



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA – CT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

DÉBORA ÉVELYN DE OLIVEIRA SILVA

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE ENDOCARPO DE COCO
PARA APLICAÇÃO EM PROCESSO DE ADSORÇÃO DA DIPIRONA**

**JOÃO PESSOA – PB
2020**

DÉBORA ÉVELYN DE OLIVEIRA SILVA

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE ENDOCARPO DE COCO
PARA APLICAÇÃO EM PROCESSO DE ADSORÇÃO DA DIPIRONA**

Trabalho Final de Curso apresentado à Coordenação do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rennio Felix de Sena

JOÃO PESSOA – PB

2020

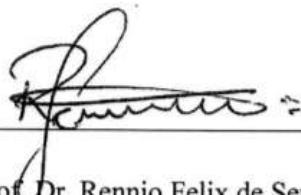
DÉBORA ÉVELYN DE OLIVEIRA SILVA

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE ENDOCARPO DE COCO
PARA APLICAÇÃO EM PROCESSO DE ADSORÇÃO DA DIPIRONA**

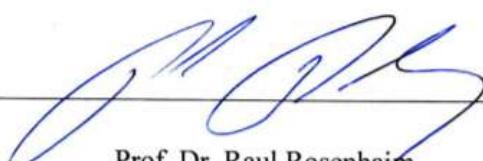
Trabalho Final de Curso apresentado à Coordenação do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho aprovado em: 26 de março de 2020

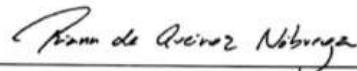
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Rennio Felix de Sena
(Orientador e presidente da banca)



Prof. Dr. Raul Rosenhajm
(Examinador)



Eng. Químico Riann de Queiroz Nóbrega
(Examinador)

**Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação**

S586p Silva, Débora Évelyn de Oliveira.

Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco para aplicação em processos de adsorção da dipirona / Débora Évelyn de Oliveira Silva. - João Pessoa, 2020.

59 f. : il.

Orientação: Rennio Felix de Sena.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Carvão Ativado. 2. Adsorção. 3. Cinética. 4. Dipirona. I. Sena, Rennio Felix de. II. Título.

UFPB/BC

À minha mãe, meu porto seguro, por todo o incentivo e por me fazer acreditar que, por mais difícil que seja aquele determinado momento, sempre seremos capazes de superar.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e sabedoria para trilhar meus caminhos.

Aos meus pais, Manoel e Gilvaneide, por apoiarem firmemente minhas decisões e escolhas, sempre me cobrindo de muito amor e carinho.

A minha avó, Creuza, por me acolher como filha e dar todo o apoio que preciso.

Ao meu querido e amado irmão, José Venâncio, por sempre ficar ao meu lado e ajudar a superar as lutas diárias (que foram muitas). Com você eu enxergo a vida de uma maneira mais leve, mais alegre. Sem sua presença, eu não teria chegado tão longe.

Aos meus amigos, Thaíssa, Judeilton, Jaquelyne Morais, Jaqueline Gondim, Douglas e Grazielle, por estarem comigo em todos os momentos desta jornada e ajudarem a superar as adversidades da graduação.

A Laura Roberta, que, mesmo quando distante, nunca deixou de fazer aquela demonstração de carinho tão necessária para superar os momentos de angústia.

A Iara, Bárbara, Petra e Ada, amigas desde a infância, que acompanharam e se fizeram presentes em todos os ciclos da minha vida.

Ao prof. Dr. Rennio Felix da Sena, pelos valiosos ensinamentos, dedicação e orientação para a realização deste trabalho.

A Riann Nóbrega, por ajudar nas discussões da etapa final deste trabalho e aceitar compor a banca examinadora.

Ao prof. Dr. Emerson Jaguaribe, pela oportunidade de dar início às pesquisas no Laboratório de Carvão Ativado.

Aos companheiros de LCA, Wendell e Alisson, pela colaboração para realização deste trabalho.

Ao prof. Dr. Raul Rosenhaim por ter aceito o convite para fazer parte da banca examinadora deste trabalho.

*Quantos mais vão precisar morrer para
que essa guerra aos pobres acabe?*

Marielle Franco

RESUMO

A escassez dos recursos naturais provocada pela degradação ambiental vem alertando pesquisadores sobre a importância do desenvolvimento de novos meios de promover a preservação ambiental. O elevado índice de contaminantes emergentes como fármacos e desreguladores endócrinos presentes em efluentes tratados demonstram a necessidade de avaliação dos processos de tratamento adotados pelas Estações de Tratamento de Efluentes para remoção dessas substâncias. A Dipirona é um dos medicamentos mais consumidos no Brasil, devido ao fato de sua comercialização ser permitida sem a prescrição médica, elevando o índice de excreção dessa substância em esgoto doméstico e águas superficiais. O objetivo desse trabalho é produzir carvões ativados a partir do endocarpo de coco com diferentes tipos de reatores e agentes ativantes, a fim de realizar ensaios de adsorção com os carvões produzidos para remoção da dipirona em uma solução de 50 mg/L. A caracterização da estrutura porosa do carvão realizada com o auxílio de um Microporosímetro (MICROMERITICS) mostrou que o procedimento adotado para a produção do carvão ativado é bastante eficiente, tendo em vista que todos os carvões produzidos obtiveram áreas superficiais superiores a 800 m²/g. Nos ensaios de adsorção, pôde-se verificar que o carvão ativado com CO₂ e produzido em forno micro-ondas é capaz de remover completamente a dipirona em apenas 90 minutos de adsorção. Analisando as isotermas de adsorção, percebe-se que os carvões ativados produzidos são mais representativos com o modelo de Langmuir. Com relação à cinética de adsorção, os carvões produzidos seguem o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Palavras-chave: Carvão Ativado; Adsorção; Cinética; Dipirona.

ABSTRACT

The scarcity of natural resources caused by environmental degradation has been alerting researchers to the importance of developing new ways to promote environmental preservation. The high rate of emerging contaminants such as drugs and endocrine disruptors present in treated effluents indicates the need to evaluate the treatment procedures adopted by the Effluent Treatment Stations to remove these substances. Dipyrone is one of the most consumed drugs in Brazil, due to the fact that its commercialization is allowed without a medical prescription, increasing the excretion rate of this substance in domestic sewage and surface waters. This study aims to produce activated charcoal out of coconut endocarp with different types of reactors and activating agents, in order to perform adsorption tests with the charcoals produced to remove dipyrone in a 50 mg/L solution. The characterization of the charcoal's porous structure carried out with the aid of a Microporosimeter (MICROMERITICS) showed that the procedure adopted for the production of activated charcoal is quite efficient, considering that all the coals produced had surface areas greater than 800 m² / g. In the adsorption tests, it could be noted that the charcoal activated with CO₂ and produced in a microwave oven is able to completely remove the dipyrone in just 90 minutes of adsorption. Analyzing the adsorption isotherms, it is clear that the produced activated charcoal represents better the Langmuir model. Regarding the adsorption kinetics, the produced charcoals follow the pseudo-second order kinetic model.

Keywords: Activated charcoal; Adsorption; Kinetics; Dipyrone.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1- Fórmula estrutural da Dipirona..... | 20 |
| Figura 2- Estrutura porosa do carvão ativado..... | 21 |
| Figura 3- Tipos de isotermas de adsorção | 25 |
| Figura 4- Isotermas pela classificação BET | 26 |
| Figura 5- Processo de secagem do endocarpo de coco..... | 31 |
| Figura 6- Forno Rotativo (CHINO)..... | 33 |
| Figura 7- Forno Micro-ondas adaptado | 33 |
| Figura 8- Microporosímetro (MICROMERITICS)..... | 35 |
| Figura 9- Espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu) | 38 |
| Figura 10- Espectro de varredura da solução de dipirona | 39 |
| Figura 11- Isotermas de adsorção de nitrogênio nos carvões ativados produzidos | 42 |
| Figura 12- Curva de calibração para a dipirona | 45 |
| Figura 13- Remoção da dipirona utilizando o CAR CO ₂ | 46 |
| Figura 14- Adsorção da dipirona a 25 °C..... | 47 |
| Figura 15- Adsorção da dipirona a 40 °C..... | 47 |
| Figura 16- Comparaçao entre os ensaios de adsorção com os carvões CAM CO ₂ e CAM H ₂ O, nas temperaturas de 25 e 40°C..... | 48 |
| Figura 17- Modelo de isoterma de Langmuir para o CAR CO ₂ | 49 |
| Figura 18- Modelo de Freundlich para o CAR CO ₂ | 50 |
| Figura 19- Modelo de pseudo-primeira ordem para o CAM CO ₂ | 51 |
| Figura 20- Modelo de pseudo-segunda ordem para o CAM CO ₂ | 51 |
| Figura 21- Modelo de pseudo-primeira ordem para o CAR CO ₂ | 52 |
| Figura 22- Modelo de pseudo-segunda ordem para o CAR CO ₂ | 52 |
| Figura 23- Modelo de pseudo-primeira ordem para o Carvão Ativado comercial..... | 53 |
| Figura 24- Modelo de pseudo-segunda ordem para o Carvão Ativado comercial | 53 |

SUMÁRIO

| | |
|------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 12 |
| 1.1. Objetivos | 13 |
| 1.1.1. Objetivo Geral | 13 |
| 1.1.2. Objetivos Específicos | 13 |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 15 |
| 2.1. Indústria Farmacêutica..... | 15 |
| 2.1.1. Fármacos..... | 16 |
| 2.1.2. Legislação..... | 17 |
| 2.1.3. A Dipirona | 19 |
| 2.2. Carvão Ativado | 20 |
| 2.2.1. Produção de Carvão Ativado..... | 22 |
| 2.3. Adsorção | 23 |
| 2.3.1. Isotermas de adsorção..... | 24 |
| 2.3.2. Cinética de adsorção..... | 28 |
| 3. METODOLOGIA | 31 |
| 3.1. Produção do carvão ativado | 31 |
| 3.1.1. Preparação da matéria-prima..... | 31 |
| 3.1.2. Ativação química..... | 32 |
| 3.1.3. Carbonização e ativação física | 32 |
| 3.2. Caracterização do carvão ativado | 34 |
| 3.2.1. Rendimento..... | 34 |
| 3.2.2. Densidade aparente..... | 34 |
| 3.2.3. Caracterização da estrutura porosa | 35 |
| 3.2.4. pH | 35 |
| 3.2.5. Análise imediata | 36 |
| 3.3. Ensaios de adsorção | 37 |
| 3.3.1. Curva de calibração | 38 |
| 3.3.2. Isotermas de adsorção..... | 39 |
| 3.3.3. Cinética de adsorção..... | 40 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 41 |
| 4.1. Caracterização físico-química do carvão ativado | 41 |

| | | |
|--------|-------------------------------------------|----|
| 4.1.1. | Caracterização da estrutura porosa | 41 |
| 4.1.2. | Rendimento, Densidade Aparente e pH | 43 |
| 4.1.3. | Análise imediata | 44 |
| 4.2. | Ensaios de adsorção da dipirona | 45 |
| 4.2.1. | Curva de calibração | 45 |
| 4.2.2. | Ensaios de adsorção..... | 45 |
| 4.2.3. | Isotermas de adsorção..... | 49 |
| 4.2.4. | Cinética de adsorção..... | 50 |
| 5. | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 55 |
| | REFERÊNCIAS | 56 |

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o avanço das atividades no setor industrial tem sido um dos principais causadores da degradação ambiental, provocando a escassez dos recursos naturais. Problemas relacionados a alterações na qualidade do solo, da água e do ar afetam diretamente o dia-a-dia da população, trazendo consequências drásticas para a saúde pública. Dentro deste contexto, a gestão e utilização dos recursos hídricos merecem uma atenção especial.

O Brasil é um dos países que possuem a maior disponibilidade de água doce do mundo. Isso traz um aparente conforto, porém os recursos hídricos estão distribuídos de forma desigual no território, espacial e temporalmente (ANA, 2019). De acordo com Lima (2001), mais de 73% da água doce produzida no país encontra-se na bacia Amazônica, região que comporta uma pequena parcela da população brasileira (cerca de 5%). Desta forma, os 95% restantes da população têm apenas 27% dos recursos hídricos disponíveis para consumo. Esses fatores, somados aos usos intensivos da água pelas diferentes atividades econômicas nas bacias hidrográficas brasileiras e as alterações na qualidade da água decorrentes da poluição hídrica, exigem ações de gestão dos recursos hídricos cada vez mais efetivas.

O setor industrial utiliza uma enorme quantidade de água em seus processos produtivos. Simultaneamente, um elevado fluxo de efluentes industriais contaminados por metais pesados, fármacos, corantes, pesticidas, entre outros, é descartado no meio ambiente. Isso gera uma situação preocupante, uma vez que a contaminação por compostos dessa natureza proporciona uma reação fisiológica no organismo dos seres vivos (NUNES, 2011).

Os fármacos são contaminantes que merecem uma atenção especial, tendo em vista que muitas dessas substâncias são frequentemente encontradas em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e águas naturais, em concentrações na faixa de $\mu\text{g/L}$ e ng/L (BILA; DEZOTTI, 2003). Alguns fármacos residuais são resistentes a processos de tratamento convencionais. Sendo assim, o estudo de novas alternativas para o tratamento de efluentes continua sendo uma das principais formas de combate ao processo de contaminação (FREIRE *et al.* 2000).

O tratamento de efluentes convencional envolve processos físicos, químicos e biológicos. Entretanto, alguns casos exigem a combinação de vários processos de tratamento para a remoção completas dos contaminantes e alcançar a qualidade desejada no efluente

(ALVES, 2007). Diante disso, métodos alternativos vêm sendo investigados como, por exemplo, a eletrodiálise, a osmose reversa, a ultrafiltração e a adsorção (SPINELLI *et al.*, 2005).

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado no processo de tratamento de água, por apresentar alta área superficial e porosidade desenvolvida (MANGUEIRA, 2014). Nessa perspectiva, a incorporação do carvão ativado nos meios de tratamento se torna boa alternativa tendo em vista o baixo custo de investimento e a elevada eficiência do processo.

Diante do exposto, este trabalho tem a proposta de produzir carvões ativados com uma alta capacidade de adsorção para a remoção da dipirona. Visando a diminuição da quantidade de resíduos agrícolas depositadas no meio ambiente, os carvões ativados serão produzidos a partir de resíduos de endocarpo de coco descartados pelo comércio local.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

Produção de carvões ativados a partir do endocarpo de coco ativado quimicamente com ácido fosfórico (H_3PO_4) e fisicamente com vapor de água, CO_2 e N_2 , utilizando forno rotativo e forno micro-ondas, a fim de utilizá-los na adsorção de dipirona monoidratada.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Produção de carvão ativado com ativação química de H_3PO_4 e física com vapor de água, CO_2 e N_2 , em forno rotativo e forno micro-ondas, comparando os resultados obtidos;

- Caracterização da estrutura porosa dos carvões ativados, através da análise de adsorção de N₂(g) a 77 K, para determinar áreas superficiais de BET, volumes de poros e diâmetros médios dos poros;
- Determinar outras propriedades físicas e químicas dos carvões ativados, tais como: pH, análise imediata, densidade aparente, rendimento.
- Comparar a eficiência dos carvões ativados produzidos e um carvão ativado comercial na adsorção da Dipirona Monoidratada;
- Realizar um estudo das isotermas de adsorção da Dipirona e verificar se as mesmas descrevem os modelos tradicionais de Langmuir e Freundlich.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Indústria Farmacêutica

A indústria farmacêutica desempenha um importante papel na saúde e bem-estar da população, fornecendo recursos para prevenção e tratamento de diversas doenças. Em contrapartida, a contaminação do meio ambiente, em especial os leitos aquáticos, por resíduos de medicamentos pode provocar consequências gravíssimas para a saúde dos seres humanos, animais e todo o ecossistema que esteja em contato com aquele meio.

Estudos conduzidos por pesquisadores em várias partes do mundo sobre a ocorrência de antibióticos, hormônios, anestésicos, antidepressivos, anti-inflamatórios, dentre outros fármacos, em esgoto sanitário, águas superficiais e sedimentos, mostram o quanto a presença de fármacos são prejudiciais a saúde humana, animal e de organismos aquáticos (VICENTE, 2011). É válido ressaltar que o descarte desses resíduos não recebe a atenção adequada e a detecção em águas de superfície e Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) são muito frequentes.

Após a administração, uma parte significativa dos fármacos é excretada por humanos no esgoto doméstico. Segundo Mulroy (2001), cerca de 50 a 90% dessas substâncias originais e seus metabólitos são excretados na urina, fezes ou esterco animal. Estudos demonstram que várias dessas substâncias parecem ser persistentes no meio ambiente e não são completamente removidas nas ETEs (STUMPF *et al.*, 1999).

Pesquisas feitas sobre o monitoramento de resíduos fármacos em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto e em águas naturais em diversas cidades mostram concentração na faixa de $\mu\text{g/L}$ e ng/L , e estes são encontrados porque são desenvolvidos para serem persistentes a fim de manter suas propriedades químicas e, depois de certo tempo, serem mantidas suas características terapêuticas (VICENTE, 2011). A presença de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto e em fontes de água potável demonstra que é necessária uma avaliação dos processos de tratamento envolvidos com respeito à eficiência de remoção dessas substâncias (BILA, 2005).

Um dos principais problemas ambientais relacionados à presença de fármacos no meio ambiente é que, além de contaminar os recursos hídricos, a presença dessas substâncias nos ambientes aquáticos pode fazer com que os microrganismos sofram mudanças no seu material genético e adquiram resistência aos fármacos. Dessa forma, uma bactéria presente em um rio que contenha traços de antibióticos pode adquirir resistência a essa substância (BILA; DEZOTTI, 2003).

O uso de medicamentos sem prescrição médica tem aumentado nos últimos anos no Brasil, isto faz com que o Brasil apareça entre os dez maiores mercados consumidores do mundo (BOCK; TARANTINO, 2001). Esse hábito de se automedicar tornou-se uma questão cultural, onde, em busca pela cura dos sintomas, uma pessoa faz uso de medicamentos por conta própria ou por indicações de amigos e parentes.

Esse uso indiscriminado de medicamentos traz à tona outro problema gravíssimo: o descarte inadequado desses medicamentos. Medicamentos que não foram totalmente utilizados ou com a data de validade vencida são dispostos nos aterros sanitários ou no esgoto doméstico (BILA, 2005). Por falta de informação, grande parte da população ainda realiza esse descarte de forma incorreta, provocando danos ao meio ambiente e a própria saúde pública (COSTA, A.; COSTA, M., 2011).

2.1.1. Fármacos

Os fármacos são moléculas complexas que possuem diferentes propriedades biológicas e físico-químicas e são essenciais para a saúde do homem e de animais, atuando na prevenção e tratamento de diversas doenças. Esta classe de compostos pode ser usada a fim de fornecer substâncias em baixa concentração ao organismo humano, como as vitaminas, sais minerais e hormônios. Entretanto, seu alto consumo associado ao descarte incorreto e aos tratamentos ineficientes de águas e efluentes podem trazer grandes prejuízos ao meio ambiente (HARO, 2017; TUNDISI, 2005).

Os compostos farmacêuticos podem ser divididos segundo a sua classe terapêutica (antibióticos, anti-histamínicos, antifúngicos, analgésicos) ou segundo a sua classificação anátomo-terapêutica (medicamentos do sistema neurológico, cardiovascular, etc.) (LOPES,

2014). Dentre estas, as classes que apresentam menor eficiência de remoção em estações de tratamento de efluentes (entre 30 e 50%) são os analgésicos, antibióticos, meios de contraste, reguladores lipídicos, β -bloqueadores e diuréticos (DEBLONDE, COSSU-LEGUILLE, HARTEMANN, 2011).

Uma enorme quantidade de fármacos possui características lipofílicas, ou seja, tem afinidade e é solúvel em lipídeos, como gordura e óleos vegetais. Além disso, suas moléculas são biologicamente ativas e apresentam uma baixa capacidade de degradação pelo meio ambiente (SILVA, 2012). Estas características dificultam a remoção dessas substâncias em estações de tratamento de efluente e contribuem para a persistência no ambiente.

Tendo em vista a dificuldade de remoção de fármacos e outros tipos de micropoluentes do meio ambiente, torna-se necessário a utilização de técnicas mais avançadas para este fim como a adsorção em carvão ativado, por exemplo. Esta técnica pode representar uma medida alternativa e/ou complementar para a remoção de compostos orgânicos caracterizados como micropoluentes, alguns com propriedades químicas persistentes, de difícil remoção, mostrando-se como alternativa possível de ser implantada futuramente, atuando na remoção de fármacos residuais (SILVA, 2012).

2.1.2. Legislação

Apesar da contaminação ambiental por fármacos ser objeto de pesquisa em todo o mundo, evidenciando suas graves consequências para o meio ambiente e saúde pública, esses compostos não estão inseridos na legislação vigente que regulamenta a qualidade das águas e padrões de lançamentos de efluentes em corpos hídricos (AMÉRICO, *et al.*, 2013).

De acordo com Vicente (2011), na Europa existem normas para riscos ambientais decorrentes do uso descontrolado de fármacos, incluindo a recomendação de testes de ecotoxicidade crônica e aguda, tendo em vista que a maioria desses compostos apresentam efeitos crônicos mesmo em baixas concentrações. Segundo a Agência Europeia para Produtos Medicinais (EMEA), caso a concentração do analito presente no meio ambiental esteja abaixo de 0,01 $\mu\text{g/L}$, este não apresenta risco para aquele meio. Já valores acima deste requerem um

cuidado especial e devem ser feitas análises para identificar possíveis efeitos que aquele componente pode causar (CASTIGLIONI, *et al.*, 2004). No Brasil não é possível determinar o limite aceitável para concentrações de fármacos no meio ambiente, pois são poucas as normas que fazem essa regulamentação.

Com relação ao gerenciamento e destinação final dos medicamentos, no Brasil, não se tem legislação específica em vigor. De acordo com a legislação brasileira, os serviços de saúde são os responsáveis pelo correto gerenciamento de todos os resíduos dos serviços de saúde por eles gerados, e deve atender às normas e exigências legais (JOÃO, 2011). Entretanto, essa legislação não especifica uma destinação apropriada para os resíduos líquidos e nem abrange a população no geral.

Vários Estados e Municípios possuem legislação própria específica sobre o gerenciamento dos resíduos de serviços de saúde, estabelecendo normas para a classificação, segregação, armazenamento, coleta, transporte e disposição final desses resíduos. Contudo, as legislações em vigor não são claras e muitas vezes são conflitantes, provocando dúvidas e impossibilitando a adoção de normas práticas e eficazes, em todo o País (JOÃO, 2011).

O Ministério da Saúde criou, no ano de 2007, o comitê Nacional para o Uso Racional de Medicamentos (Portaria n. 1555/07), visando melhorias na qualidade e segurança na utilização de medicamentos. O comitê é composto por pacientes, profissionais da saúde, legisladores, representantes do governo, indústria e comércio. A Tabela 1 traz um resumo das ações implementadas no País em relação à preocupação com fármacos presentes no ambiente.

Tabela 1- Legislações que visam o gerenciamento correto dos fármacos

| Ação | Finalidade e recomendações |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Lei 13039 Estadual | Laboratórios produtores assumem responsabilidade da destinação adequada a medicamentos com prazos de validade vencidos no Paraná (PARANÁ, 2001). |
| ANVISA RDC 306 | Plano de Gerenciamento de Resíduos de Serviço de Saúde (PGRSS) (BRASIL, 2004). |
| Portaria 1555/07 | Criação do Comitê Nacional para a Promoção do Uso Racional de Medicamentos (Ministério da Saúde, 2007). |
| Lei 12305 Federal | Institui Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010). |

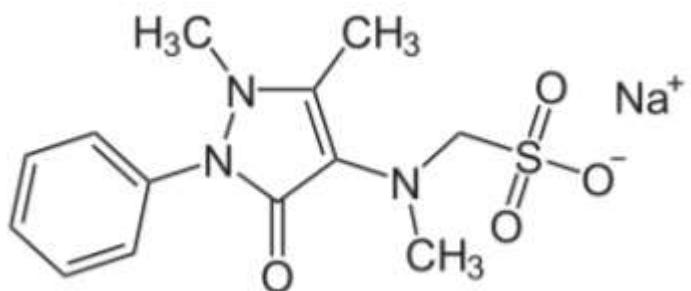
Fonte: Adaptado de BORRELY, *et al.*, 2012

2.1.3. A Dipirona

A Dipirona (ácido 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona-4-etilaminometanossulfônico) é um medicamento classificado farmacologicamente como um analgésico não-opiôide derivado da pirazolona que apresenta propriedades analgésicas, antitérmicas e espasmolítico (RODRIGUES; SANTOS; BORGES, 2019).

A Dipirona, cuja fórmula estrutural está apresentada na figura 1, apresenta-se como um pó cristalino branco ou quase branco, inodoro, solúvel em água (BICALHO; SILVA; LOPES, 2017). É amplamente utilizado no Brasil, figurando entre os 10 fármacos mais consumidos no país. Entretanto, sua comercialização levanta polêmica, tendo sido banida dos Estados Unidos há mais de 20 anos, em virtude do suposto papel em deprimir a medula óssea, causando anemia aplásica e agranulocitose (BENSENOR, 2001). Porém, ainda existem divergências sobre a relação do consumo do medicamento e o desenvolvimento da doença.

Figura 1- Fórmula estrutural da Dipirona



Fonte: BICALHO; SILVA; LOPES, 2017

No Brasil, o elevado consumo de Dipirona juntamente com a falta de legislação específica sobre o descarte desse medicamento no meio ambiente podem trazer sérias consequências para o meio ambiente. A contaminação pode ocorrer por meio de lançamento direto (medicamentos vencidos) e indireto (via urina) dos poluentes no esgoto sanitário, lixiviação em função do uso na pecuária e ainda em função do uso industrial (RODRIGUES; SANTOS; BORGES, 2019). De acordo com Ghiselli (2006), na região de Campinas foram encontradas concentrações de 36,4 µg/L e 23,7 µg/L de dipirona no esgoto sanitário bruto e tratado, respectivamente. Já Souza (2011), relata concentrações entre 2,8 e 8,9 µg/L para o esgoto sanitário bruto e entre 0,3 e 1,38 µg/L para o esgoto tratado na região metropolitana de Fortaleza. Esses dados mostram que, tomando por base os limites pela EMEA, mesmo nos casos em que o esgoto sanitário já passou por tratamento a concentração de Dipirona é muito acima do que o sugerido pelo padrão europeu.

2.2. Carvão Ativado

Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade

interna. Após a ativação, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores (SILVA, 2012).

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure Applied Chemistry*) (1985), a classificação dos materiais adsorventes é feita da seguinte forma:

1. Macroporos: Poros com diâmetros maiores que 500 Å;
2. Mesoporos: Poros com diâmetros entre 20 Å e 500 Å;
3. Microporos: Poros com diâmetros menores que 20 Å.

Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e o processo de fabricação utilizado (MANGUEIRA, 2014). A figura 2 mostra um esquema da estrutura porosa do carvão ativado em comparação com o carvão comum.

Figura 2- Estrutura porosa do carvão ativado



Fonte: ACTIVBRAS, 2010, apud MANGUEIRA, 2014

Por apresentar um alta porosidade, os carvões ativados apresentam grande capacidade de adsorção. As propriedades adsorventes se devem principalmente a alta superfície interna do carvão ativado, onde as moléculas de gás e soluto se movem desde o fluido até o interior da partícula, e se unem na superfície do carvão principalmente por forças de dispersão, de forma que a concentração do gás e do soluto na interface é mais alta do que a do fluido (FERNANDES, 2005).

2.2.1. Produção de Carvão Ativado

Carvões Ativados são em sua grande maioria preparados por pirólise da matéria prima carbonosa a temperaturas a baixo de 1000 °C. O processo de produção envolve basicamente carbonização e ativação (MANGUEIRA, 2014). As matérias-primas mais utilizadas na produção do carvão ativado são madeira, fibra e endocarpo de coco, bagaço de cana-de-açúcar, sementes, ossos de animais, entre outros.

Carbonização: a carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise), do precursor em atmosfera inerte, a temperaturas superiores a 200 °C (FERNANDES, 2005). Durante essa etapa, a maior parte da matéria não carbonada, elementos como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre são eliminados como produtos gasosos voláteis da decomposição pirolítica da matéria-prima precursora (MANGUEIRA, 2014). Esse processo produz uma estrutura porosa primária e favorece a ativação posterior.

Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são: a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria-prima (SOARES, 2001).

Ativação: A ativação é o processo posterior a carbonização, e consiste em submeter o material carbonizado a alguma forma de ataque físico ou químico, promovendo reações secundárias com o objetivo de modificar a superfície das partículas e aumentar sua área superficial. É a etapa fundamental, na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Deseja-se no processo de ativação, o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, etc) de acordo com a configuração requerida para uma aplicação específica (SOARES, 2001). A ativação pode ser física ou química.

- **Ativação Física:** Consiste na gaseificação do material carbonizado pela oxidação com vapor de água, dióxido de carbono, ar, ou qualquer mistura desses gases (MANGUEIRA, 2014). Durante a ativação, o carbono desorganizado contido no material carbonizado é o primeiro a

reagir com os gases do processo de ativação, expondo a superfície dos cristalitos elementares à ação dos gases ativantes (FERNANDES, 2005).

- Ativação Química: Consiste na impregnação de agentes químicos ativantes, tais como ácido fosfórico, cloreto de zinco, e hidróxido de potássio, sobre o precursor ainda não carbonizado (FERNANDES, 2005). Após a ativação, os agentes ativantes devem ser removidos por extração (reação com ácidos no caso de cloreto de zinco e neutralização no caso do ácido fosfórico).

2.3. Adsorção

A adsorção é uma das operações mais utilizadas pela indústria em processos de remoção de compostos orgânicos refratários ou metais pesados, em diversos tipos de efluentes, onde os processos convencionais não são satisfatórios.

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorbatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorbatos é chamada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (JUNIOR, 2014).

A migração dos componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Normalmente o adsorvente é formado por partículas empacotadas em leito fixo por onde passa a fase fluida continuadamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorbatos concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for essa superfície, maior será a eficiência de adsorção. Por essa razão os adsorventes são sólidos com partículas porosas (JUNIOR, 2014; BORBA, 2006).

O processo de adsorção pode ser classificado de acordo com as forças de interações que ocorrem entre o adsorvato e adsorvente em dois tipos principais: adsorção física, também conhecido por fisissorção, ou adsorção química, a quimissorção (SILVA, 2012).

Na adsorção física, as forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido (FERNANDES, 2005). As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de Van der Waals que operam em estados líquido, sólido e gasoso, e as energias liberadas são relativamente baixas, atingindo rapidamente o equilíbrio (CIOLA, 1981 *apud* SILVA, 2012).

A adsorção química envolve a interação química entre o adsorbato e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície, ou complexo de adsorção. Nesse tipo de processo, as moléculas removidas são ligadas à superfície do sólido, de modo que somente a camada superficial reage e as camadas internas do adsorvente permanecem inutilizadas. Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil de separar o adsorbato do adsorvente (JUNIOR, 2014).

2.3.1. Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é um método utilizado para representar estados de equilíbrio de um sistema de adsorção e o seu tratamento teórico. Elas constituem a primeira informação experimental, que se utiliza para escolher entre diferentes carvões, o mais apropriado para uma aplicação específica (MANGUEIRA, 2014).

O estudo do equilíbrio de adsorção permite estimar a capacidade do material para adsorver várias moléculas e é feito através da análise das isotermas de adsorção que representam uma relação de equilíbrio entre a quantidade de material sorvido e a concentração na fase fluida a uma temperatura constante (HARO, 2017).

A capacidade de adsorção de qualquer adsorvente é em função da pressão (quando na forma gasosa) ou da concentração (quando na forma líquida) e da temperatura. Quando em um processo a capacidade de adsorção varia com a concentração à temperatura é possível a

obtenção de curvas denominadas isotermas (CLAUDINO, 2003). As isotermas podem apresentar diversos tipos, como mostrado na figura 3.

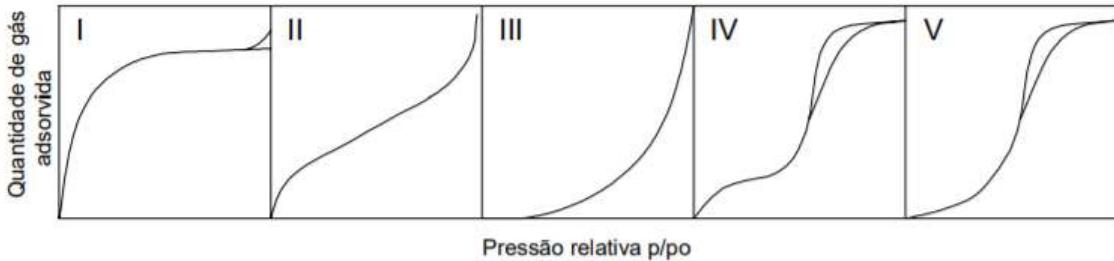
Figura 3- Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de SILVA, 2012

Existem milhares de registros de isotermas para diversos tipos de adsorvente e gases. Entretanto, a maioria dessas isotermas resultam de adsorção física. As isotermas podem ser agrupadas em 5 classes, que representam a classificação originalmente proposta por Brunauer, Emmett e Teller (BET), conforme mostrado na figura 4 (SOARES, 2001).

Figura 4- Isotermas pela classificação BET



Fonte: SOARES, 2001

Segundo Soares (2001), cada tipo de isoterma está relacionado ao tipo de poro envolvido:

- Isoterma do tipo I: Adsorção em microporos;
- Isoterma do tipo II: Adsorção em sistemas não porosos;
- Isoterma do tipo IV: Está relacionada como fenômeno de capilaridade que ocorre em mesoporos;
- Isoterma dos tipos III e V: Estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos.

2.3.1.1. Modelo de Langmuir

Podendo ser considerado o modelo mais simples das isotermas de adsorção, o modelo de Langmuir explica a adsorção em uma superfície simples, infinita e não porosa de um sistema ideal. O modelo baseia-se na hipótese de mobilidade das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície (SOARES, 2001). A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos (FERNANDES, 2005).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada na Equação 1.

$$q_e = \frac{q_{máx} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

Onde:

q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg. g⁻¹);

$q_{máx}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg. g⁻¹);

C_e é a concentração no equilíbrio (mg. L⁻¹);

b é a constante de Langmuir.

A forma linear da isoterma de Langmuir é dada pela Equação 2 e permite a determinação dos parâmetros b e $q_{máx}$.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{máx} \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{b} \quad (2)$$

A representação gráfica de $\frac{1}{q_e}$ em função de $\frac{1}{C_e}$ é uma reta de inclinação $\frac{1}{q_{máx} \cdot b}$ e interceptação $\frac{1}{b}$, permite a obtenção dos parâmetros para o modelo.

2.3.1.2. Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich foi a primeira descrição conhecida de adsorção reversível e não se restringe à formação de monocamada. Este modelo empírico pode ser aplicado a várias camadas de adsorção, com distribuição não uniforme de calor e a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas (HARO, 2017). Este modelo não prevê a saturação do adsorvente, o que permite a existência de uma cobertura superficial infinita.

A representação da equação de Freundlich é dada na Equação 3.

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Onde:

K_F é a constante de Freundlich que indica a capacidade de adsorção do adsorvente (mg/g) (mg/L);

n é uma constante experimental que indica o efeito da concentração na capacidade de adsorção e representa a intensidade de adsorção.

A forma linear da isoterma de Freundlich é dada pela Equação 4.

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (4)$$

A obtenção dos parâmetros é dada a partir da construção de um gráfico correlacionando os valores de $\ln Q_e$ em função de $\ln C_e$.

2.3.2. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, peso molecular, solubilidade e etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração) (SILVA, 2012).

A cinética de adsorção é de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes em batelada, pois pode-se determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção (SILVA, 2005).

De acordo com Fernandes (2005), o processo de adsorção em sólidos porosos pode ser descrito pelas seguintes etapas:

- Transporte das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido;
- Movimento das moléculas do fluido através da interface, e adsorção nos sítios superficiais externos;
- Migração das moléculas do fluido nos poros;
- Interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando os poros e espaço capilares do sólido.

O estudo da cinética de adsorção é uma ferramenta muito útil na determinação da taxa de adsorção. Através dos modelos cinéticos é possível determinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, dentre os quais os modelos de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem são os mais usuais (HARO, 2017).

2.3.2.1. Modelo de Pseudo 1^a ordem

Proposto por Largengren, o modelo de pseudo-primeira ordem assume que a velocidade de remoção do adsorvato é diretamente proporcional à diferença da quantidade adsorvida e ao número de sítios ativos do adsorvente e geralmente descreve de forma satisfatória processos em que a etapa determinante do processo precede a difusão superficial (HARO, 2017). Esse modelo considera a reversibilidade da adsorção e o alcance de um estado de equilíbrio em que ocorre tanto o processo de adsorção (reação direta) quanto o processo de dessorção (reação inversa) (SEGUNDO, 2018).

A Equação 5 foi a primeira equação proposta por Lagerdreen para a velocidade de adsorção de um sistema sólido/líquido, baseado na capacidade do sólido.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 \cdot t \quad (5)$$

Onde:

k_1 é a constante de taxa da adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

Q_t é a quantidade de adsorbato adsorvida no tempo t (mg. g⁻¹);
 Q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg. g⁻¹).

Através da construção do gráfico de $\ln(Q_e - Q_t)$ versus t é possível obter os valores de Q_e e k_1 .

2.3.2.2. Modelo de Pseudo 2^a ordem

Assim como o modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida. Esse modelo prevê o comportamento ao longo de todo o tempo estudado e indica que o processo de adsorção é de natureza química (etapa determinante do processo) e taxa controlada (HARO, 2017). Esse modelo considera que no processo de adsorção existe a formação de forças de valência através de troca ou compartilhamento de elétrons entre moléculas do adsorvente e do adsorbato.

A Equação 6 descreve o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (6)$$

Onde:

k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹);
 Q_e e Q_t correspondem, respectivamente, à quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio e no tempo t (mg g⁻¹).

Os valores de k_2 e Q_e podem ser obtidos a partir do gráfico de $\frac{t}{Q_t}$ versus t .

3. METODOLOGIA

Os experimentos deste trabalho foram desenvolvidos no Laboratório de Carvão Ativado (LCA), localizado no Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, recebendo o apoio do Laboratório de Operações Unitárias (LOU), também localizado no CT, que auxiliou no preparo da matéria-prima utilizada para a produção do carvão ativado.

3.1. Produção do carvão ativado

3.1.1. Preparação da matéria-prima

A matéria-prima utilizada na produção do carvão ativado foi o endocarpo de coco procedente de resíduos gerados pelo comércio da cidade de João Pessoa – PB. Após a coleta, o material passou por um processo de secagem ao sol por um período de 10 horas para a remoção da umidade, como mostrado na figura 5.

Figura 5- Processo de secagem do endocarpo de coco



Fonte: AUTORAL, 2018

Após a secagem foi feita a remoção das fibras que envolvem o endocarpo. Este então foi triturado em um moinho de martelos e posteriormente peneirado com o auxílio de um agitador magnético para a homogeneização do material. A faixa granulométrica escolhida para a produção do carvão ativado foi de 4 mesh (abertura de 4,76 mm na peneira).

3.1.2. Ativação química

Inicialmente, a matéria-prima passa por uma espécie de lavagem em solução de ácido clorídrico (HCl) 5% v/v, que consiste em deixar a amostra submersa na solução sob agitação por 6 horas, a uma temperatura de 80 °C. O material então é lavado com água destilada em ebulição, favorecendo o desprendimento do HCl. O procedimento é repetido até que ocorra a neutralização completa do HCl e a solução atinja um pH próximo de 7. Após lavado, o material é colocado para secar em estufa por 12 horas.

Para a realização da ativação química, 30 g do material foi transferido para um bêquer e deixado sob agitação em uma solução de ácido fosfórico (H₃PO₄) 85% m/v na proporção 1:1 (massa do agente ativante com massa do precursor). A ativação foi realizada durante 2 horas a uma temperatura de 80 °C.

3.1.3. Carbonização e ativação física

A pirólise do precursor foi realizada utilizando dois tipos de reatores: um forno rotativo convencional, da marca CHINO (figura 6), e um forno micro-ondas adaptado (figura 7) que permitiu a programação de rampas de aquecimento e o controle da temperatura no interior do forno (BEZERRA, 2012).

Figura 6- Forno Rotativo (CHINO)



Fonte: AUTORAL, 2020

Figura 7- Forno Micro-ondas adaptado



Fonte: AUTORAL, 2020

Em ambos os casos, a programação utilizada para a carbonização do precursor foi uma temperatura final do forno foi 400 °C e rampa de aquecimento de 5 °C/min. Após atingir 400°C, essa temperatura foi mantida constante para a realização da ativação física por 30 minutos. Para a ativação física foram utilizados fluxos de vapor de água, dióxido de carbono (CO₂) e nitrogênio (N₂).

Após a carbonização, o excesso de ácido fosfórico foi removido através da lavagem com água destilada repetindo o mesmo procedimento descrito no tópico 3.1.2. e o carvão ativado lavado foi deixado para secar em estufa por 24 horas a 105 °C.

3.2. Caracterização do carvão ativado

3.2.1. Rendimento

Após a secagem, o carvão ativado foi pesado em balança analítica e a massa final obtida foi utilizada para determinar o rendimento do carvão ativado, a partir da Equação 7.

$$R_{CA} = \frac{\text{massa final do c. a.}}{\text{massa inicial do endocarpo}} \cdot 100 \quad (7)$$

3.2.2. Densidade aparente

A densidade aparente dos carvões ativados foi determinada pela relação peso/volume do carvão ativado, em uma proveta. A amostra foi introduzida em uma proveta com massa previamente pesada, de 5,0 mL, e esta foi submetida a leves impactos laterais para compactar o material até que não fossem observadas variações no volume compactado. Em seguida, o conjunto foi pesado em uma balança analítica da marca Shimadzu, modelo AX200. A densidade aparente foi obtida pela divisão da massa pesada do C.A. pelo volume medido, em g.cm⁻³ (MANGUEIRA, 2014).

3.2.3. Caracterização da estrutura porosa

A caracterização da estrutura porosa do carvão ativado, como a área superficial, o volume e o tamanho dos poros sólidos, foi realizada por meio de um Microporosímetro (MICROMERITICS), modelo ASAP 2020 (figura 8). Nele, a caracterização se dá por adsorção de N₂ a 77 K. Durante a análise são utilizados 0,25 g de cada amostra, previamente desgasificada a vácuo sob uma temperatura de 300 °C.

Figura 8- Microporosímetro (MICROMERITICS)



Fonte: AUTORAL, 2020

3.2.4. pH

O procedimento para medição do pH foi realizado da seguinte maneira: Inicialmente, mediu-se 1,0 g do carvão e transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL, acrescentando-se em seguida 100 mL de água destilada. A mistura foi aquecida e deixada em ebulição durante 5 min. Após esfriar até a temperatura ambiente, adicionou-se mais 100 mL de água destilada, para

então se medir o pH da suspensão, através de um pH-metro da TECNOPON modelo mPA 210 (MANGUEIRA, 2014).

3.2.5. Análise imediata

A análise imediata fornece a porcentagem do teor de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas. Através da análise imediata é possível a obtenção de dados sobre a percentagem do material que se queima no estado gasoso (material volátil) e no estado sólido (carbono fixo), bem como o material residual (cinzas). A análise foi realizada conforme a norma ABNT NBR 8112/86.

Teor de Umidade

O teor de umidade das amostras foi obtido com o auxílio de uma balança de umidade. O procedimento consiste em pesar 1g de amostra na balança de umidade e iniciar o processo de secagem a 120 °C por um período de 2 horas. Ao final do processo, a percentagem de umidade é dada por meio da razão da massa de água presente na amostra (que foi evaporada durante o aquecimento) pela massa inicial, multiplicado por 100.

Teor de Cinzas

O teor de cinzas é obtido colocando-se 1g de amostra seca em cadinhos secos e previamente pesados e levando o conjunto à mufla a 700 °C por 60 minutos. Após esse tempo, os cadinhos são retirados e resfriados em dessecador para não absorver umidade. O material é então pesado e o teor de cinzas é obtido através da Equação 8.

$$TC (\%) = \frac{M_{cinzas}}{M_{amostra seca}} \cdot 100 \quad (8)$$

Onde:

M_{cinzas} é a massa final obtida após o procedimento;

$M_{amostra seca}$ é a massa inicial da amostra seca;

TC é o teor de cinzas do material.

Teor de Voláteis

A obtenção do teor de voláteis é feita colocando-se 1g de amostra seca em cadinhos secos e previamente pesados e levando o conjunto à mufla a 900 °C. Inicialmente, coloca-se os cadinhos na tampa aberta da mufla por 3 minutos e depois disso os cadinhos são deixados dentro da mufla por 7 minutos. O conjunto é retirado da mufla e resfriado em dessecador para não absorver umidade. O material deve ser pesado e o teor de voláteis é calculado pela Equação 9.

$$TV (\%) = \frac{M_{MV}}{M_{amostra seca}} \cdot 100 \quad (9)$$

Onde:

M_{MV} é a massa obtida após o procedimento;

$M_{amostra seca}$ é a massa inicial da amostra seca;

TV é o teor de voláteis do material

Carbono Fixo

É obtido a partir do resultado das análises de teor de cinzas e voláteis. A Equação 10 é utilizada para realizar o cálculo de carbono fixo.

$$CF (\%) = 100 - (TC + MV) \quad (10)$$

3.3. Ensaios de adsorção

O procedimento experimental para avaliar quantitativamente a adsorção da dipirona com os carvões ativados foi realizado em bateladas à temperatura de 25 e 40 °C e pH natural da solução. Para solução padrão primária utilizou-se uma solução de 500 mg/L de dipirona.

3.3.1. Curva de calibração

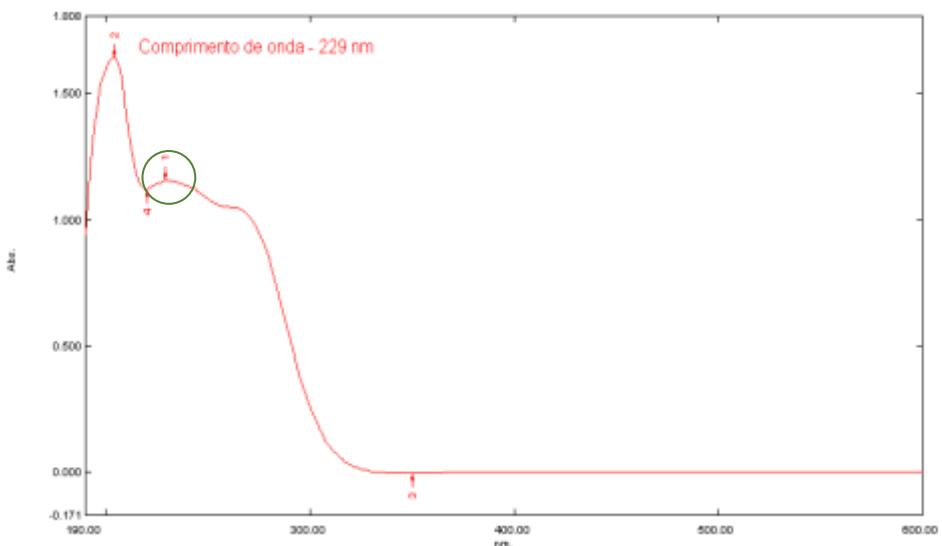
Em balões volumétricos de 50 ml, foram preparadas diluições da solução padrão da dipirona nas concentrações de 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 mg/L, com as quais se construiu uma curva analítica de calibração. As leituras foram realizadas em um Espectrofotômetro UV-Vis/Mini 1240, da marca Shimadzu (figura 9), utilizando um comprimento de onda de 229 nm. A escolha desse comprimento de onda se deu a partir da realização do espectro de varredura da solução de dipirona, conforme mostrado na figura 10.

Figura 9- Espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu)



Fonte: AUTORAL, 2020

Figura 10- Espectro de varredura da solução de dipirona



Fonte: AUTORAL, 2020

Para os experimentos de adsorção da dipirona foi preparada uma solução com concentração de 50 mg/L, a qual foi utilizada em todos os ensaios de adsorção. Os ensaios foram realizados com os carvões ativados produzidos no forno micro-ondas e rotativo (com ativação de CO₂, vapor de água e N₂) e um carvão ativado comercial (Dinâmica, CAS 7440-44-0) por um período de 16h.

3.3.2. Isotermas de adsorção

Para determinar a quantidade de carvão ativado que seria utilizado nos ensaios de adsorção, inicialmente foram pesados aproximadamente 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5g do carvão ativado produzido no forno rotativo, com ativação de CO₂, e inseridos em Erlenmeyer de 250 mL, onde adicionou-se 100 mL da solução de dipirona na concentração de 50 mg/L sob uma temperatura de 20 °C. As leituras foram realizadas em intervalos de tempo predeterminados (5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 210, 330, 510 e 960 minutos) coletando-se alíquotas de 3 mL de cada amostra e fazendo a quantificação no espectrofotômetro.

Os demais ensaios foram realizados utilizando uma massa de aproximadamente 0,5g de cada carvão produzido e do carvão comercial, fazendo as leituras nos mesmos tempos predeterminados. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 25 e 40 °C.

A quantidade de dipirona adsorvida por grama de carvão, Q_e , foi calculada pela Equação 11 e a porcentagem adsorvida (% Ads) foi determinada pela Equação 12.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V_t}{M_c \cdot 1000} \quad (11)$$

$$\% Ads = \frac{(C_i - C_e) \cdot 100}{C_i} \quad (12)$$

Onde:

Q_e é a quantidade de dipirona adsorvida no equilíbrio por grama de carvão ativado (mg/g);

C_i é a concentração inicial da solução de dipirona (mg/L);

C_e é a concentração de dipirona que permanece em solução no equilíbrio (mg/L);

V_t é o volume total da solução utilizada na experiência de adsorção (mL);

M_c é a massa de carvão ativado (g).

Os dados obtidos foram utilizados para a realização do estudo das isotermas aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

3.3.3. Cinética de adsorção

O mesmo procedimento experimental descrito no item 3.3.2. foi utilizado para a determinação da cinética de adsorção. Os dados obtidos das experiências cinéticas foram utilizados para o estudo da cinética de adsorção, aplicando-se os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização físico-química do carvão ativado

4.1.1. Caracterização da estrutura porosa

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos após a realização da caracterização da estrutura porosa dos carvões ativados produzidos através de adsorção de N₂.

Tabela 2- Caracterização da estrutura porosa dos carvões ativados produzidos

| Amostra | Área de microporos (m ² /g) | Volume de microporos (cm ³ /g) | Diâmetro médio dos poros (Å) | Área superficial BET (m ² /g) |
|---------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|
| CAM CO₂ | 584,75 | 0,266 | 19,73 | 1463,31 |
| CAM H₂O | 590,48 | 0,271 | 19,70 | 1298,64 |
| CAM N₂ | 584,48 | 0,267 | 19,34 | 1241,96 |
| CAR CO₂ | 687,95 | 0,310 | 20,06 | 889,89 |
| CAR H₂O | 516,71 | 0,238 | 19,45 | 814,89 |
| CAR N₂ | 565,33 | 0,259 | 19,53 | 820,42 |

CAM: Carvão ativado produzido no forno micro-ondas

CAR: Carvão ativado produzido no forno rotativo

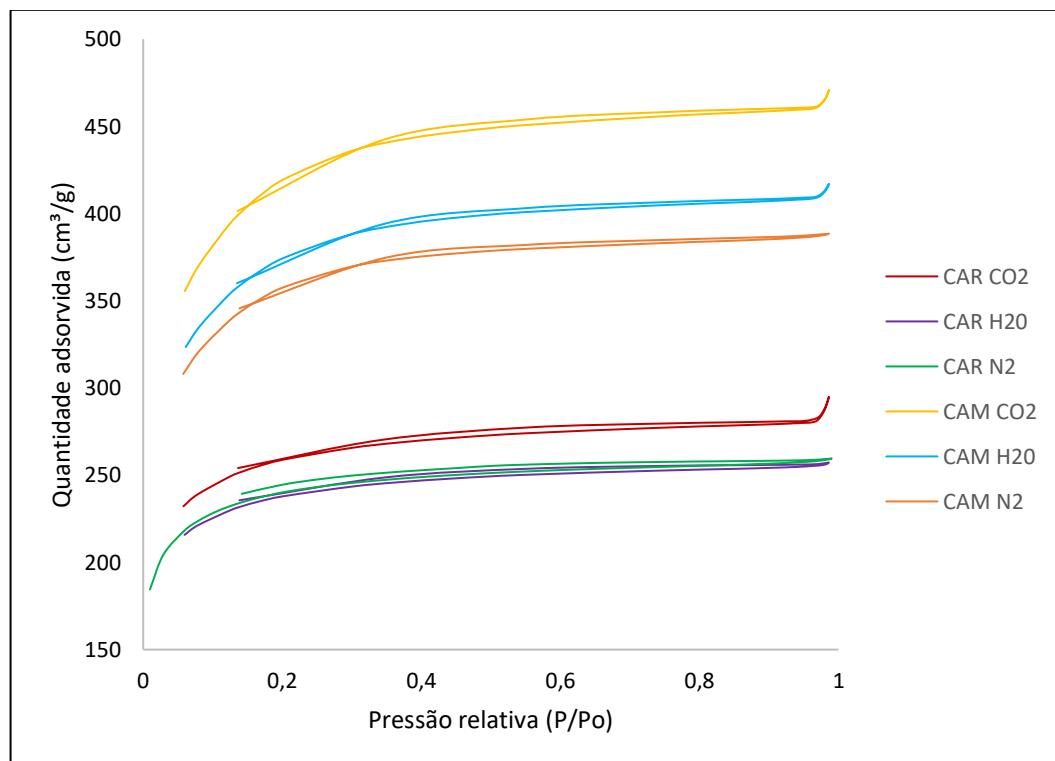
Analizando os dados da tabela 2, pode-se notar que o endocarpo de coco é uma excelente opção para produção de carvão ativado, tendo em vista que todos os carvões produzidos apresentaram áreas superficiais superiores a 800 m²/g, sendo bastante indicado para processos de adsorção. É importante observar, também, que os carvões produzidos no forno micro-ondas apresentam área superficial BET superior aos produzidos em forno rotativo, assim

como o CO₂ apresenta um melhor desempenho quando comparado com os outros agentes ativantes.

Com relação ao diâmetro médio dos poros, todos os carvões apresentam comportamento semelhante, com exceção do CAR CO₂, que apresenta um diâmetro médio levemente mais elevado. De acordo com a classificação IUPAC, o CAR CO₂ é classificado como mesoporos enquanto que os demais classificam-se em microporos.

Como visto anteriormente, o formato das isotermas fornece indicativos preliminares sobre o mecanismo de adsorção e estrutura porosa dos carvões. A figura 11 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos carvões ativados produzidos.

Figura 11- Isoterma de adsorção de nitrogênio nos carvões ativados produzidos



Observando as isotermas da figura 11, é possível notar que o formato das isotermas é semelhante para todos os carvões. De acordo com a classificação proposta por Brunauer, Emmet e Teller (BET), as isotermas de adsorção e dessorção apresentadas possuem classificação do tipo I, ou seja, são relacionadas a adsorção em microporos com superfície externa relativamente pequena, onde ocorre a adsorção em monocamada. Observa-se, também, que as isotermas correspondentes aos carvões ativados produzidos em forno micro-ondas

apresentam uma quantidade de N₂ adsorvida mais elevada, justiçando o fato desses carvões apresentarem área superficial BET superior aos produzidos em forno rotativo.

4.1.2. Rendimento, Densidade Aparente e pH

A Tabela 3 apresenta os resultados do rendimento, da densidade e do pH dos carvões ativados produzidos.

Tabela 3- Caracterização dos carvões ativados quanto ao rendimento, pH e densidade aparente

| Amostra | Rendimento (%) | pH | Densidade aparente (g/cm³) |
|---------------------------|-----------------------|-----------|----------------------------------------------|
| CAM CO₂ | 28,04 | 6,12 | 0,60 |
| CAM H₂O | 21,00 | 5,98 | 0,61 |
| CAM N₂ | 21,89 | 6,03 | 0,63 |
| CAR CO₂ | 38,71 | 5,87 | 0,78 |
| CAR H₂O | 57,53 | 5,91 | 0,84 |
| CAR N₂ | 55,88 | 6,14 | 0,79 |

Analisando os dados da Tabela 3 é possível observar que os carvões ativados produzidos no forno micro-ondas apresentam densidade aparente menores do que aqueles produzidos no forno rotativo. Comparando a área superficial de cada carvão com sua densidade aparente é possível notar uma relação inversamente proporcional, onde quanto maior a área superficial do carvão, menor será sua densidade aparente. Além disso, os CAM's apresentam rendimento muito inferior os carvões produzidos em forno rotativo.

Com relação ao pH, é possível notar que todos os carvões se apresentam levemente acidificados mesmo após a lavagem com água destilada. Esses valores são condizentes com o processo de ativação química, visto que os mesmos foram ativados com ácido.

4.1.3. Análise imediata

A Tabela 4 apresenta os resultados na análise imediata realizada nos carvões produzidos.

Tabela 4- Análise Imediata dos carvões ativados

| Amostra | Umidade (%) | Cinzas (%) | Voláteis (%) | Carbono fixo (%) |
|---------------------------|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------------|
| CAM CO₂ | 5,62 | 4,46 | 28,03 | 67,51 |
| CAM H₂O | 5,75 | 2,75 | 25,89 | 76,86 |
| CAM N₂ | 4,81 | 2,65 | 25,72 | 74,51 |
| CAR CO₂ | 5,08 | 1,63 | 37,12 | 64,51 |
| CAR H₂O | 5,36 | 1,19 | 38,00 | 63,19 |
| CAR N₂ | 4,93 | 1,22 | 38,74 | 62,48 |

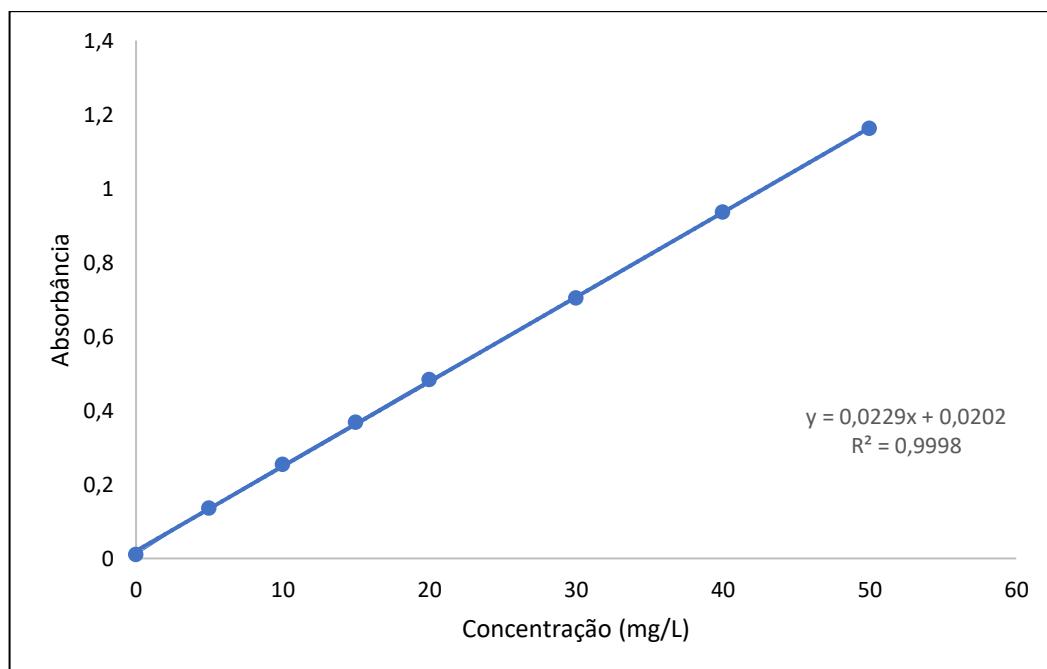
Analizando os dados expostos na Tabela 4, pode-se notar que todos os carvões apresentaram um baixo teor de cinzas, o que é um fator positivo pois a matéria mineral causa um efeito desfavorável no processo de adsorção. Os valores de umidade também foram bastante satisfatórios, tendo em vista que carvões comerciais apresentam um teor de umidade máximo de 10% em sua especificação técnica e o maior teor de umidade dos carvões produzidos foi de 5,75%.

4.2. Ensaios de adsorção da dipirona

4.2.1. Curva de calibração

A curva de calibração para quantificação da dipirona em solução foi construída de acordo com o procedimento descrito no tópico 3.3.1. A figura 12 apresenta a curva de calibração construída no comprimento de onda de 229 nm.

Figura 12- Curva de calibração para a dipirona

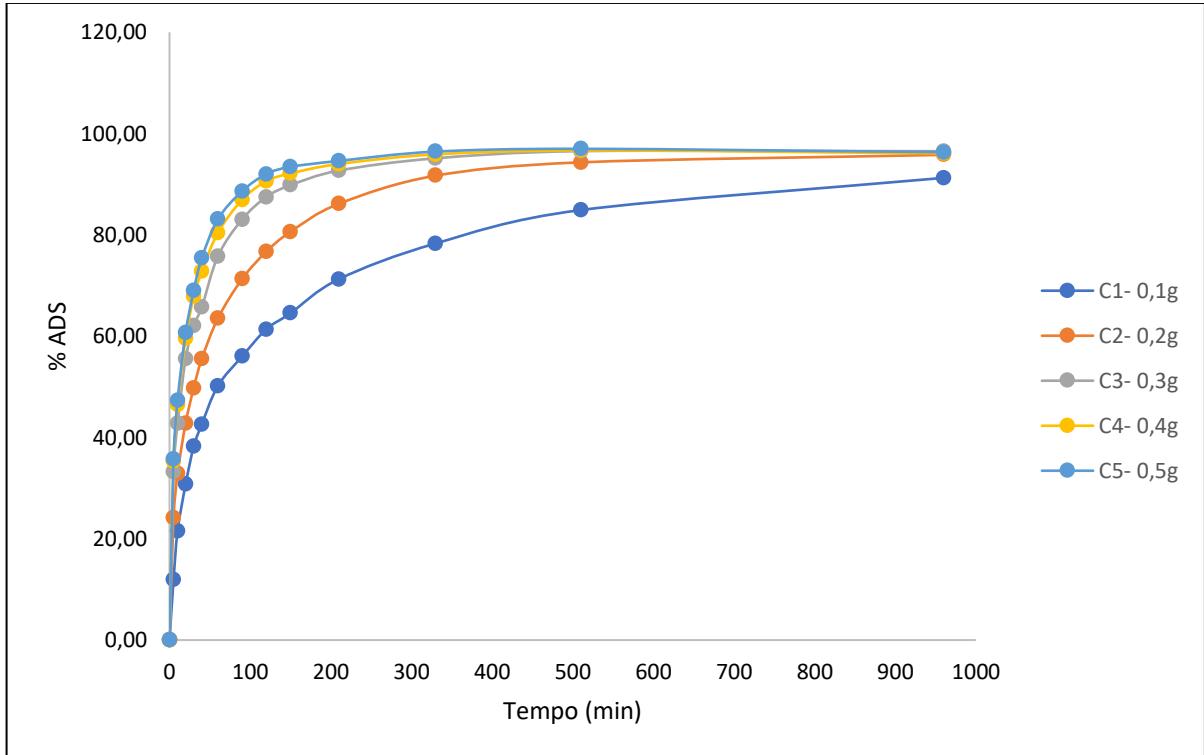


4.2.2. Ensaios de adsorção

O primeiro ensaio de adsorção realizado teve como objetivo a determinação da quantidade de carvão ativado que seria utilizado nos demais ensaios. Para isso, utilizou-se diferentes massas do CAR CO₂, como descrito no item 3.3.2. A escolha desse carvão foi feita em virtude de ele apresentar valor mediano de área superficial, podendo apresentar resultados

bem representativos para os demais carvões. A porcentagem de remoção de dipirona em função do tempo é mostrada na figura 13.

Figura 13- Remoção da dipirona utilizando o CAR CO₂

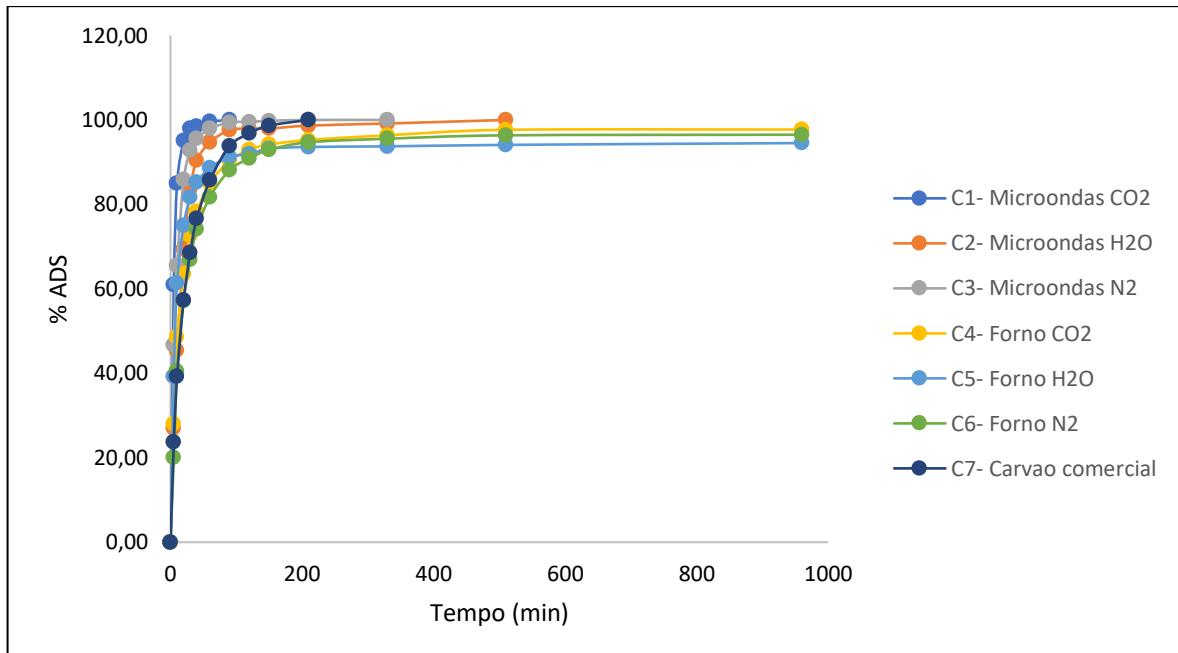


Analisando os dados obtidos, nota-se que a massa de 0,5g consegue realizar a remoção quase que completa da dipirona (cerca de 96,32%). Tendo em vista que outros carvões produzidos apresentaram área superficial inferior ao CAR CO₂, a massa utilizada para a realização dos demais ensaios será de 0,5g para se obter o máximo de remoção da dipirona pelos carvões.

4.2.2.1. Influência da temperatura da adsorção da dipirona

Para realizar uma análise da influência da temperatura no processo de adsorção formam feitos dois ensaios (a 25 e 40 °C), utilizando todos os carvões produzidos e um carvão comercial, seguindo o procedimento descrito no item 3.3.2. A figura 14 apresenta os resultados obtidos no ensaio a 25 °C.

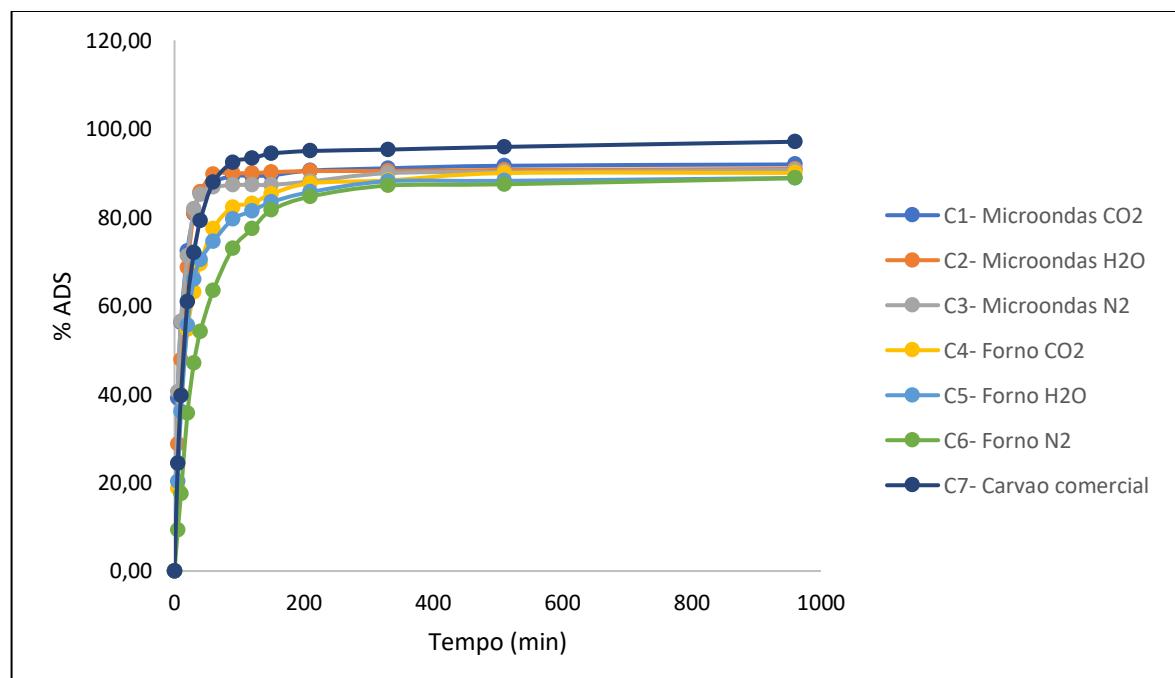
Figura 14- Adsorção da dipirona a 25 °C



Nota-se que todos os carvões produzidos tiveram um excelente desempenho na adsorção da dipirona, com destaque para os produzidos em forno micro-ondas. O CAM CO₂ merece um destaque especial, tendo em vista que em 90 minutos de adsorção, conseguiu realizar a remoção completa da dipirona.

A figura 15 apresenta os resultados do ensaio realizado a 40 °C.

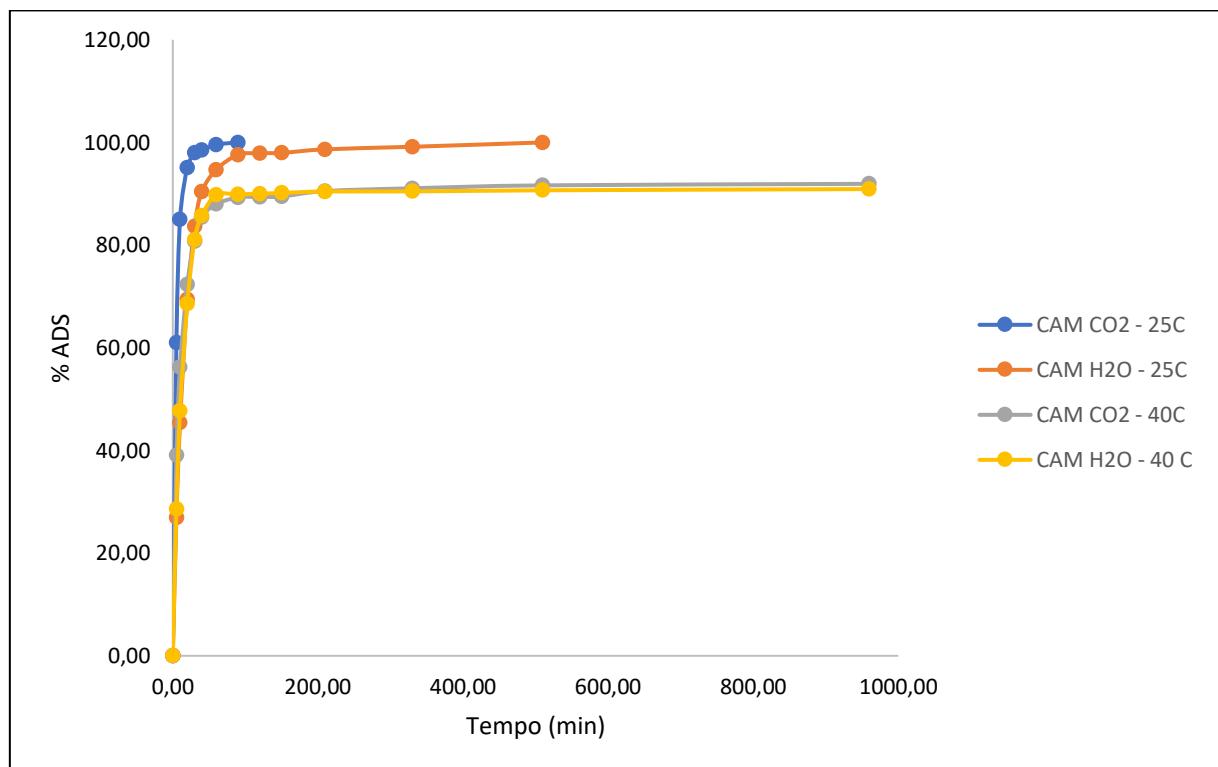
Figura 15- Adsorção da dipirona a 40 °C



Observando os dados obtidos, nota-se que nenhum dos carvões ativados conseguiu remover completamente a dipirona nas 16h de adsorção. De todos, o carvão comercial obteve o melhor desempenho com uma remoção de 97%. Essa queda na eficiência da adsorção já era esperada, uma vez a adsorção é um processo exotérmico (onde ocorre liberação de calor) e ao adicionar calor na reação (aumentar a temperatura), a adsorção é desfavorecida.

Para uma análise mais pontual, a figura 16 mostra um comparativo da capacidade de remoção dos carvões CAM CO₂ e CAR CO₂ nos ensaios de 25 e 40 °C.

Figura 16- Comparaçao entre os ensaios de adsorção com os carvões CAM CO₂ e CAM H₂O, nas temperaturas de 25 e 40°C



Observando a figura 16 podemos ter uma dimensão maior da diferença da capacidade de remoção dos carvões nas duas temperaturas. Enquanto que à 25 °C o CAM CO₂ remove completamente em apenas 90 minutos, esse mesmo carvão adsorve somente 92% da dipirona em 16h. Esse mesmo raciocínio é valido para o CAM H₂O.

É válido ressaltar, também, que o carvão ativado com CO₂ tem um melhor desempenho do que aquele ativado com H₂O, independentemente de qual seja a temperatura utilizada no

processo de adsorção. Isso deve-se ao fato dos carvões ativados com CO₂ apresentarem maiores áreas superficiais, o que favorece a adsorção.

4.2.3. Isotermas de adsorção

Para a análise das isotermas de adsorção, foi fixado o tempo de 330 minutos no ensaio de adsorção da dipirona a 20°C, utilizando diferentes massas do CAR CO₂. Os dados foram tratados seguindo os modelos de Langmuir e Frendlich, como mostrado nas figuras 17 e 18.

Figura 17- Modelo de isoterma de Langmuir para o CAR CO₂

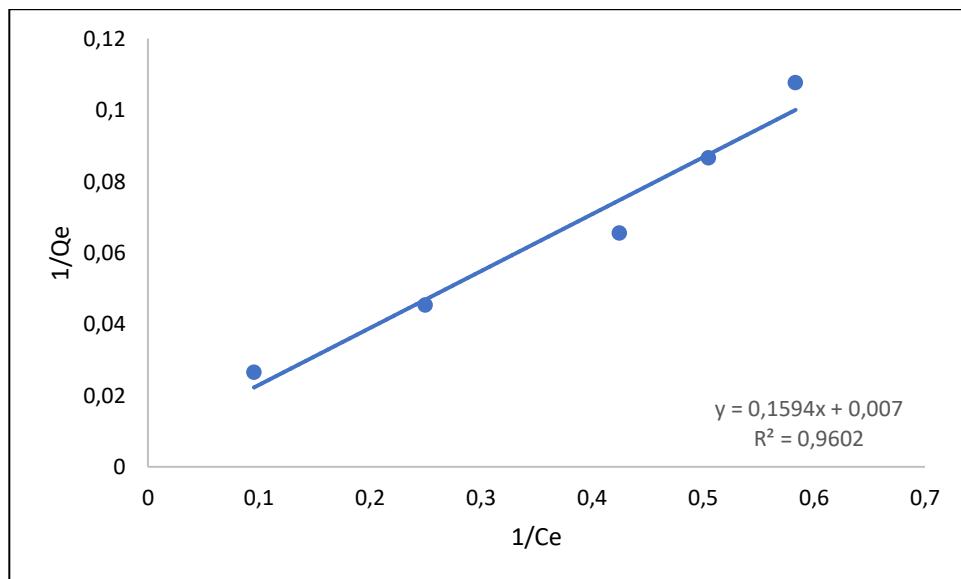
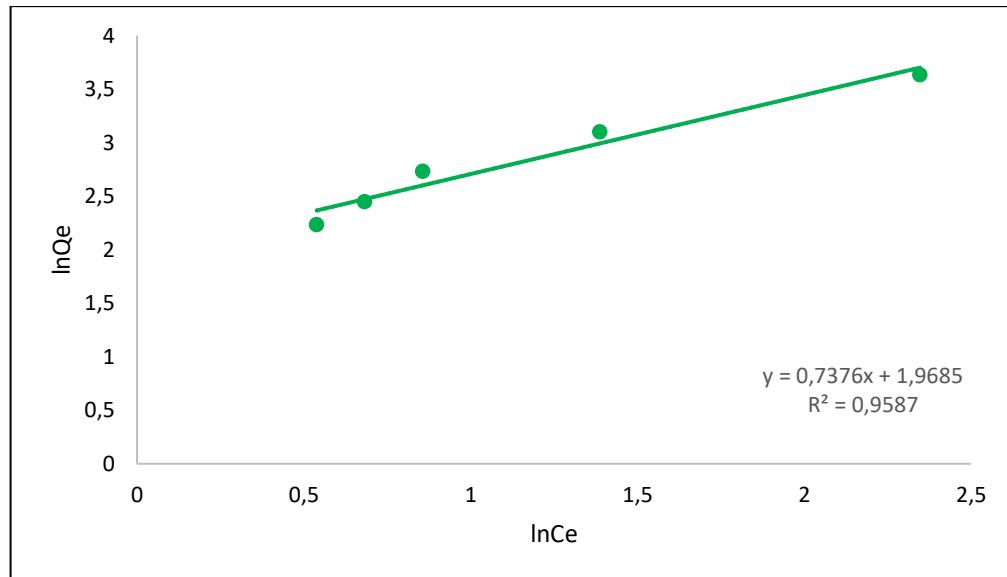


Figura 18- Modelo de Freundlich para o CAR CO₂

A partir dos dados obtidos através da construção dos gráficos foram calculados os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich. Os dados estão contidos na Tabela 5.

Tabela 5- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o CAR CO₂

| Langmuir | | | Freundlich | | |
|------------------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------|----------|----------------------|
| b (L.mg⁻¹) | Qmáx (mg.g⁻¹) | R² | K_F (mg.g⁻¹)(mg.L⁻¹) | n | R² |
| 142,8571 | 6,2735 | 0,9602 | 7,1599 | 1,3557 | 0,9587 |

Observando os dados obtidos, é possível notar uma similaridade entre os coeficientes de correlação dos dois modelos, com uma leve vantagem para o modelo de Langmuir.

4.2.4. Cinética de adsorção

Nos ensaios cinéticos foram utilizados os carvões CAM CO₂, CAR CO₂ e o carvão comercial. No estudo foram testados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, utilizando 0,5g de carvão à 25 °C.

As figuras 19 e 20 apresentam os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o CAM CO₂.

Figura 19- Modelo de pseudo-primeira ordem para o CAM CO₂

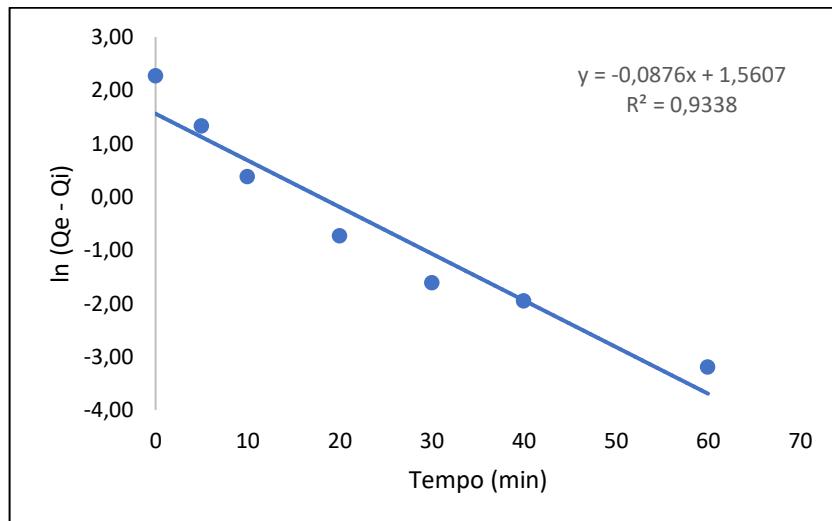
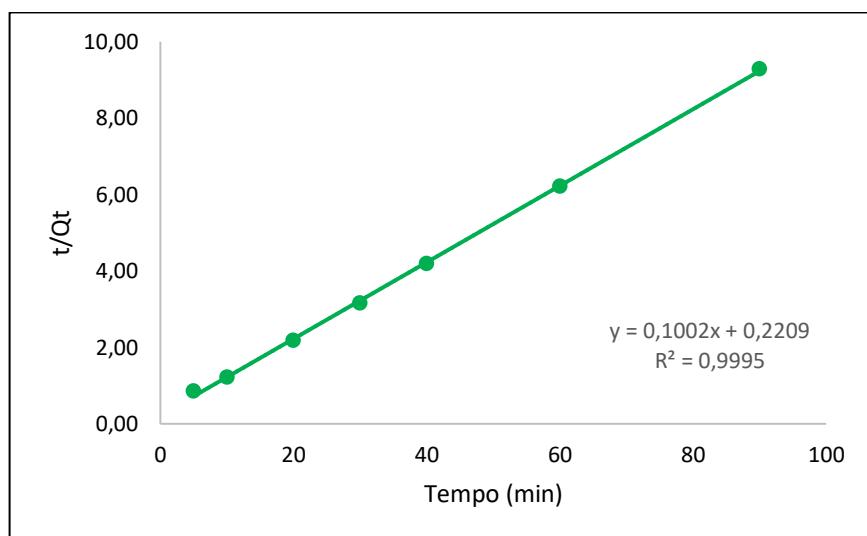


Figura 20- Modelo de pseudo-segunda ordem para o CAM CO₂



Observando as figuras 19 e 20, nota-se que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem tem um melhor ajuste para o CAM CO₂, com um coeficiente de correlação (R²) de 0,9995.

As figuras 21 e 22 apresentam os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o CAR CO₂.

Figura 21- Modelo de pseudo-primeira ordem para o CAR CO₂

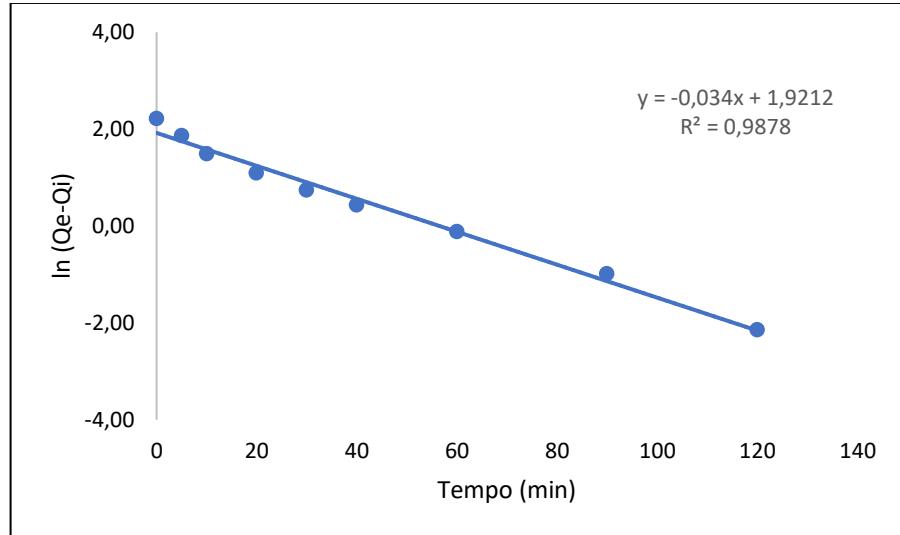
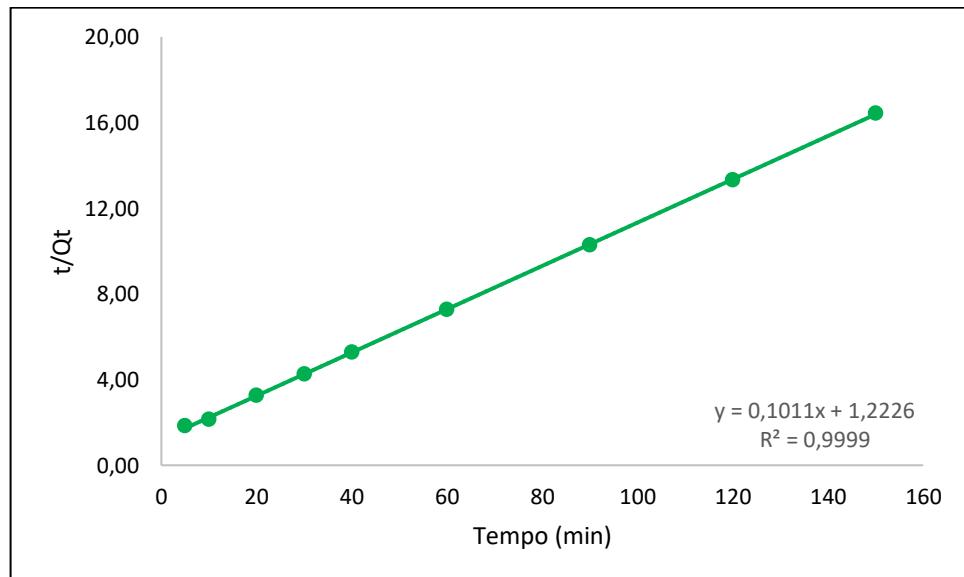


Figura 22- Modelo de pseudo-segunda ordem para o CAR CO₂



De acordo com os gráficos obtidos, é possível notar que, assim como no caso do CAM CO₂, o modelo que melhor de ajusta para o CAR CO₂ é o de pseudo-segunda ordem. O coeficiente de correlação de 0,9999.

As figuras 23 e 24 apresentam os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o Carvão Ativado comercial.

Figura 23- Modelo de pseudo-primeira ordem para o Carvão Ativado comercial

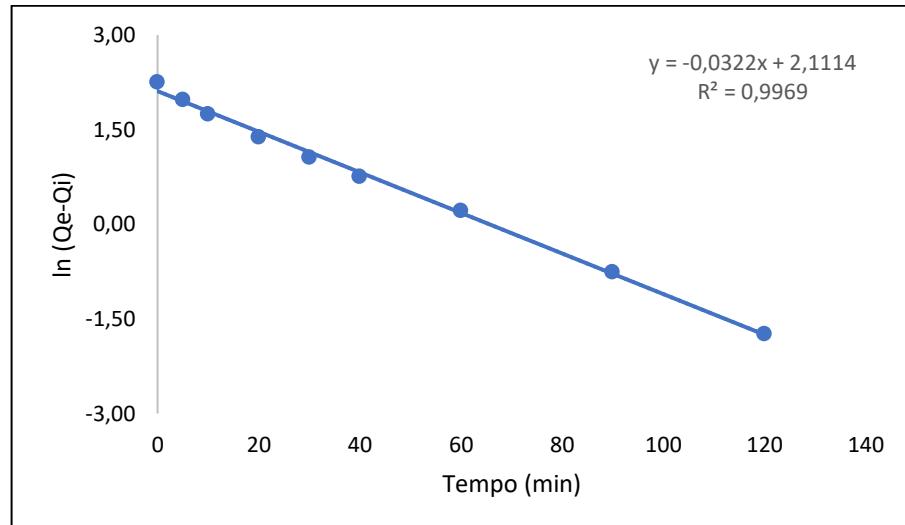
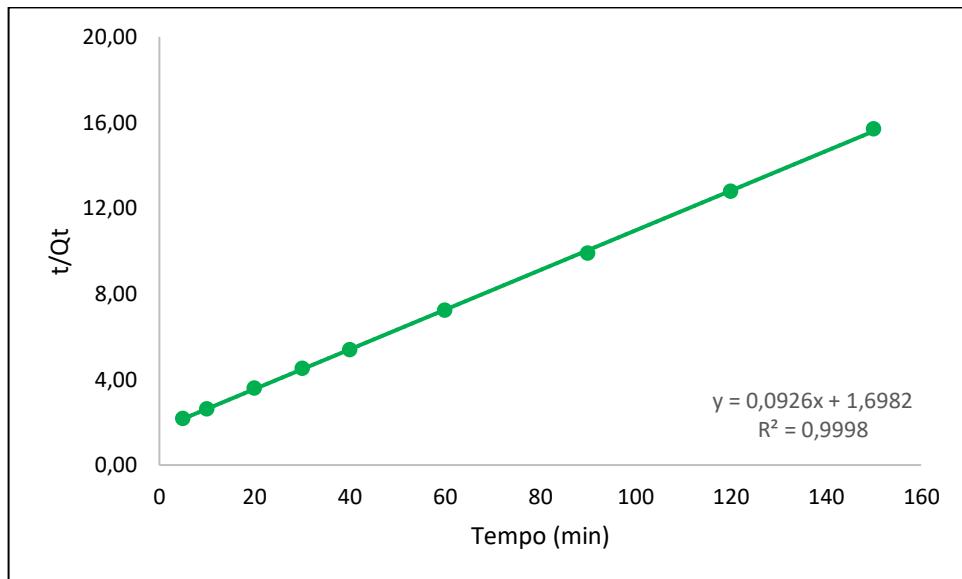


Figura 24- Modelo de pseudo-segunda ordem para o Carvão Ativado comercial



Ambos os modelos se ajustam muito bem para o carvão ativado comercial, apresentando uma mínima diferença nos coeficientes de correlação dos dois, com o modelo de pseudo-segunda ordem sendo levemente mais ajustado.

A partir dos resultados obtidos é possível calcular os parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para todos os carvões testados. Esses valores estão dispostos na tabela 6.

Tabela 6- Parâmetros de psseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

| | Parâmetros de pseudo-primeira ordem | Parâmetros de pseudo-segunda ordem | | |
|---------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------|
| | Qe (mg.g ⁻¹) | k1 (min ⁻¹) | Qe (mg.g ⁻¹) | k2 (g/mg.min) |
| CAM CO2 | 4,7621 | 0,0876 | 9,9980 | 0,0454 |
| CAR CO2 | 6,8291 | 0,0034 | 9,8912 | 0,0083 |
| CA Comercial | 8,2598 | 0,0322 | 10,7991 | 0,0050 |

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da caracterização dos carvões ativados produzidos, observou-se que o endocarpo de coco é uma excelente matéria-prima para produção de C.A., tendo em vista as elevadas áreas superficiais. Outro ponto que merece destaque é a utilização do forno micro-ondas para a produção do carvão ativado, onde a menor área superficial obtida foi de 1241,96 m²/g.

Os ensaios de adsorção realizados mostraram-se bastante eficientes, sendo possível realizar a completa remoção da dipirona em apenas 90 minutos utilizando o carvão ativado com CO₂ em forno micro-ondas. Em alguns casos, a capacidade de remoção dos carvões ativados produzidos foi superior ao carvão comercial.

Com relação ao modelo de isotermas, tanto o modelo de Langmuir quanto o de Freundlich apresentam ajustes satisfatórios. Entretanto, o coeficiente de correlação do modelo de Langmuir é mais alto, fornecendo um melhor ajuste. Já em relação à cinética, o melhor ajuste da adsorção por meio do carvão ativado observado foi seguindo o modelo de pseudo-segunda ordem.

A adsorção com carvão ativado é uma alternativa bastante eficiente para a remoção de dipirona de efluentes. É valido ressaltar a viabilidade econômica do processo, tendo em vista o baixo custo de produção de carvão ativado, que pode ser fabricado a partir de qualquer matéria-prima rica em carbono.

REFERÊNCIAS

- ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado.** Dissertação (mestrado em Engenharia: Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007.
- AMÉRICO, J. H. P.; TORRES, N. H.; AMÉRICO, G. H. P.; CARVALHO, S. L. Ocorrência, destino e potenciais impactos dos fármacos no ambiente. **Saúde e Biologia**, v. 8, n. 2, p. 59-72, 2013.
- ANA, Agência Nacional de Águas. **Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil 2019: Informe anual.** Brasília, DF, 2019.
- BENSENOR, I. M. To use or not use dipyrone? Or maybe, central station versus ER? That is the question. São Paulo Med. J. , São Paulo, v. 119, p. 190-191, 2001.
- BICALHO, A. B.; SILVA, S. F.; LOPES, M. L. S. Análise de qualidade por doseamento espectrofotométrico ultravioleta/visível (UV/VIS) e titulação por oxirredução de dipirona sódica comprimidos 500 mg. **Revista Científica da Faminas (RCFaminas)**, v. 12, n. 2, p. 15-26, 2017.
- BILA, D. M. **Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 β -estradiol pelo processo de ozonização.** 2005. 281f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.
- BOCK, L.; TARANTINO, M. Atração: o brasileiro exagera nos remédios, consumindo-os sem consultar o médico e colocando sua saúde em risco. **Revista Isto é**, p. 80-85, 2001.
- BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo.** 2006. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- BORRELY, I.S. et. al. Contaminação de águas por resíduos de medicamentos: ênfase ao cloridrato de fluoxetina. **O Mundo da Saúde**, São Paulo, v.34, n.4, 556-663, 2012.

BRASIL, Resolução RDC n° 306, de 07 de dezembro de 2004. Aprova os “Regulamento técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde”. Órgão emissor: ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

CASTIGLIONI, S. et al Methodological approaches for studying pharmaceuticals in the environment by comparing predicted and measured concentrations in River Po, Italy. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 39, p.25-32, 2004.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 2003. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

COSTA, A. S.; COSTA, M. S. Poluentes farmacêuticos: a poluição silenciosa. **Jornal Eletrônico – Faculdades Integradas Vianna Júnior**, v. 3, 1 ed. p. 95-107, 2011.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. **Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature.** International Journal of Hygiene and Environmental Health, v. 214, p. 442– 448, 2011.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa.** 2005. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP).** 2006. 190 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

HARO, N. K. **Remoção dos fármacos atenolol, paracetamol e ampicilina por adsorção em carvão ativado.** 2017. 130f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

IUPAC. Recommendations. Pure and Applied Chemistry, Research Triangle Park, n. 57, p. 603-619, 1985.

JOÃO, W. S. J. Descarte de medicamentos. **Pharmacia Brasileira**, n. 82, p. 14-16, 2011.

JUNIOR, S. S. C. **Carvão ativado produzido a partir do endocarpo de coco da baía (cocus Nucifera) aplicado no tratamento de efluente têxtil.** 2014. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

LIMA, J. E. F. W. **Recursos hídricos no Brasil e no mundo.** Palatina: Embrapa Cerrados, 2001. Documentos n. 33, p.46.

LOPES, B. C. **Efeitos da fotólise e fotocatálise heterogênea sobre a dinâmica de fármacos presentes em esgoto sanitário tratado biologicamente.** 2014. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2014.

MANGUEIRA, E. S. V. **Produção de carvão ativado a partir de Endocarpo de Coco da Baía (cocus nucifera) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin.** 2014, 103f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

Ministério da Saúde. **Portaria n.1555, de 27 de julho de 2007.** Institui o Comitê Nacional para Promoção do Uso Racional de Medicamentos.

MULROY, A. **When the cure is the problem: antibiotic contamination of surface water and groundwater may be promoting the development of drug resistant pathogens.** Water Environment and Technology, Alexandria, v. 13, p. 31-36, 2001.

NUNES, B. A. A presença de fármacos no meio ambiente. **Acta Farmacêutica Portuguesa,** v. 1, n. 1, p. 43-54, 2011.

PARANÁ. **Lei n.13039, de 11 de janeiro de 2001.** Dispõe: é responsabilidade das indústrias farmacêuticas e das empresas de distribuição de medicamentos, dar destinação adequada a medicamentos com prazos de validade vencidos e adota outras providências. Diário Oficial, n. 5904, de 12 de janeiro de 2001.

RODRIGUES, F. V.; SANTOS, P. A. D.; BORGES, R. M. **Adsorção de dipirona sódica em fase aquosa: análise do efeito do tempo de contato e da dosagem de adsorvente sob a taxa de remoção do poluente.** ABES, 30º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2019.

SEGUNDO, J. J. B. T. **Produção de carvão ativado a partir do endocarpo de coco visando remoção de paracetamol por adsorção**. 2018. 70 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

SILVA, N. C. **Remoção de Antibióticos da Água Por Meio do Processo de Adsorção em Carvão Ativado**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.

SOARES, A. G. Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina. 136 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SOUZA, N. C. **Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais**. 2011. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

SPINELLI, V. A. et al. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxiâniões Cr (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 3, p. 218-223, 2005.

STUMPF, M. *et al.* **Polar drug residues in sewage and natura waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil**. The Science of the Total Environment, 225, p. 135-141, 1999.

TUNDISI, J. G. **Água no século 21: enfrentando a escassez**. RIMA/IIE, São Carlos, 2003.

VICENTE, G. H. L. **Desenvolvimento e validação de um método analítico para determinação dos fármacos Diclofenaco, Nimesulida e Paracetamol em águas superficiais da cidade de São Carlos – SP**. 2011, 67 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.