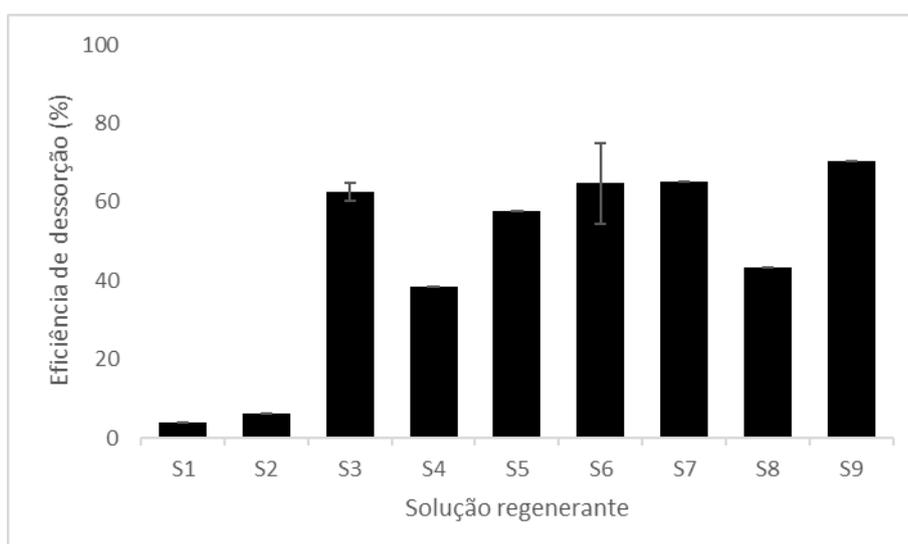


Figura 13: Eficiência de dessorção de cafeína para as soluções regenerantes: S1-HCl (2M); S2-NH₄OH (2M); S3-Acetato de etila puro; S4-Etanol puro; S5-Acetato de etila/etanol (25:75); S6-Acetato de etila/etanol (50:50); S7-Acetato de etila/etanol (75:25); S8-Etanol/água (50:50); S9-Acetato de etila/etanol/água (50:25:25).

Observa-se, pela análise da Figura 13, que entre os solventes testados aqueles com acetato de etila em sua composição possuem maior capacidade de dessorver a cafeína do carvão ativado utilizado, seguido por aqueles que contém etanol na composição. Os solventes que proporcionam variação de pH (ácido e base) na superfície do sólido foram os que apresentaram menores eficiências de dessorção.

Um dos métodos mais tradicionais de regeneração de carvão ativado usando solventes é baseado na variação de pH próximo à superfície do sólido (Chinn & King, 1999). A variação do pH promove um desequilíbrio entre a superfície do sólido e o poluente tornando a adesão desfavorável (Zanella et al., 2014). Como mostrado anteriormente na Figura 10, a variação de pH não apresentou impacto na adsorção de cafeína pelo sólido utilizado. O efeito do pH na dessorção também foi investigado ao utilizar uma base e um ácido no processo de dessorção da cafeína, porém, como vemos na Figura 13, ambos foram ineficientes neste processo apresentando as menores eficiências de dessorção e assim, confirmando o fato de que a variação de carga na superfície do sólido não tem influência na interação cafeína - carvão ativado.

Outro método comumente utilizado na regeneração de carvão ativado por solventes envolve a extração do adsorbato, expondo o GAC a um solvente orgânico. O mecanismo deste processo ocorre quando há uma forte interação solvente-sorbato. Quanto maior a solubilidade do poluente no solvente regenerante melhor deve ser essa extração. Analisando a Tabela 9, vemos que a solubilidade da cafeína é maior para acetato de etila, água e etanol, respectivamente, sendo a solubilidade em acetato de etila maior que o dobro da solubilidade de cafeína em água. Estes dados explicam por que os melhores resultados de dessorção foram obtidos por soluções com acetato de acetila na composição.

Outra análise interessante é sobre as interações solvente-sorbato e sorbato-sorbato, realizada pela observação da razão entre os tamanhos das moléculas do solvente e do

sorbato. É aconselhável selecionar solventes para a regeneração do CAG que possuam moléculas menores que a cafeína, assim garante-se que as moléculas de solvente irão atingir os microporos sorvidos mais profundos. Assim, os solventes mais eficazes são os menores ou os mais leves, vemos na Tabela 9 e na Tabela 1 que o etanol é o menor solvente utilizado e por isso ele é muito empregado nos processos de regeneração por solvente, porém o acetato de etila também é amplamente menor que a cafeína e assim, ambos podem atingir todos os microporos que possuem sítios sorvidos.

Por fim, a diluição do solvente regenerante em água apresentou um leve aumento na eficiência de dessorção para etanol e para acetato de etila. Conforme apresentado por Salvador et al. (2014), este aumento é especialmente interessante devido a economia aplicada ao processo e a diminuição da volatilização do solvente pela água. Além disso, a Tabela 9 mostra que o acetato de etila tem efeitos toxicológicos mais importantes que o etanol e a água, portanto, seu uso pode ser minimizado pela sua diluição. Lu et al. (2011) também obtiveram as maiores quantidades de corantes vermelhos e amarelos extraídos quando os solventes orgânicos foram diluídos em água. Eles explicam que essa diminuição da eficiência de dessorção na ausência de água pode ser devida à menor molhabilidade do carvão ativado que tem efeitos de impedimento na extração do sorbato.

A partir desse estudo pode-se observar que o solvente mais indicado para a regeneração do carvão ativado, dentre os estudados neste trabalho, é o acetato de etila. Este resultado era esperado devido a quantidade significativa de estudos que apresentam esse solvente como uma solução alternativa e eficiente para processos de extração de cafeína de plantas e na decafeinação do café e também pelo fato de a solubilidade da cafeína neste solvente ser alta e o tamanho da molécula ser suficientemente pequeno para extrair a cafeína do sólido. A maior eficiência de remoção foi alcançada utilizando o solvente S9 - Acetato de etila em etanol e água nas proporções de 50:25:25 - recuperando aproximadamente 70% do poluente, sendo mais elevada que a regeneração utilizando o acetato de etila puro, aproximadamente 62%, e preferível devido a economia de solvente. O fato de a dessorção ter sido realizada de forma efetiva, confirma que apesar de interação entre a cafeína e o CAG ser forte ela é predominantemente fisiossorção.

Muitos autores trazem estudos breves de dessorção do poluente após realização de adsorção, uma vez que a reutilização de um sorvente aumenta muito a atratividade de seu uso. Żółtowska-aksamitowska et al. (2018) realizaram testes de dessorção utilizando água, metanol e etanol como eluentes na dessorção de ibuprofeno e acetaminofeno. Os autores concluíram que a água é um eluente ineficiente para ambos os poluentes. No caso do ibuprofeno, o eluente mais eficaz foi o etanol (rendimento 82,2%) e para o acetaminofeno foi o metanol (rendimento de 80,8%). Essandoh et al. (2015) usaram o metanol como eluente de ibuprofeno do biocarvão de madeira de pinho, obtendo uma eficiência de eluição de 100%. Ye et al. (2014) usaram etanol e metanol como eluentes da resina de troca aniônica, com eficiência de 87,3% e 90,1%, respectivamente. Bui et al. (2011) usaram etanol como agente de eluição do ibuprofeno a partir de uma resina de permuta aniônica e obtiveram uma eficiência de eluição de 76,2%. Bui e Choi (2009) estudaram um sólido sorvente a base de sílica mesoporosa para a remoção de produtos farmacêuticos em águas superficiais e residuais de processos industriais com altas concentrações dos medicamentos. Ao final do estudo, os autores testaram a dessorção dos fármacos adsorvidos por meio neutro (pH 7) e alcalino (pH 9). Observaram uma dessorção, para cinco produtos farmacêuticos, de 20 a 40%. Os resultados sugerem que a adsorção é não é totalmente reversível. Como resultado, pode haver fortes interações entre fármacos e superfície de sílica, correspondentes a irreversíveis produtos farmacêuticos adsorvidos.

4.3. Parte 3: Estudo da habilidade do carvão ativado em realizar múltiplos ciclos de adsorção-regeneração

4.3.1. Habilidade regenerativa do carvão ativado

Os resultados obtidos mostraram que o CAG utilizado nesse estudo remove aproximadamente 88% da cafeína contida em uma solução aquosa e pode ser regenerado, utilizando agentes regenerantes que contenham acetato de etila em sua composição, recuperando até 70% da cafeína. Após esses estudos e para garantir a aplicabilidade do processo sugerido, realizou-se o uso do mesmo montante de CAG por cinco adsorções consecutivas, regenerando o sólido a cada ciclo. Neste primeiro momento, foi utilizado um volume novo de solvente a cada ciclo para evitar que a saturação do solvente pelo poluente mascare o resultado da habilidade do CAG em ser regenerado.

A partir dos estudos preliminares de dessorção de cafeína realizados, foram escolhidos três solventes para aprofundar os estudos de regeneração do carvão ativado: acetato de etila 100% - S3, acetato de etila 50% em etanol – S6 e acetato de etila 50% em 25% de etanol e 25% de água – S9. Estes solventes apresentaram eficiências de dessorção sempre superiores a 60%. Escolheu-se utilizar as três combinações de acetato de etila para entender se a diluição do solvente pode afetar a adsorção após alguns ciclos.

O gráfico da Figura 14 apresenta os valores de eficiência de adsorção de cafeína a cada ciclo realizado e a relação entre elas a cada ciclo, ou seja, a eficiência de regeneração, sendo o ciclo 1 a adsorção utilizando o carvão ativado novo. Para o estudo foram realizadas cinco etapas de adsorção e quatro etapas de regeneração entre adsorções.

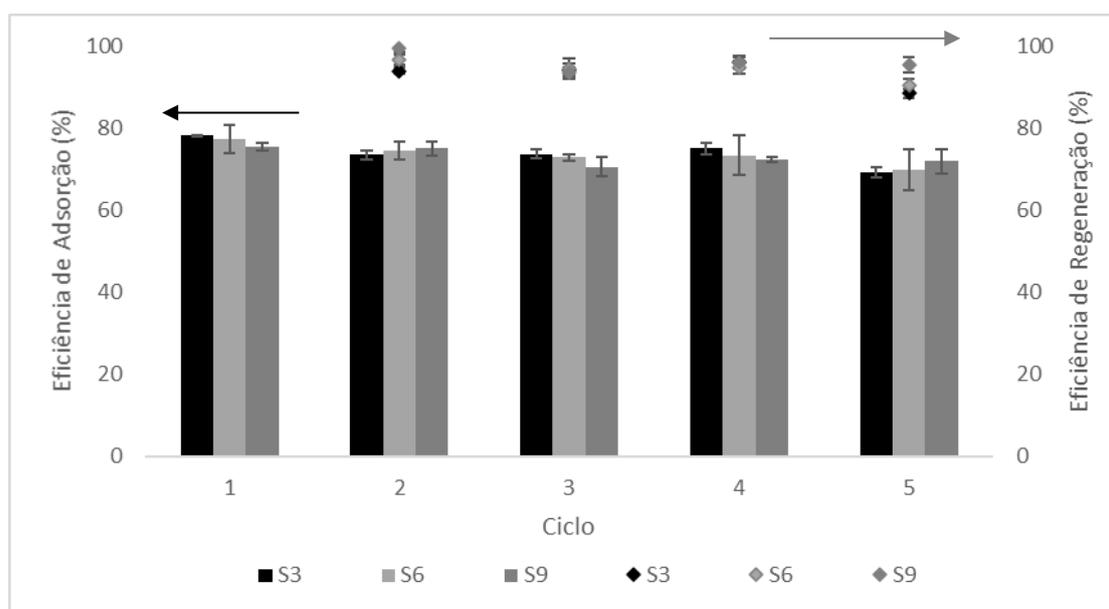


Figura 14: Remoção de cafeína por adsorção em batelada em cinco ciclos consecutivos usando o mesmo carvão ativado após regeneração para as soluções regenerantes: S3–Acetato de etila puro; S6–Acetato de etila/etanol (50:50); S9–Acetato de etila/etanol/água (50:25:25).

Na Figura 14 observa-se que todas as soluções de solventes estudadas foram capazes de regenerar o carvão ativado quatro vezes, apresentando uma eficiência de regeneração sempre a cima de 90%, ou seja, a capacidade adsortiva do carvão ativado foi recuperada

quase completamente em todos os ciclos. Foi obtido uma eficiência de adsorção de aproximadamente 77% na primeira adsorção e de 70% após realização do quinto ciclo. Pelo gráfico pode-se observar que as soluções regenerantes apresentaram resultados muito próximos sendo que nenhuma se sobressaiu.

Este resultado mostra que uma mesma porção do carvão ativado granular escolhido é capaz de tratar um volume cinco vezes maior de solução com 20 mg.L^{-1} de poluente quando combinado com ciclos de regeneração entre adsorções. Observa-se que para alguns ciclos a eficiência de adsorção aumentou após a regeneração, mostrando que provavelmente não há retenção do solvente no sólido e que o solvente escolhido extrai efetivamente a cafeína sorvida a cada ciclo.

Muitos autores trazem estudos de dessorção de poluentes, porém nem tantos trazem a reutilização do sólido em ciclos após regenerações em sequência. Rosset et al. (2019) realizaram experimentos de regeneração térmica em ciclos de adsorção-regeneração para a remoção de diclofenaco. Os autores observaram que a remoção foi aproximadamente constante nos dois primeiros ciclos, mas nos ciclos seguintes houve uma redução acentuada da remoção de poluentes. Antunes et al. (2012) investigaram a dessorção do diclofenaco do bagaço da uva através da agitação contínua do sistema após o equilíbrio. Observou-se que o produto farmacêutico foi completamente dessorvido do bagaço após 72 h de tempo de contato para todas as concentrações estudadas. Isso indica que o processo de adsorção do DCF por bagaço de uva é completamente reversível, o que aumenta a vida útil do adsorvente. Contudo, após sua reutilização em ciclos repetidos de adsorção / dessorção, espera-se que a capacidade de adsorção do bagaço de uvas diminua.

4.3.2. Viabilidade do uso de um mesmo volume de solvente

A fim de minimizar o volume utilizado de solventes orgânicos, diminuindo custo e o impacto ambiental do processo, idealmente é importante usar sempre a mesma porção de solvente em todos os ciclos de regeneração. Entretanto, sabe-se que apesar de a solubilidade de cafeína no acetato de etila ser alta, a presença de poluente no solvente regenerante faz com que a força motriz que ocasiona a dessorção diminua com o aumento

da concentração do poluente no seio do agente regenerante. Além disso, a saturação do solvente ocorrerá eventualmente e conseqüentemente, a dessorção não ocorrerá.

Para visualizar esse efeito e a possibilidade do uso da mesma porção de solvente por mais de um ciclo de regeneração, foi realizado um estudo comparativo de ciclos de adsorção-regeneração utilizando sempre a mesma porção de solvente e utilizando um solvente fresco a cada ciclo. Para esse estudo foi utilizado como solvente a combinação S9 – Acetato de etila/etanol/água (50:25:25), foram realizadas sete etapas de adsorção e seis etapas de regeneração entre adsorções. A Figura 15 apresenta o resultado obtido para esse estudo.

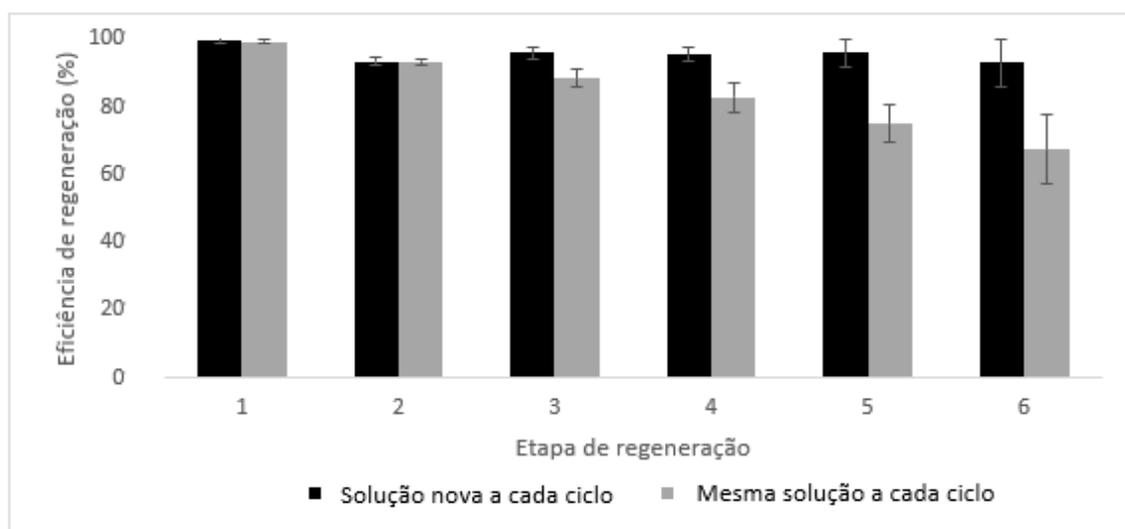


Figura 15: Eficiência de regeneração do solvente S9 – Acetato de Etila/Etanol/Água (50:25:25) em sete ciclos consecutivos usando um novo volume de solvente a cada ciclo e o mesmo volume para todos os ciclos.

Analisando a Figura 15, nota-se que a eficiência de regeneração reduz a cada ciclo quando o mesmo volume de solvente é utilizado enquanto a eficiência de regeneração utilizando sempre um volume novo se mantém quase constante e próxima a 95%, com exceção do primeiro ciclo que apresentou uma eficiência de regeneração de 99%. Quando utilizado o mesmo volume de solvente, a eficiência de regeneração baixou para $67,5 \pm 5\%$ no sexto processo regenerativo.

Este resultado indica que a redução da capacidade de adsorção do CAG regenerado após alguns ciclos se deve a concentração de cafeína resultante no solvente, que é incrementada a cada ciclo, não havendo obstrução dos sítios ativos do CAG pela cafeína ou pelo solvente, efeito comumente observado em regeneração por solvente. Portanto, para minimizar o volume de solvente utilizado no processo, o mesmo solvente pode ser reutilizado em alguns ciclos de regeneração, no entanto, ele deve ser substituído após alguns ciclos para garantir eficiência de adsorção do CAG.

4.3.3. *Volume mínimo de acetato de etila*

Visando diminuir a proporção de acetato de etila na composição do solvente, devido as suas características mais tóxicas quando comparado às outras substâncias constituintes da solução regenerante, foram realizados ciclos de adsorção-regeneração utilizando proporções de acetato de etila que variam de 10% a 50%, sempre em 100 mL de solvente. A mesma proporção de água e etanol foi mantida em cada solução, ou seja, a porção restante da solução regenerante foi de 50% água e 50% etanol.

Nesse estudo, foram realizados ciclos de adsorção-regeneração utilizando sempre o mesmo volume de solvente e a mesma massa de sólido até que a capacidade regenerativa do sólido baixasse de 50% de eficiência de regeneração. Foi escolhido esse critério para ver a influência da diminuição da quantidade de acetato de etila na limitação regenerante do solvente. Os resultados são apresentados na Figura 16.

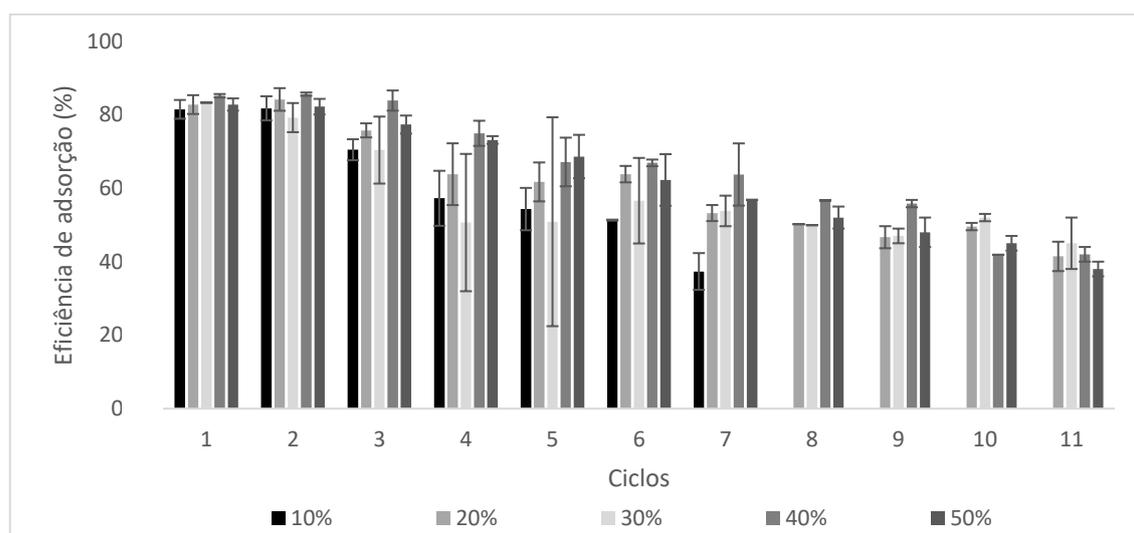


Figura 16: Eficiência de adsorção de cafeína após realização de ciclos adsorção-regeneração utilizando diferentes proporções de acetato de etila na solução regenerante.

Observa-se que todos os agentes regenerantes utilizados, foram capazes de regenerar a mesma porção de carvão ativado com a mesma porção de solvente por seis adsorções seguidas, mantendo uma eficiência de regeneração superior a 50%. No sétimo ciclo de adsorção, o solvente com proporção de 10% de acetato de etila reduziu a eficiência de adsorção de $81 \pm 3\%$ para $37 \pm 5\%$, reduzindo a eficiência de regeneração para 46%. Para as outras combinações de solventes, após onze adsorções seguidas a eficiência de regeneração baixou de 50% para as proporções de 20%, 40% e 50% e ficou em 54% para a proporção de 30% de acetato de etila.

Analisando os resultados da Figura 16 e sabendo das variações intrínsecas aos estudos experimentais, concluímos que com exceção da combinação com 10% de acetato de etila, todas as outras apresentaram resultados muito próximos, sendo possível utilizar a proporção de 20% em 100mL de acetato de etila por até 10 ciclos de adsorções obtendo uma eficiência de regeneração a cima de 50%. Para esse caso, a eficiência de adsorção baixou de $83 \pm 3\%$ para $50 \pm 1\%$ tendo uma eficiência de regeneração de 58%.

4.3.4. Viabilidade do uso dessa metodologia em colunas de leito fixo

Sabe-se que para que o processo de adsorção tenha aplicabilidade ele deve ser realizado em sistemas contínuos. Porém para regenerar o carvão ativado a maioria dos processos descritos na literatura utiliza-se de uma etapa de retirada do carvão ativado das colunas de leito fixo para realizar o próprio processo de regeneração ou, no caso da regeneração por solvente, para secar o sólido antes do processo de regeneração.

A fim de evitar a etapa adicional de secagem do carvão ativado após a adsorção e visualizar a possibilidade de realizar a regeneração in situ, foi estudado a necessidade da etapa de secagem do carvão ativado no processo utilizado. Assim, a regeneração do carvão ativado saturado foi realizada em condição úmida e seca, em que regeneração úmida é quando o carvão é regenerado logo após a adsorção, aproximando-se de uma regeneração contínua, e a regeneração seca é quando uma etapa de secagem é realizada antes da regeneração. A Figura 17 compara a eficiência de dessorção nas duas condições para quatro solventes diferentes.

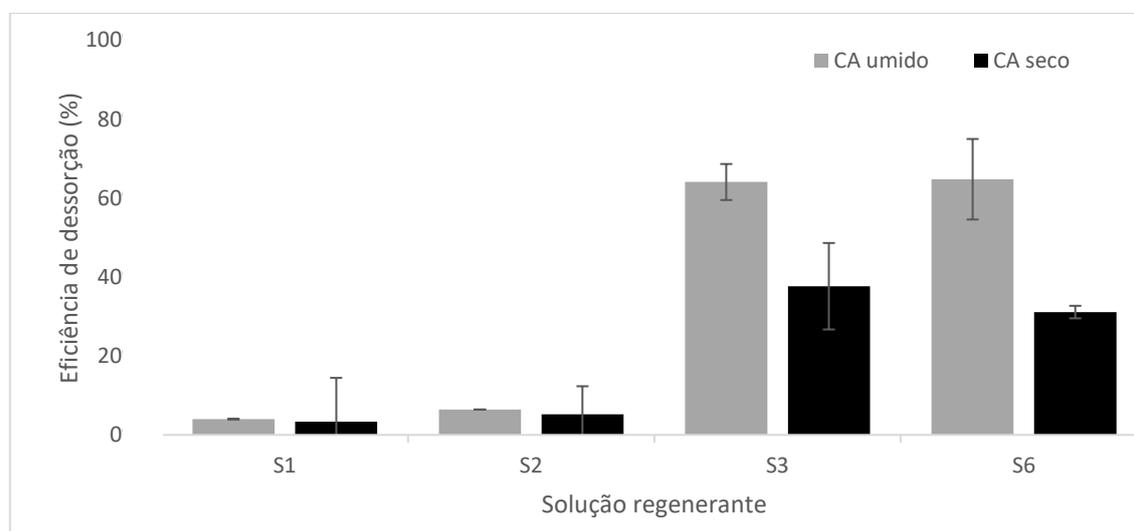


Figura 17: Eficiência de dessorção de cafeína para as soluções regenerantes após ensaios em condição seca e úmida para as soluções: S3 – Acetato de etila puro; S6 – Acetato de etila / etanol (50:50).

Como pode-se ver na Figura 17 o uso da etapa de secagem na regeneração do carvão ativado afeta substancialmente a eficiência de regeneração sendo a regeneração seca a condição que apresentou valores de eficiência de dessorção mais baixos. A regeneração úmida apresentou eficiências de regeneração próximas ao dobro da eficiência apresentada para a condição seca para os solventes contendo acetato de etila na composição.

A regeneração úmida apresentou eficiências de dessorção de $64 \pm 2\%$ e $65 \pm 3\%$ e a regeneração seca apresentou eficiência de regeneração de $38 \pm 3\%$ e $31 \pm 31\%$ para a solução S3 e S6 respectivamente. Assim como a utilização do solvente diluído apresenta melhores dessorções, este comportamento também deve ser devido à maior molhabilidade do carvão ativado quando ainda úmido. Este resultado encoraja o uso do processo de adsorção em ciclos de adsorção-regeneração por solventes em processos contínuos em coluna de leito fixo, em que é possível utilizar o mesmo recheio múltiplas vezes.

Capítulo 5

Conclusão

Os experimentos realizados no presente estudo permitiram chegar às seguintes conclusões:

- 1) O carvão ativado comercial utilizado como adsorvente apresenta granulometria entre 1,0 a 2,0 mm, área superficial de $543.4 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$, com volume de microporos de $0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ e volume de mesoporos de $0,08 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$.
- 2) Os resultados obtidos indicaram que a maior remoção de cafeína no processo de adsorção em batelada ocorreu em pH natural (entre 6 e 7), 50 min de tempo de contato e 10 g.L^{-1} de CAG em solução. Na condição de equilíbrio, a remoção de cafeína atingiu um percentual de $88\% \pm 1\%$ e $85\% \pm 1\%$ para 10 mg.L^{-1} e 20 mg.L^{-1} respectivamente.
- 3) Os estudos de regeneração do sólido por dessorção aplicaram um ácido e uma base como agentes regenerantes e dessorção pela extração do poluente por solventes orgânicos, utilizando um álcool, um éster e combinações entre eles. Os solventes que proporcionam variação de pH (ácido e base) na superfície do sólido foram os que apresentaram menores eficiências de dessorção, confirmando o fato de que a variação de carga na superfície do sólido não tem influência na interação cafeína - carvão ativado. Entre os solventes orgânicos testados, aqueles com acetato de etila na composição apresentaram maior capacidade de dessorver a cafeína do carvão

ativado, mostrando que o método de regeneração de carvão ativado por extração do adsorbato é recomendável para o sistema cafeína – carvão ativado. O resultado vantajoso apresentado pelo acetato de etila é explicado pela alta solubilidade de cafeína nesse solvente e pela razão entre os tamanhos cafeína/acetato de etila, pois, poucas moléculas de cafeína atingem os microporos mais profundos da estrutura porosa do CAG assim, como o acetato de etila é menor ele consegue extrair as moléculas de cafeína nos poros mais profundos. Ainda nesse estudo, foi observado que a diluição do solvente regenerante em água apresentou um aumento na eficiência de desorção para etanol e para acetato de etila. Resultado interessante devido a economia aplicada ao processo e a diminuição da volatilização do solvente. A maior eficiência de remoção foi alcançada utilizando o solvente acetato de etila em etanol e água nas proporções de 50:25:25, recuperando aproximadamente 70% do poluente.

- 4) A habilidade do CAG em ser reutilizado foi avaliada através do reuso do mesmo montante de sólido em adsorções consecutivas, regenerando o sólido a cada ciclo. Primeiramente foi utilizado um volume novo de solvente a cada ciclo e observou-se uma eficiência de regeneração sempre maior que 90%. A fim de minimizar o volume utilizado de solventes orgânicos, diminuindo custo e o impacto ambiental do processo, comparou-se os ciclos adsorção-regeneração utilizando sempre o mesmo montante de solvente. Neste caso, obteve-se uma redução de eficiência a cada ciclo, baixando para 68 % no sexto processo regenerativo. Conclui-se que a redução da capacidade de adsorção do CAG regenerado após alguns ciclos se deve a concentração de cafeína resultante no solvente, que é incrementada a cada ciclo, não havendo obstrução dos sítios ativos do CAG pela cafeína ou pelo solvente.
- 5) Visando diminuir a proporção de acetato de etila na composição do solvente, foram realizados ciclos de adsorção-regeneração utilizando proporções de acetato de etila que variam de 10% a 50%. Nesse estudo, foram realizados ciclos de adsorção-regeneração utilizando sempre o mesmo volume de solvente e a mesma massa de sólido até que a capacidade regenerativa do sólido baixasse de 50% de eficiência de regeneração. Observou-se que todos os agentes regenerantes utilizados, foram capazes de regenerar a mesma porção de carvão ativado com a mesma porção de

solvente por dez adsorções seguidas, mantendo uma eficiência de regeneração superior a 50%, com exceção da proporção de 10% que realizou seis adsorções.

- 6) Por último, foi avaliada a aplicabilidade do processo estudado em colunas de leito fixo, avaliando a necessidade da etapa de secagem do carvão ativado no processo. Para isso a regeneração do carvão ativado saturado foi realizada em condição úmida e seca. Descobriu-se que para esse processo não é vantajoso o uso da etapa de secagem na regeneração do carvão ativado. A regeneração úmida apresentou eficiências de regeneração próximas ao dobro da eficiência apresentada para a condição seca.

O presente trabalho mostrou que o processo de adsorção com carvão ativado granulado é eficaz na remoção de cafeína de soluções aquosas, utilizando a mesma porção de carvão ativado múltiplas vezes. Para isso, é necessário regenerar o sólido a cada ciclo por um solvente com acetato de etila na composição. Dessa forma, essa tecnologia afirma-se como uma alternativa viável para o tratamento avançado de água e efluentes que contenham cafeína.

É importante observar também que essa pesquisa serve como uma abordagem inicial para que outros estudos possam ser realizados, principalmente no que se refere a aplicação de ciclos de adsorção-regeneração em processos contínuos e em maiores escalas. Para tanto, como sugestões para trabalhos futuros indica-se:

- Utilização do processo descrito para o sistema cafeína – carvão ativado em colunas de leito fixo;
- Investigar a usabilidade dos ciclos de adsorção-regeneração para outros fármacos e para misturas (adsorção multicomponente);
- Aplicar os ciclos de adsorção - regeneração para o tratamento de efluentes reais, como os provenientes de hospitais e indústrias farmacêuticas;
- Utilização de outros materiais adsorventes, como biossorventes, no processo apresentado.

REFERÊNCIAS

- Afonso-Olivares, C., Fernández-Rodríguez, C., Ojeda-González, R. J., Sosa-Ferrera, Z., Santana-Rodríguez, J. J., & Rodríguez, J. M. D. (2016). Estimation of kinetic parameters and UV doses necessary to remove twenty-three pharmaceuticals from pre-treated urban wastewater by UV/H₂O₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 329, 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.06.018>
- Al-Khateeb, L. A., Almotiry, S., & Salam, M. A. (2014). Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. *Chemical Engineering Journal*, 248, 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.023>
- Alka Shukla, Yu-Hui Zhang, P. Dubey, J.L. Margrave, S. S. S. (2002). The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*, 95, 137–152.
- Andrea, M., Franco, E. De, Carvalho, C. B. De, Bonetto, M. M., Soares, R. D. P., & F, L. A. (2017). Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column : Kinetics , isotherms , experimental design and breakthrough curves modelling. 161. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.197>
- Ania, C. O., Parra, J. B., Menéndez, J. A., & Pis, J. J. (2005). Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 85(1–2), 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.06.013>
- Ania, Conchi O., & Bandosz, T. J. (2005). Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene. *Langmuir*, 21(17), 7752–7759. <https://doi.org/10.1021/la050772e>
- Antunes, M., Esteves, V. I., Guégan, R., Crespo, J. S., Fernandes, A. N., & Giovanela, M. (2012). Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chemical Engineering Journal*, 192, 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.062>
- ANVISA. (2019). *Anuário Estatístico do Mercado Farmacêutico Estatístico do Mercado Farmacêutico 2018*. 1–41.
- B. Halling-Sorensen j , S. Nors Nielsen, P. F. Lanzky, F. I., & Jorgensen, H. C. H. L. and S. E. (1998). Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment- A Review. *Chemospher*, 36(2), 357–393.
- Babic, S., Horvat, A. J. M., Pavlovic, D. M., & Kastelan-Macan, M. (2007). Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 26(11), 1043–1061. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.09.004>
- Barry Crittenden, W. J. T. (n.d.). *Adsorption Technology & Design*.
- Batista, M. K. S., Mestre, A. S., Matos, I., Fonseca, I. M., & Carvalho, A. P. (2016). Biodiesel

- production waste as promising biomass precursor of reusable activated carbons for caffeine removal. *RSC Advances*, 6(51), 45419–45427.
<https://doi.org/10.1039/c6ra09006k>
- Benner, J., Salhi, E., Ternes, T., & von Gunten, U. (2008). Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation. *Water Research*, 42(12), 3003–3012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.002>
- Benowitz, N. L. (1990). Clinical Pharmacology of Caffeine. *Annual Review of Medicine*, 41(1), 277–288. <https://doi.org/10.1146/annurev.me.41.020190.001425>
- Benredouane, S., Berrama, T., & Doufene, N. (2016). Strategy of screening and optimization of process parameters using experimental design: application to amoxicillin elimination by adsorption on activated carbon. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 155, 128–137.
<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2016.04.010>
- Bermejo, D. V., Luna, P., Manic, M. S., Najdanovic-Visak, V., Reglero, G., & Fornari, T. (2013). Extraction of caffeine from natural matter using a bio-renewable agrochemical solvent. *Food and Bioprocess Processing*, 91(4), 303–309.
<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2012.11.007>
- Bezerra, R. D. S., Silva, M. M. F., Morais, A. I. S., Santos, M. R. M. C., Airoidi, C., & Silva Filho, E. C. (2014). Natural cellulose for ranitidine drug removal from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 605–611.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.016>
- BOLONG, N., ISMAIL, A., SALIM, M., & MATSUURA, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239, 229–246.
- Boruah, P. K., Sharma, B., Hussain, N., & Das, M. R. (2017). Magnetically recoverable Fe₃O₄/graphene nanocomposite towards efficient removal of triazine pesticides from aqueous solution: Investigation of the adsorption phenomenon and specific ion effect. *Chemosphere*, 168, 1058–1067.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.103>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319.
<https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Bueno, M. J. Martínez, Gomez, M. J., Herrera, S., Hernando, M. D., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2012). Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution*, 164, 267–273.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.01.038>
- Bueno, María Jesús Martínez, Hernando, M. D., Herrera, S., Gómez, M. J., Fernández-Alba, A. R., Bustamante, I., & García-Calvo, E. (2010). Pilot survey of chemical contaminants from industrial and human activities in river waters of Spain. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 90(3–6), 321–343.
<https://doi.org/10.1080/03067310903045463>

- Bui, T. X., & Choi, H. (2009). Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.072>
- Caban, M., Lis, E., Kumirska, J., & Stepnowski, P. (2015). Determination of pharmaceutical residues in drinking water in Poland using a new SPE-GC-MS(SIM) method based on Speedisk extraction disks and DIMETRIS derivatization. *Science of the Total Environment*, 538, 402–411. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.076>
- Cabrera-Lafaurie, W. A., Román, F. R., & Hernández-Maldonado, A. J. (2014). Removal of salicylic acid and carbamazepine from aqueous solution with Y-zeolites modified with extraframework transition metal and surfactant cations: Equilibrium and fixed-bed adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 899–906. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.02.008>
- Canela, M. C. (2013). *Inctaa*.
- Carlos Eduardo Borba. (2006). *Modelagem da remoção de metais pesados em soluna de adsorção de leito fixo*.
- Chern, J. M., & Wu, C. Y. (2001). Desorption of dye from activated carbon beds: Effects of temperature, pH, and alcohol. *Water Research*, 35(17), 4159–4165. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00127-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00127-0)
- Chinn, D., & King, C. J. (1999). Adsorption of glycols, sugars, and related multiple -OH compounds onto activated carbons. 2. Solvent regeneration. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38(10), 3746–3753. <https://doi.org/10.1021/ie990289x>
- CHONOVA, T., KECK, F., LABANOWSKI, J., MONTUELLE, B., RIMET, F., & BOUCHEZ, A. (2016). Separate treatment of hospital and urban wastewaters: A real scale comparison of effluents and their effect on microbial communities. *Science of the Total Environment*, 542, 965–975.
- Christian Sommer, B. M. B. (2002). The influence of veterinary medicines on the decomposition of dung organic matter in soil. *European Journal of Soil Biology*, 38, 155–159.
- CONAMA. (2011). *Resolução n° 430/2011 - CONAMA*.
- Conama, C. N. do M. A. (2005). RESOLUÇÃO CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005 Publicada no DOU n. 357, 53, 58–63.
- COONEY, D. O., NAGERL, A., & HINES, A. L. (1983). Solvent regeneration of activated carbon. *Water Research*, 17, 403–410.
- Copeland, E. L., Clifford, M. N., & Williams, C. M. (1998). Preparation of (-)-epigallocatechin gallate from commercial green tea by caffeine precipitation and solvent partition. *Food Chemistry*, 61(1–2), 81–87. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(97\)00111-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(97)00111-8)

- Couto, O. M., Matos, I., da Fonseca, I. M., Arroyo, P. A., da Silva, E. A., & de Barros, M. A. S. D. (2015). Effect of solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 93(1), 68–77. <https://doi.org/10.1002/cjce.22104>
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1–3), 135–224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- Daughton, C. G., & Ternes, Thomas, A. (2009). Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environmental Toxicology*, 28(12), 2663–2670. <https://doi.org/10.1021/bk-2001-0791>
- de Franco, M. A. E., de Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., de Pelegrini Soares, R., & Féris, L. A. (2018). Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Journal of Cleaner Production*, 181, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.138>
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. In *International Journal of Hygiene and Environmental Health* (Vol. 214, Issue 6, pp. 442–448). <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>
- Decreto-Lei-176. (2006). Ministério da Saúde. In *Diário da República, 1.ª série* (Vol. 53, Issue 9, pp. 6297–6383). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Diamond, J. M., Latimer, H. A., Munkittrick, K. R., Thornton, K. W., Bartell, S. M., & Kidd, K. A. (2011). Prioritizing contaminants of emerging concern for ecological screening assessments. *Environmental Toxicology and Chemistry / SETAC*, 30(11), 2385–2394. <https://doi.org/10.1002/etc.667>
- Ding, H., Wu, Y., Zou, B., Lou, Q., Zhang, W., Zhong, J., Lu, L., & Dai, G. (2016). Simultaneous removal and degradation characteristics of sulfonamide, tetracycline, and quinolone antibiotics by laccase-mediated oxidation coupled with soil adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 307, 350–358. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.062>
- Dong, J. J., Ye, J. H., Lu, J. L., Zheng, X. Q., & Liang, Y. R. (2011a). Isolation of antioxidant catechins from green tea and its decaffeination. *Food and Bioproducts Processing*, 89(1), 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2010.02.003>
- Dong, J. J., Ye, J. H., Lu, J. L., Zheng, X. Q., & Liang, Y. R. (2011b). Isolation of antioxidant catechins from green tea and its decaffeination. *Food and Bioproducts Processing*, 89(1), 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2010.02.003>
- Elmolla, E., & Chaudhuri, M. (2009). Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–3), 666–672. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.013>
- Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L. G. T., & Dezotti, M. (2007). Ozonation and advanced

- oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 149(3), 631–642.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.073>
- Esterhuizen-Londt, M., Schwartz, K., Balsano, E., Kühn, S., & Pflugmacher, S. (2016). LC-MS/MS method development for quantitative analysis of acetaminophen uptake by the aquatic fungus *Mucor hiemalis*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 128, 230–235. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.02.029>
- Fatta-Kassinos, D., Meric, S., & Nikolaou, A. (2011). Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: Current state of knowledge and future research. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(1), 251–275.
<https://doi.org/10.1007/s00216-010-4300-9>
- FENT, K., WESTON, A., & CAMINADA, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76, 122–159.
- Feris, L. A. (2001). *Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD*. 176.
- Fontecha-Cámara, M. Á., López-Ramón, M. V., Álvarez-Merino, M. A., & Moreno-Castilla, C. (2006). Temperature dependence of herbicide adsorption from aqueous solutions on activated carbon fiber and cloth. *Langmuir*, 22(23), 9586–9590.
<https://doi.org/10.1021/la061666v>
- Franz, M., Arafat, H. A., & Pinto, N. G. (2000). Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon*, 38(13), 1807–1819. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00012-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00012-9)
- Fredholm, B.B. ; Bättig, K. ; Holmén, J. ; Nehlig, A. ; Zvartau, E. E. (1999). Actions of caffeine in the brain with special reference to factors that contribute to its widespread use. *Pharmacological Reviews*, 51(1), 83–133.
- Gabarrón, S., Gernjak, W., Valero, F., Barceló, A., Petrovic, M., & Rodríguez-Roda, I. (2016). Evaluation of emerging contaminants in a drinking water treatment plant using electro dialysis reversal technology. *Journal of Hazardous Materials*, 309, 192–201. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.015>
- Gadipelly, C., Pérez-González, A., Yadav, G. D., Ortiz, I., Ibáñez, R., Rathod, V. K., & Marathe, K. V. (2014). Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(29), 11571–11592. <https://doi.org/10.1021/ie501210j>
- García-Mateos, F. J., Ruiz-Rosas, R., Marqués, M. D., Cotoruelo, L. M., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2015). Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. *Chemical Engineering Journal*, 279, 18–30.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.144>
- GINEBRED, A., MUÑOZ, I., DE ALDA, M., BRIX, R., LÓPEZ-DOVAL, J., & BARCELÓ, D.

- (2010). Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environment International*, 36, 153–162.
- Godfrey, E., Woessner, W. W., & Benotti, M. J. (2007). Pharmaceuticals in on-site sewage effluent and ground water, Western Montana. *Ground Water*, 45(3), 263–271. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2006.00288.x>
- GUO, D., SHI, Q., HE, B., & YUAN, X. (2011). Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1788–1793.
- Gupta, G. S., Prasad, G., & Singh, V. N. (1990). Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: Fly ash and coal. *Water Research*, 24(1), 45–50. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90063-C](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90063-C)
- Haro, N. K., Del Vecchio, P., Marcilio, N. R., & Féris, L. A. (2017). Removal of atenolol by adsorption – Study of kinetics and equilibrium. *Journal of Cleaner Production*, 154, 214–219. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.217>
- Hongxia, Z., Xiaoyun, W., Honghong, L., Tianshe, T., & Wangsuo, W. (2016). Adsorption behavior of Th(IV) onto illite: Effect of contact time, pH value, ionic strength, humic acid and temperature. *Applied Clay Science*, 127–128, 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.038>
- Hu, X., & Cheng, Z. (2015). Removal of diclofenac from aqueous solution with multi-walled carbon nanotubes modified by nitric acid. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(9), 1551–1556. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.06.010>
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., & Ventura, F. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*, 45(3), 1432–1442. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.036>
- Illi, J. (2016). Utilização de rejeito de carvão mineral modificado com HDTMA-Br como sólido sorvente no tratamento de águas contaminadas com nitrato. *Dissertação de Mestrado*.
- Kannan, N., & Sundaram, M. M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - A comparative study. *Dyes and Pigments*, 51(1), 25–40. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00056-0)
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., & Guwy, A. J. (2009). The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, 43(2), 363–380. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>
- Kong, Y., Wang, L., Ge, Y., Su, H., & Li, Z. (2019). Lignin xanthate resin–bentonite clay composite as a highly effective and low-cost adsorbent for the removal of doxycycline hydrochloride antibiotic and mercury ions in water. *Journal of Hazardous Materials*, 368(January), 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.026>
- Kosma, C. I., Lambropoulou, D. A., & Albanis, T. A. (2010). Occurrence and removal of

- PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1–3), 804–817. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.075>
- KOSMA, C., LAMBROPOULOU, D., & ALBANIS, T. (2014). Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, 466–467, 421–438.
- Lazorchak, J., Rudd, M., Boxall, A., Hickmann, S., Snape, J., Parrott, J., Tetreault, G., Innes, E., McLaughlin, A., Choi, K., Ostapyk, K., Berninger, J., Szabo, N., Trudeau, V., Moore, R., Hallstrom, L., Ericson, J., Dyer, S., Verslycke, T., ... Gouin, T. (2012). Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: What Are the Big Questions? *Environmental Health Perspectives*, 120(9), 1221–1229. <https://doi.org/10.1289/ehp.1104477>
- Ledesma, B., Román, S., Álvarez-Murillo, A., Sabio, E., & González, J. F. (2014). Cyclic adsorption/thermal regeneration of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106, 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.01.007>
- LIPPENS, B. (1965). Studies on pore systems in catalysts V. The t method. *Journal of Catalysis*, 4(3), 319–323. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6)
- Liu, J. L., & Wong, M. H. (2013). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China. *Environment International*, 59, 208–224. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.012>
- Loos, R., Gawlik, B. M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., & Bidoglio, G. (2009). EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution*, 157(2), 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.020>
- Lu, P. J., Lin, H. C., Yu, W. Te, & Chern, J. M. (2011). Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(2), 305–311. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.06.001>
- Lynge, E., Anttila, A., & Hemminki, K. (1997). Organic solvents and cancer. *Cancer Causes and Control*, 8(3), 406–419. <https://doi.org/10.1023/A:1018461406120>
- MACHADO, K. (2010). *Determinação de hormônios sexuais femininos na bacia do alto iguaçu, região metropolitana de Curitiba-PR*. Universidade Federal do Paraná.
- Mahlangu, T. O., Msagati, T. A. M., Hoek, E. M. V., Verliefde, A. R. D., & Mamba, B. B. (2014). Rejection of pharmaceuticals by nanofiltration (NF) membranes: Effect of fouling on rejection behaviour. *Physics and Chemistry of the Earth*, 76–78, 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2014.11.008>
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L. F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., & Barry, D. A. (2013). Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of the Total Environment*, 461–462, 480–498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034>

- Maroto-Valer, M. M., Dranca, I., Clifford, D., Lupascu, T., Nastas, R., & Leon y Leon, C. A. (2006). Thermal regeneration of activated carbons saturated with ortho- and meta-chlorophenols. *Thermochimica Acta*, *444*(2), 148–156.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.03.004>
- Marques, S. C. R., Marcuzzo, J. M., Baldan, M. R., Mestre, A. S., & Carvalho, A. P. (2017). Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration. *Chemical Engineering Journal*, *321*, 233–244.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.101>
- Martin, R. J., & Ng, W. J. (1987). The repeated exhaustion and chemical regeneration of activated carbon. *Water Research*, *21*(8), 961–965. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(87\)80014-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(87)80014-3)
- Masson, S., Gineys, M., Delpeux-Ouldriane, S., Reinert, L., Guittonneau, S., Béguin, F., & Duclaux, L. (2016). Single, binary, and mixture adsorption of nine organic contaminants onto a microporous and a microporous/mesoporous activated carbon cloth. *Microporous and Mesoporous Materials*, *234*, 24–34.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.001>
- Mestre, A. S., Pires, R. A., Aroso, I., Fernandes, E. M., Pinto, M. L., Reis, R. L., Andrade, M. A., Pires, J., Silva, S. P., & Carvalho, A. P. (2014). Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal. *Chemical Engineering Journal*, *253*(106637), 408–417.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.051>
- Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C. S., Manaia, C. M., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., & Fatta-Kassinos, D. (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Research*, *47*(3), 957–995.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.027>
- Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., & Gupta, V. K. (2009). Adsorptive removal of hazardous anionic dye “Congo red” from wastewater using waste materials and recovery by desorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, *340*(1), 16–26.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.08.019>
- Mohamed, E. F., Andriantsiferana, C., Wilhelm, A. M., & Delmas, H. (2011). Competitive adsorption of phenolic compounds from aqueous solution using sludge-based activated carbon. *Environmental Technology*, *32*(12), 1325–1336.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2010.536783>
- Montanher, S. F., Oliveira, E. A., Rollemberg, M. C., & Lewinsky, A. A. (2007). Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis*. Nova York: Nova Science Publishers, 51–78.
- MORENO-CASTILLA, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, *42*, 83–94.
- MORGANA RAFAELA SECCO. (2015). *Descoloração De Solução Aquosa Contendo Rodamina*.

- Naidu, R., Arias Espana, V. A., Liu, Y., & Jit, J. (2016). Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere*, 154, 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.068>
- Nam, S. W., Choi, D. J., Kim, S. K., Her, N., & Zoh, K. D. (2014). Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 270, 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.037>
- Nourmoradi, H., Moghadam, K. F., Jafari, A., & Kamarehie, B. (2018). Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from *Quercus Brantii* (Oak) acorn as a low-cost biosorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 6807–6815. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.047>
- OESTREICH-JANZEN, S. (2016). *Caffeine: characterization and properties. Encyclopedia of food and health.*
- Oladipo, A. A., & Gazi, M. (2015). Nickel removal from aqueous solutions by alginate-based composite beads: Central composite design and artificial neural network modeling. *Journal of Water Process Engineering*, 8, e81–e91. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.12.002>
- Oudejans, L., Ryan, S., & Sayles, G. (2015). *Report on the 2015 U.S. Environmental Protection Agency (EPA) Decontamination Research and Development. July, 1–89.* [https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?dirEntryId=310425&subject=Homeland Security Research&view=desc&sortBy=pubDateYear&showCriteria=1&count=25&searchall=d+econtamination AND conference&](https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?dirEntryId=310425&subject=Homeland+Security+Research&view=desc&sortBy=pubDateYear&showCriteria=1&count=25&searchall=d+econtamination+AND+conference&)
- Pascoe, D., Karntanut, W., & Müller, C. T. (2003). Do pharmaceuticals affect freshwater invertebrates? A study with the cnidarian *Hydra vulgaris*. *Chemosphere*, 51(6), 521–528. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00860-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00860-3)
- Pereira, C. D. S., Maranhão, L. A., Cortez, F. S., Pusceddu, F. H., Santos, A. R., Ribeiro, D. A., Cesar, A., & Guimarães, L. L. (2016). Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. *Science of the Total Environment*, 548–549, 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.051>
- Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O. (1997). *Chemical Engineers' Handbook* (7^a edição, Vol. 27). McGraw-Hill. <https://doi.org/10.1021/ed027p533.1>
- PESSOA, G., SOUZA, N., VIDAL, C., ALVES, J., FIRMINO, P., NASCIMENTO, R., & SANTOS, A. (2014). Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 490, 288–295.
- Portinho, R., Zanella, O., & Féris, L. A. (2017). Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. *Journal of Environmental Management*, 202, 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.033>
- PREEDY, V. R. (2012). *Caffeine: chemistry, analysis, function and effects.*

- Presidência da República. (1981). *LEI Nº 6.938, DE 31 DE AGOSTO DE 1981*.
- Ramakrishnan, A., Blaney, L., Kao, J., Tyagi, R. D., Zhang, T. C., & Surampalli, R. Y. (2015). Emerging contaminants in landfill leachate and their sustainable management. *Environmental Earth Sciences*, 73(3), 1357–1368. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3489-x>
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Serrano, V., Álvarez, P. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., & Dias, J. M. (2011). Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *Journal of Hazardous Materials*, 187(1–3), 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.033>
- Rivera-Utrilla, José, Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268–1287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>
- ROCHA, A. L. R. da. (2014). *Uso racional de medicamentos*. Fundação Oswaldo Cruz.
- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J. A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. J., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*, 44(2), 578–588. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.004>
- Rosin, C. kuchak, Hainzenreder, L., Souza, F., Silva, V. V. da, Féris, L. A., Hartmann, M. T., Hartmann, P. A., & Arenzon, A. (2014). *AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DA CAFEÍNA FRENTE A*. 2–4.
- Rosset, M., Sfreddo, L. W., Hidalgo, G. E. N., Perez-Lopez, O. W., & Féris, L. A. (2019). Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of diclofenac in wastewater. *Applied Clay Science*, 175(April), 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.014>
- Row, K. H., & Jin, Y. (2006). Recovery of catechin compounds from Korean tea by solvent extraction. *Bioresource Technology*, 97(5), 790–793. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.001>
- RUTHVEN, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*.
- Sadaf, S., & Bhatti, H. N. (2014). Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 541–553. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.004>
- Salvador, F., Martin-sanchez, N., Sanchez-hernandez, R., Sanchez-montero, M. J., & Izquierdo, C. (2014). Microporous and Mesoporous Materials Regeneration of carbonaceous adsorbents . Part I : Thermal Regeneration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 277–296. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.045>
- Santos, J. L., Aparicio, I., Callejón, M., & Alonso, E. (2009). Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater

- treatment plants in Seville (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 1509–1516. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.073>
- Seader, D., & Henley, E. J. (2013). Separation process principles. *Choice Reviews Online*, 36(09), 36-5112-36–5112. <https://doi.org/10.5860/choice.36-5112>
- Sheintuch, M., & Matatov-meytal, Y. I. (1999). <Comparison of catalytic processes with other.pdf>. 53, 73–80.
- Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E. C., & Yoon, Y. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202(1–3), 156–181. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.052>
- Solak, S., Vakondios, N., Tzatzimaki, I., Diamadopoulos, E., Arda, M., Kabay, N., & Yüksel, M. (2014). A comparative study of removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) from treated wastewater using highly crosslinked polymeric adsorbents and activated carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89(6), 819–824. <https://doi.org/10.1002/jctb.4315>
- Song, J., Xu, Z., Liu, W., & Chang, C. T. (2016). KBrO₃ and graphene as double and enhanced collaborative catalysts for the photocatalytic degradation of amoxicillin by UVA/TiO₂ nanotube processes. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 52, 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.04.011>
- Song, J. Y., Bhadra, B. N., & Jhung, S. H. (2017). Contribution of H-bond in adsorptive removal of pharmaceutical and personal care products from water using oxidized activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.024>
- Sotelo, J. L., Rodríguez, A., Álvarez, S., & García, J. (2012). Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(7), 967–974. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.10.012>
- Sotelo, José L., Rodríguez, A. R., Mateos, M. M., Hernández, S. D., Torrellas, S. A., & Rodríguez, J. G. (2012). Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 47(7), 640–652. <https://doi.org/10.1080/03601234.2012.668462>
- Sotelo, José Luis, Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., & García, J. (2013). Study of natural clay adsorbent sepiolite for the removal of caffeine from aqueous solutions: Batch and fixed-bed column operation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(3). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1466-8>
- Souza, F. S., & Féris, L. A. (2015). Degradation of caffeine by advanced oxidative processes: O₃ and o₃/UV. *Ozone: Science and Engineering*, 37(4), 379–384. <https://doi.org/10.1080/01919512.2015.1016572>
- Souza, F. S., & Féris, L. A. (2016). Hospital and Municipal Wastewater: Identification of Relevant Pharmaceutical Compounds. *Water Environment Research*, 88(9), 871–877.

<https://doi.org/10.2175/106143016x14609975747603>

- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., & Hart, A. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*, 416, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072>
- Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., & Fan, Q. (2010). Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Research*, 44(2), 417–426. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.010>
- Ternes, T. A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H. J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., & Zulei-Seibert, N. (2002). Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental Science and Technology*, 36(17), 3855–3863. <https://doi.org/10.1021/es015757k>
- Ternes, T. A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., & Teiser, B. (2003). Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research*, 37(8), 1976–1982. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00570-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00570-5)
- Thomas Heberer. (2002). *Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data*. Toxicology Letters.
- THUROW, E. P. (2015). *Estudo do processo de adsorção de amoxicilina utilizando carvão ativado como sólido sorvente*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Torrellas, S. Á., García Lovera, R., Escalona, N., Sepúlveda, C., Sotelo, J. L., & García, J. (2015). Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 279, 788–798. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.104>
- Trovó, A. G., Silva, T. F. S., Gomes, O., Machado, A. E. H., Neto, W. B., Muller, P. S., & Daniel, D. (2013). Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design. *Chemosphere*, 90(2), 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.022>
- U. S. GEOLOGICAL SURVEY. (2007). *No Title*. The World's Water.
- Urriaga, A. M., Pérez, G., Ibáñez, R., & Ortiz, I. (2013). Removal of pharmaceuticals from a WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis followed by electrochemical oxidation of the RO concentrate. *Desalination*, 331, 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.10.010>
- US Congress. (1969). National Environmental Policy Act of 1969 , as amended. *Bill*, 4, 9. http://energy.gov/sites/prod/files/nepapub/nepa_documents/RedDont/Req-NEPA.pdf
- US Environmental Protection Agency. (1998). *National Wastewater Management Excellence Awards Ceremony*.
- USEPA. (2016). *Report on the 2016 U.S. Environmental Protection Agency (EPA)*

International Decontamination Research and Development Conference. August.
www.epa.gov/homeland-security-research

- Valcárcel, Y., González Alonso, S., Rodríguez-Gil, J. L., Gil, A., & Catalá, M. (2011). Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk. *Chemosphere*, *84*(10), 1336–1348. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.05.014>
- Vasques A.R. (2008). Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo. *Dissertação*, 153. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.061>
- WENG, C., & HSU, M. (2008). Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process. *Separation and Purification Technology*, *64*, 227–236.
- Yaghmaeian, K., Moussavi, G., & Alahabadi, A. (2014). Removal of amoxicillin from contaminated water using NH₄Cl-activated carbon: CONTINUOUS flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration. *Chemical Engineering Journal*, *236*, 538–544. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.118>
- ZANELLA, O. (2012). *Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: Estudo de ciclos de sorção/regeneração*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Zanella, O., Tessaro, I. C., & Féris, L. A. (2014). Desorption- and decomposition-based techniques for the regeneration of activated carbon. *Chemical Engineering and Technology*, *37*(9), 1447–1459. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300808>
- Zhong, J., Tang, N., Asadzadeh, B., & Yan, W. (2017). Measurement and Correlation of Solubility of Theobromine, Theophylline, and Caffeine in Water and Organic Solvents at Various Temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *62*(9), 2570–2577. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00065>
- Żółtowska-Aksamitowska, S., Bartczak, P., Zembrzuska, J., & Jesionowski, T. (2018). Removal of hazardous non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solutions by biosorbent based on chitin and lignin. *Science of the Total Environment*, *612*, 1223–1233. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.037>

