



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO TOCANTINS

CAMPUS PALMAS

CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA CIVIL

LUIZ EDUARDO ALVES DE SOUZA BRITO

**REMOÇÃO DE PARACETAMOL COM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL ATRAVÉS
DE ADSORÇÃO DE COLUNA FIXA**

PALMAS

2020

LUIZ EDUARDO ALVES DE SOUZA BRITO

**REMOÇÃO DE PARACETAMOL COM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL ATRAVÉS DE
ADSORÇÃO DE COLUNA FIXA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel no Curso Superior de Engenharia Civil do Instituto Federal do Tocantins, Campus Palmas.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza

PALMAS

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Bibliotecas do Instituto Federal do Tocantins

B862r Brito, Luiz Eduardo Alves de Souza

Remoção de paracetamol com carvão ativado comercial através de adsorção de coluna fixa / Luiz Eduardo Alves de Souza Brito. – Palmas, TO, 2020.

44 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins, Campus Palmas, Palmas, TO, 2020.

Orientadora: Dra. Marcelo Mendes Pedroza

1. Adsorção. 2. Fármacos. 3. Coluna de leito fixo. I. Pedroza, Marcelo Mendes. II. Título.

CDD 624

A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio, deste documento é autorizada para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica do IFTO com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

FOLHA DE APROVAÇÃO

LUIZ EDUARDO ALVES DE SOUZA BRITO

REMOÇÃO DE PARACETAMOL COM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL ATRAVÉS DE ADSORÇÃO DE COLUNA FIXA

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Coordenação do curso de Engenharia Civil Instituto Federal do Tocantins - Campus Palmas, como exigência à obtenção do grau em Engenheiro Civil.

Aprovado em: 30/10/2020

BANCA AVALIADORA



Dr. Marcelo Mendes Pedroza

Orientador



Msc. Helida Monique Cordasso Fagnani



Msc Elaine da Cunha Silva Paz

Resumo

A água é um bem comum inestimável para a sobrevivência humana, porém em virtude da poluição que vem crescendo exponencialmente com a população, encontra-se em risco. Um dos tipos de contaminantes mais prejudiciais à saúde pública em geral são os fármacos, devido à cultura de automedicação que se consolidou no país. Dentre estes, um dos mais presentes em forma de resíduos é o Paracetamol, por ter a maior parte de sua composição excretada após uso e ser um remédio de uso amplo e baixo custo. Os sistemas de tratamento brasileiros atualmente não conseguem remover este fármaco dos efluentes antes de devolverem-no aos corpos aquosos, resultando em contaminação de rios e lagos. O objetivo deste trabalho será avaliar a eficiência de remoção do paracetamol em coluna de adsorção de leito fixo usando o carvão ativado, representando assim uma alternativa aos atuais modelos de tratamento. Será utilizado o carvão comercial, o qual será devidamente caracterizado, abordando ensaios como: densidade, teor de cinzas, umidade, presença de material volátil e pH. Será também construída um sistema utilizando o conceito de adsorção em leito fixo, por onde o efluente será tratado. Para representar efluentes com presença de paracetamol será produzido um efluente sintético, com a presença apenas do fármaco em questão, para melhor avaliar a eficiência do sistema. Para analisar a eficiência da remoção do paracetamol utilizaremos o espectrofotômetro para medir as concentrações de paracetamol no efluente antes e depois do tratamento.

Palavras-chave: Adsorção; fármacos; coluna de leito fixo.

Abstract

Water is a valuable common good for human survival, however due to the pollution that has been growing exponentially with the population, it is at risk. One of the types of contaminants that are most harmful to public health in general are drugs, due to the self-medication culture that has been consolidated in the country. Among these, one of the most present in the form of waste is paracetamol, as it has most of its composition excreted after usage and is a widely used and low-cost medicine. Brazilian treatment systems are currently unable to remove this drug from effluents before returning it to aqueous bodies, resulting in contamination of rivers and lakes. The objective of this work will be to evaluate the adsorption efficiency using fixed bed activated carbon to remove paracetamol from effluents, proposing it as an alternative to current treatment models. Commercial coal will be used, which will be properly characterized, addressing tests such as: density, ash content, moisture, presence of volatile material and pH. A system will also be built using the fixed bed adsorption concept, where the effluent will be treated. To represent effluents with the presence of paracetamol, a synthetic effluent will be produced, with the presence of only the drug in question, to better evaluate the efficiency of the system. To analyze the efficiency of paracetamol removal we will use the spectrophotometer to measure the concentrations of paracetamol in the effluent before and after it has been treated.

Keywords: Adsorption; drugs; fixed-bed column

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Legislações que visam o gerenciamento correto dos fármacos.....	19
Quadro 2 - Principais diferenças entre a fisissorção e a quimissorção.....	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultado das caracterizações da análise imediata.....	33
Tabela 2 – Resultados do ensaio de densidade aparente.....	34
Tabela 3 – Dados utilizados na curva de calibração do azul de metileno.....	35
Tabela 4 – Dados utilizados na curva de calibração do paracetamol.....	36
Tabela 5 – Comparação entre eficiência de remoção de paracetamol.....	38
Tabela 6 – Comparação entre as características.....	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rotas de destino final de fármacos no meio ambiente.....	15
Figura 2 – Ciclo dos fármacos.....	16
Figura 3 – Fármacos.....	17
Figura 4 – Estrutura molecular do fármaco paracetamol.....	18
Figura 5 – Mecânica da adsorção.....	20
Figura 6 – Carvão ativado.....	22
Figura 7 – Representação do carvão ativado em três dimensões (a) e duas dimensões (b)	22
Figura 8 – Representação de coluna em leito fixo.....	24
Figura 9 - Dinâmica em uma coluna de adsorção de leito fixo.....	26
Figura 10 – Esquema metodológico.....	27
Figura 11 – Medição da massa do carvão.....	27
Figura 12 – Procedimentos para determinação do teor de cinzas.....	28
Figura 13 – Procedimentos para ensaio de determinação de pH.....	30
Figura 14 – Sistema de filtração de corante em carvão.....	30
Figura 15 – Filtro utilizado no ensaio de adsorção do paracetamol.....	32
Figura 16 – Curva de calibração do azul de metileno e espectrofotômetro.....	35
Figura 17 – Gráfico comparativo entre eficiência e vazão.....	36
Figura 18 – Curva de calibração do paracetamol.....	37
Figura 19 - Gráfico relacionando vazão e eficiência.....	37

Sumário

1	Introdução	12
2	Problema de Pesquisa.....	13
3	Justificativa	13
4	Objetivos	13
4.1	Objetivo geral	13
4.2	Objetivos específicos.....	14
5	Revisão bibliográfica	14
5.1	Histórico	14
5.2	Contaminantes	15
5.2.1	Fármacos	16
5.2.2	Paracetamol.....	17
5.3	Legislação.....	18
5.4	Adsorção.....	19
5.5	Carvão ativado.....	19
5.5.1	Carvão ativado em coluna fixa.....	24
5.5.2	Curva de ruptura e curva de saturação	26
6	Metodologia	26
6.1	Planejamento Experimental.....	26
6.2	Caracterização do Carvão Ativado	27
6.2.1	Análise Imediata.....	27
6.2.1.1	Densidade aparente	27
6.2.1.2	Teor de Cinzas	28
6.2.1.3	Umidade.....	28
6.2.1.4	Material volátil.....	29
6.2.1.5	Teor de Carbono fixo	29

6.2.2	pH.....	29
6.2.3	Teste de absorção de azul-metileno.....	28
6.3	Preparo do paracetamol utilizado	29
6.3.1	Preparo do efluente sintético.....	29
6.4	Coluna de leito fixo de carvão ativado	29
6.5	Testes de Adsorção	29
7	Resultados	32
7.1	Caracterização do carvão ativado	32
7.1.1	Análise imediata.....	32
7.1.2	pH.....	34
7.1.3	Teste de adsorção de azul de metileno em coluna de leito fixo	34
7.2	Remoção de paracetamol em coluna de leito fixo	36
7.2.1	Influência do pH.....	36
7.2.2	Influência da vazão	38
7.2.3	Influência da concentração de adsorvente	37
7.2.4	Influência do tempo de contato (coluna fixa ou batelada).....	37
7.3	Aplicação do carvão na ETA.....	38
8	Conclusão e sugestões para trabalhos futuros.....	39
	Referências.....	42

1 Introdução

A água sempre fez parte da categoria de recursos indispensáveis para a sobrevivência da espécie humana, sendo necessária para, além de funções metabólicas do nosso corpo, funções como agricultura, higiene e geração de energia. Faz-se claro, portanto, a vital importância de seu correto uso e preservação, de maneira a não esgotar esse recurso que outrora pensava-se ser inextinguível.

Desde a revolução industrial, a produção de resíduos poluentes que acabam parando em corpos aquosos cresceu exponencialmente, acompanhando o crescimento também exponencial da população. Esta poluição se deve a vários fatores, tais como o despejo inadequado de dejetos devido à falta de estrutura urbana, falta de saneamento básico e tratamento ineficiente. (RANDLES, 2012)

Um dos principais problemas que tem surgido recentemente é a presença de contaminantes com atividade biológica, fármacos e produtos de higiene. Tais produtos têm se tornado comum em várias matrizes aquáticas como: águas residuais, águas subterrâneas e de consumo humano, o que tem causado uma situação alarmante, já que estes compostos provocam reações fisiológicas no organismo de seres vivos (BORRELY, 2012).

Os fármacos são microcontaminantes ambientais (da ordem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L) bioativos que possuem características lipofílicas e frequentemente apresentam baixa biodegradabilidade no ambiente. Propriedades como essas apresentam um grande potencial de acumulação biológica nos organismos e alta permanência no meio ambiente (CHRISTENSEN, 1998).

Incorporado na classe dos fármacos encontram-se os Compostos Disruptores Endócrinos (EDCs, do inglês: Endocrine Disruptor Compounds), estes são agentes que podem bloquear ou alterar a ação hormonal natural nos seres vivos (BORRELY *et. al.*, 2012). Estudos recentes apontam que a exposição de animais aos EDCs durante o período reprodutivo aumenta a probabilidade de desenvolvimento de endometriose e câncer relacionados aos hormônios: câncer de mama e próstata, por exemplo (FENT; WESTON; CAMINADA; BORRELY *et. al.*, 2012). Diante disso tem-se o aumento do interesse por novas formas de tratamento de efluentes que viabilizem a remoção de contaminantes emergentes e micropoluentes do meio ambiente

Um dos EDCs mais utilizados é o Paracetamol. Este fármaco possui metabolização incompleta no organismo-alvo sendo excretados praticamente inalterados contaminando assim a rede de esgotos e conseqüentemente os corpos hídricos, com probabilidade de retornar ao consumo humano (RHEINHEIMER, 2016).

Em estudos de remoção de microcontaminantes de efluentes, existem alternativas terciárias de tratamento consideradas promissoras como Processos Oxidativos Avançados (POAs) e a Adsorção

(COSTA,2018). A adsorção em carvão ativado está sendo amplamente utilizado na remoção poluentes em efluentes em razão de possuir um baixo custo de implementação e de operação, poder ser produzido a partir de biomassas residuais e para a maioria dos sistemas, apresentar elevada eficiência. Outra vantagem do carvão ativado sobre os demais materiais adsorventes é que sua superfície pode ser modificada de modo a fornecer um carvão ativado específico para o que se deseja aplicar. (MONDAL; MANGUEIRA, 2014)

2 Problema de Pesquisa

Qual a viabilidade do uso de carvão ativado comercial de babaçu na remoção do paracetamol em água de abastecimento

3 Justificativa

O paracetamol destaca-se por ser um dos fármacos mais utilizados no mundo (RANGLES et al., 2016). Apesar de considerado uma droga segura, recentes debates procuram estudar seus efeitos a longo prazo, estando seu consumo crônico associado a uma série de efeitos adversos na saúde humana (CRAIG,2012; ROBERTS,2015). Assim, é de grande importância desenvolver tecnologias e métodos que complementem os tratamentos de efluentes normalmente utilizados, os quais são ineficientes na remoção deste tipo de composto e acarretam a sua acumulação em diversas matrizes ambientais (CAMPANHA,2014; BASILE,2011).

A adsorção em carvão ativado é um dos processos de tratamento que vem sendo amplamente estudado e tem demonstrado ser uma boa alternativa para a remoção de compostos recalcitrantes (BORBA, 2006). As suas vantagens envolvem o baixo custo de implantação e a facilidade na sua operação frente aos demais métodos, além de apresentar elevada eficiência em muitos sistemas (RIVERA-UTRILLA,2013;FAUZIAH;DRAMAN;MOHD,2015). Dado o possível perigo de excesso de paracetamol em corpos hídricos, a ineficiência dos sistemas de tratamentos atuais e seus benefícios, este projeto busca uma possível solução alternativa para o problema em questão.

4 Objetivos

4.1 Objetivo geral

Estudar a remoção do paracetamol através de adsorção em carvão ativado comercial em coluna de leito fixo.

4.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o carvão ativado a ser empregado nos testes de adsorção;
- Produzir soluções sintéticas que representem efluentes com presença de paracetamol;
- Analisar a eficiência da remoção do paracetamol através de adsorção;

5 Revisão bibliográfica

5.1 Histórico

Vários produtos com potencial danoso não têm recebido a devida atenção como poluentes químicos e biológicos nos últimos anos. Este grupo de produtos inclui os de origem farmacêutica e ingredientes ativos em produtos de higiene pessoal, sendo continuamente introduzidos em ambientes aquáticos como misturas complexas através de várias vias, porém majoritariamente por esgotos não tratados e tratados.

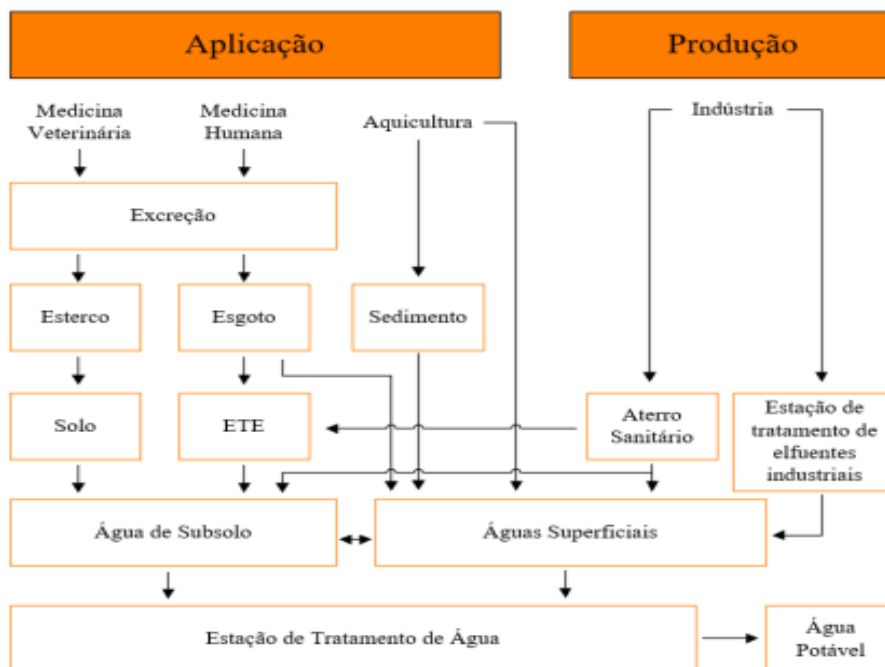
A presença de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto e em fontes de água potável demonstra o quão é fundamental uma metodologia que avalie os processos de tratamentos envolvidos relacionados à eficiência de remoção dessas substâncias (BILA, 2005). Estudos demonstram que esses micropoluentes e seus metabólitos estão presentes em ambientes aquáticos em diversas partes do mundo, como Alemanha, Áustria, Brasil, Canadá, Espanha, Holanda, Inglaterra, Itália, Japão, Suíça, Estados Unidos e Reino Unido (SILVA, 2012).

De acordo com (CHIARELO,2014), pesquisas recentes indicam que o nível de concentração de fármacos encontrados em ambientes aquáticos está relacionado com o padrão de consumo dos mesmos pela população, taxa de remoção nas Estação de Tratamento de Efluentes (ETEs), tipo de efluente que aporta nas ETE e sazonalidade. O paracetamol é um dos medicamentos mais consumidos no mundo, devido estar enquadrado entre os chamados Medicamentos Isentos de Prescrição (MIPs) indicados nos tratamentos de sintomas ou doenças de menor intensidade (FREITAS,2017).

A principal via de acesso dos fármacos no ambiente aquático, em geral, é por meio das estações de tratamento de efluentes (ETEs) ou através do depósito indevido de esgoto sanitário em rios. Quando o esgoto é transportado até uma ETE, alguns desses compostos podem ser degradados parcialmente ou permanecem inalterados ao longo do tempo resultando na contaminação do ambiente

(VICENTE, 2011). Na Figura 1 são abordadas as possíveis rotas para o destino final de fármacos quando introduzidas no meio ambiente.

Figura 1 - Rotas de destino final de fármacos no meio ambiente



Fonte: Adaptação de VICENTE, 2011.

O principal fator de contaminação ambiental por medicamentos é o descarte inadequado, seja por falta de uso ou perda de validade (ARAÚJO, 2016). Grande parte da População acaba fazendo o descarte de medicamentos de forma inadequada, por desconhecimento ou por falta de informações, levando assim a graves danos a natureza, que podem repercutir na saúde pública e ambiental. (GIL, 2005)

5.2 Contaminantes

Os disruptores endócrinos, desreguladores endócrinos ou ainda agentes hormonalmente ativos são compostos que podem ter origem natural ou sintética, e são capazes de afetar o equilíbrio hormonal de organismos superiores contribuindo para infertilidade, hermafroditismo e podendo ainda aumentar a taxa de câncer nos órgãos reprodutores (PÁDUA, 2009).

A USEPA, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, caracteriza os desreguladores endócrinos como “ agentes exógenos que mesmo presente em concentrações traços possuem a capacidade de interferir na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios

naturais, que são responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e comportamento dos organismos” (USEPA, 2010).

A principal forma de contaminação de águas superficiais por desreguladores endócrinos, como retratado na Figura 2, é o lançamento de efluentes domésticos tratados ou in natura.

Figura 2 - Ciclo dos fármacos



Fonte: ABRIL, 2016.

Pesquisas recentes apontam que o aumento da proporção da intersexualidade em peixes é causado pela quantidade de efluentes lançados em águas receptoras de efluentes em ETE de esgoto doméstico. Além das emissões pontuais de efluentes domésticos e industriais, há também as emissões difusas que são associadas a chuva e ao escoamento que ela resulta, chegando aos corpos de água e contribuindo para o aporte de desreguladores endócrinos (PÁDUA,2009).

5.2.1 Fármacos

Os fármacos são moléculas complexas conhecidas por terem diferentes propriedades biológicas e físico-químicas, além de serem essenciais para a preservação da saúde do homem na prevenção de doenças, no entanto, um consumo elevado associado ao descarte inadequado e aos tratamentos convencionais primários de águas e efluentes acarretam em prejuízos irreversíveis ao meio ambiente (HARO, 2017).

A aderência dos fármacos, mostrados na Figura 3, através de sua metabolização em um organismo inicia-se por diversas reações bioquímicas de hidrólise, epoxidação, hidroxilação, redução

e adição de grupos funcionais. Posteriormente, moléculas endógenas altamente polares ligam-se aos metabólitos formados nas reações anteriores ou aos próprios fármacos originais que não conseguiram ser metabolizados, tornando-os assim mais solúveis em água facilitando sua excreção (TAMBOSI, 2010).

Figura 3 - Fármacos



Fonte: ABRIL, 2016.

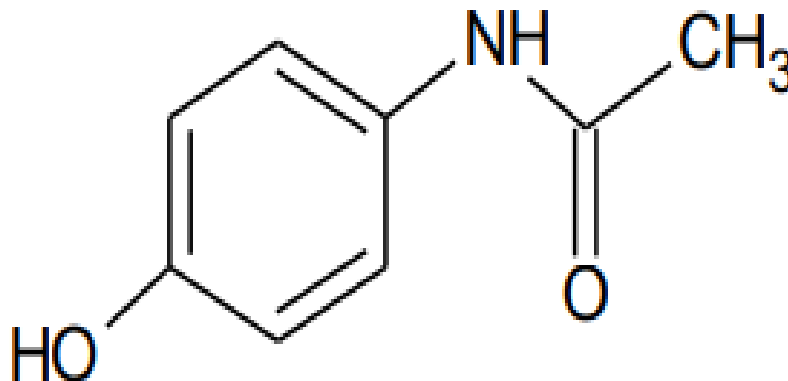
Diferentemente de outros micropoluentes, tais como pesticidas e poluentes industriais, cujas concentrações no meio ambiente tendem a diminuir devido a restrições dos órgãos regulamentadores, é esperado o aumento do consumo dos fármacos em decorrência dos seus efeitos benéficos à saúde, resultando assim no aumento de sua ocorrência no meio ambiente (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

5.2.2 Paracetamol

O acetaminofeno ou paracetamol, indicado em sua estrutura molecular na Figura 4, como é conhecido popularmente, é um fármaco com propriedades analgésicas e antipiréticas, mas sem propriedades anti-inflamatórias clinicamente significativas. A origem das palavras paracetamol e acetaminofeno estão vinculadas a nomenclatura utilizada na química orgânica: para-acetilaminofenol e N-acetil-paraaminofenol, respectivamente. Baseando-se no Guia para a Nomenclatura de Compostos Orgânicos, atribui-se para esse composto o nome sistemático de N-(4-hidroxifenil) acetamida (LIBERAL, 2008; PANICO; POWELL; RICHER, 1993). O paracetamol apresenta-se como um pó branco, inodoro e cristalino de baixa solubilidade em água fria, altamente solúvel em metanol, etanol, dimetilformamida, dicloreto e etileno, acetato de etila e acetona e insolúvel em

pentano e benzeno. Degrada-se facilmente em condições ácidas, possui estabilidade a luminosidade, umidade e temperatura. (Merk Index, 2018; CHIARELLO, 2014).

Figura 4 - Estrutura molecular do fármaco paracetamol



Fonte: BOWDEN et al., 2003.

Dentre os medicamentos mais consumidos no Brasil, destaca-se o paracetamol, principalmente em casos de automedicação uma vez que seu uso é permitido com ou sem prescrição médica. Após o seu consumo, cerca de 90% é excretada por humanos através da urina em um tempo médio de 24 horas. Este é um dos fatores preocupante da utilização do paracetamol. Segundo (COSTA,2011) a contaminação ambiental causada por resíduos de medicamentos é despercebida, porém perigosa, já que em concentrações consideradas irrisórias é possível observar alterações celulares.

O paracetamol é considerado um dos medicamentos de uso seguro por não apresentar reações adversas e efeitos colaterais imediatos, além de não ter interação com a grande maioria dos medicamentos, no entanto em casos de superdosagens (acima de 4g por dia) pode causar toxicidade hepática e falhas renais (HARO, 2017). Diminuição da empatia interpessoal, aumento da frustração e redução da capacidade de avaliação de erros bem como causar doenças no sangue e formação de tumores pelo corpo são consequências atribuídas ao alto consumo do paracetamol (LOPES; MATHEUS, 2012; RANDLES, 2016).

5.3 Legislação

Mesmo com o atual avanço nos estudos das remoções dos contaminantes emergentes, os fármacos ainda não possuem uma legislação que comporte esta série de novos componentes que são continuamente lançados no meio ambiente. Nesta abordagem, pode-se concluir que o lançamento

de componentes residuais derivados de fármacos em efluentes é um tema relevante para a saúde pública (CHIARELO, 2014).

Nos Estados Unidos, o órgão que regulamenta a presença de resíduos de fármacos em ambientes aquáticos é a Agência dos Estados Unidos para Administração de Alimentos e Drogas (USFDA). Já na Europa existem normas para riscos ambientais decorrentes do uso descontrolado de fármacos, estas normas decorrem sobre a recomendação de testes de ecotoxicidade crônica e aguda, reconhecendo que a maioria dos compostos ativos farmacêuticos podem apresentar efeitos crônicos mesmo em baixas concentrações (VICENTE,2011).

Segundo a Agência Europeia para Produtos Medicinais (EMEA), se a concentração do componente ativo presente no meio ambiente esteja abaixo de 0,01 µg. L-1 , este provavelmente não é considerado um risco ambiental, já para valores acima destes, devem ser feitas análises do efeito que o fármaco pode causar (CASTIGLIONI et al., 2004). No Brasil, diante da preocupação com o uso demasiado de medicamentos, o Ministério da Saúde criou o Comitê Nacional para o uso racional de Medicamentos, conforme a portaria nº 1555/07, que visa monitorar e melhorar a qualidade e a segurança na utilização de medicamentos. O Quadro 1 dispõe as ações pesquisadas e implementadas no País no que diz respeito aos fármacos no ambiente

Quadro 1 - Legislações que visam ao gerenciamento correto dos fármacos

Ação	Finalidades e Recomendações
Lei Estadual 13039	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 (PGRS) (BRASIL, 2004).
Portaria 1555/07	Criação do comitê Nacional para a Promoção do Uso Racional de Medicamentos (Ministério da Saúde, 2007)
Lei Federal 12305	Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010)
RDC nº17/2010	Estabelece as normas para as Boas Práticas de Fabricação de Medicamentos. (BRASIL, 2010)

Fonte: Adaptação de BORRELY et al.,2012

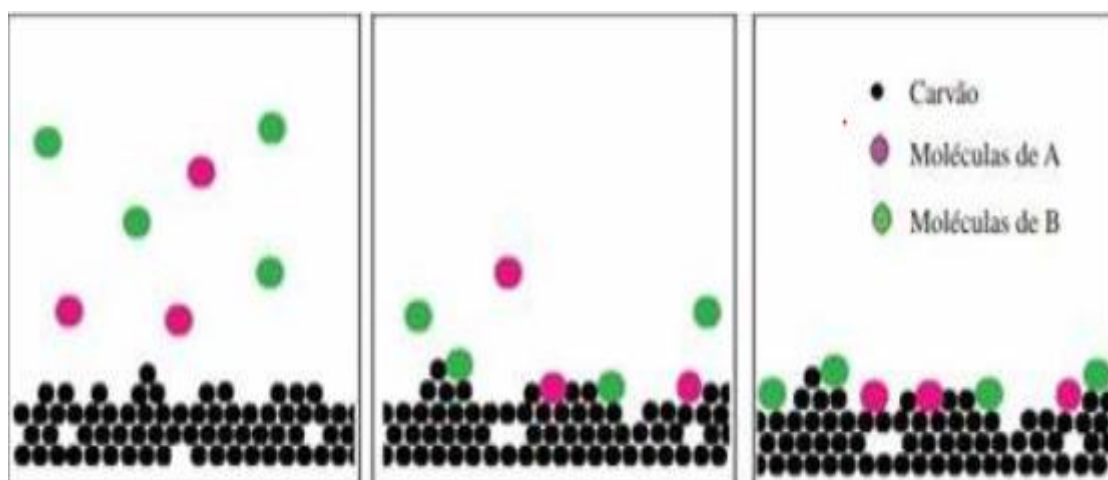
5.4 Adsorção

No Brasil, o tratamento convencional de água de abastecimento envolve etapas de clarificação (coagulação, floculação e decantação), filtração e desinfecção (LIMA, 2014). Esse sistema funciona

para atingir os padrões instituídos pela Portaria 2914 do Ministério da Saúde de 12 de dezembro de 2011 que “dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”. A aplicação do tratamento convencional não garante uma eficiência relevante na remoção de microcontaminantes emergentes. Com isso, torna-se necessária a aplicação de técnicas complementares avançadas para o tratamento da água, sendo sugerido, em alguns estudos, o uso da adsorção utilizando o carvão ativado para remoção de fármacos (TAMBOSI, 2008).

A adsorção é um processo físico que ocorre através da transferência de moléculas de um gás ou líquido para uma superfície sólida, representado na Figura 5, que fica retida devido às interações com os constituintes do sólido (FOUST et al., 2012). Dá-se o nome de adsorvato às substâncias que se aderem ao sólido; ao material sólido denomina-se adsorvente, e, ao meio onde estão inseridos o adsorvato e o adsorvente, solução.

Figura 5 – Mecânica da adsorção



Fonte: Química Nova Escola

As interações entre o adsorvato e adsorvente podem ocorrer de forma física (fisissorção) ou química (quimissorção) (SOUSA, 2015). A fisissorção ocorre pela retenção do adsorvato na superfície do adsorvente através de interações relativamente fracas do tipo forças de Van der Waalls, quando as forças intermoleculares de atração das moléculas do adsorvato e adsorvente são maiores que as forças do próprio adsorvato. As ligações químicas do adsorvato não sofrem alterações, fazendo com que o processo seja reversível através da dessorção (NASCIMENTO et al., 2014). A quimissorção ocorre através do compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvente e da superfície do adsorvato, resultando numa ligação química forte e fazendo com que o processo seja irreversível (NASCIMENTO et al., 2014). No Quadro 2 são listadas as principais diferenças entre a adsorção por fisissorção e por quimissorção

Quadro 2 – Principais Diferenças Entre a Fisissorção e a Quimissorção

Fisissorção	Quimissorção
Forças de Van der Waals	Forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Pode haver transferência de elétrons
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Há formação apenas de monocamadas
Lenta ou rápida	Lenta
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: Adaptação de TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES (2001)

O processo de adsorção pode ser influenciado pela área superficial, as propriedades do adsorvente (tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material) e do adsorvato (polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade), a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (NASCIMENTO et al., 2014).

5.5 Carvão ativado

O carvão ativado, representado na Figura 6, apresenta uma configuração de micro cristais desordenados em sua forma estrutural, com grande área superficial e poros altamente desenvolvidos, propiciando fortes características adsorventes, tanto em fase líquida como em fase gasosa (BANDOSZ, 2006).

A maioria das aplicações utilizando materiais carbonáceos aproveitam a sua capacidade de interagir com átomos específicos, íons e moléculas, através de seus grupos químicos superficiais. As propriedades ácidas e básicas da superfície do carvão ativado fazem deste material um adsorvente efetivo na remoção de poluentes, bem como para produção de catalisadores ou suportes de catalisadores para uma série de reações (GORGULHO, 2008). O termo adsorção foi citado pela primeira vez em 1881 por Kayser. Neste mesmo ano, R. von Ostrejko, considerado o pai ou inventor do carvão ativado, patenteou dois métodos diferentes para sua produção, a ativação física e ativação química (BANDOSZ, 2006). Uma vez ativado, o carvão apresenta uma rede de canais com diversos

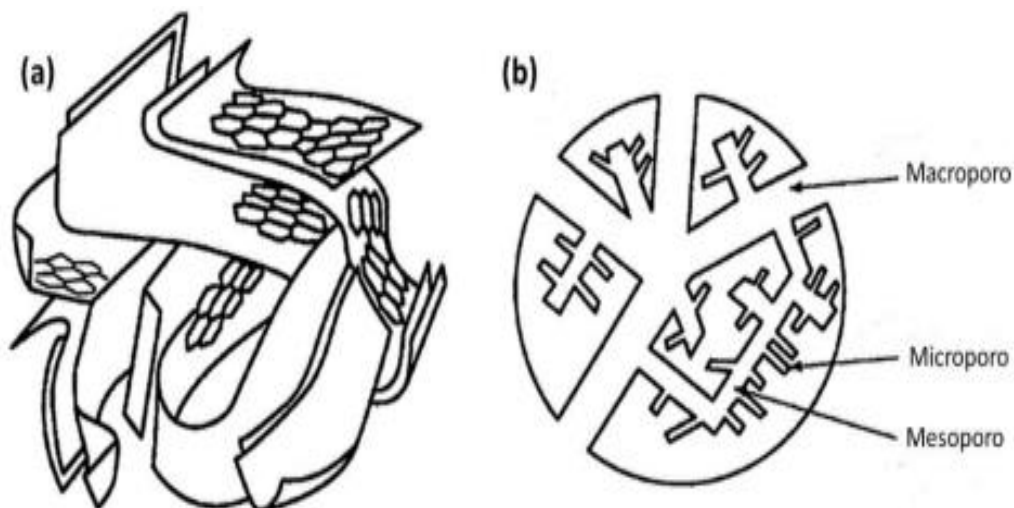
tamanhos, que dão origem aos poros do carvão ativado. No processo de ativação, materiais carbonáceos sofrem oxidação parcial nas paredes dos canais, assim, desenvolvendo sua grande área superficial. Porém, para ser considerado um carvão ativado, sua área superficial e porosidade devem ser proeminentes com relação ao seu material precursor (GONÇALVES, 2008). A Figura 7 apresenta a representação esquemática de um carvão ativado

Figura 6 – Carvão ativado



Fonte: PEREIRA, 2010

Figura 7 – Representação do carvão ativado em três dimensões (a) e duas dimensões (b).



Fonte: Adaptado de RODRIGUEZ-REINOSO, 1998

Outros fatores a serem considerados são o custo e a disponibilidade do material precursor. Há uma grande variedade de materiais que podem ser utilizados para a produção de carvão ativado de qualidade. Alguns exemplos são: casca de coco, carvão mineral, madeira, casca de arroz, caroço

de azeitona, resíduos de café (CASTRO, 2009), caroço de frutas, matéria vegetal fossilizado (DERBYSHIRE, 1991), resíduos de politereftalato de etileno (PET) (BRATEK, 2013), entre outros. Os resíduos de PET causam uma grande preocupação ambiental devido a sua baixa biodegradabilidade e sua utilização na produção de carvão ativado pode ser vantajosa devido ao baixo custo do precursor, favorecendo a produção de um produto com maior valor agregado (DOMINGO-GARCIA, 2010).

A produção de carvão ativado envolve basicamente duas etapas: pirólise ou carbonização e ativação. A pirólise é uma degradação térmica que ocorre na ausência de oxigênio, favorecendo assim, a mudança química pela aplicação do calor. Durante a pirólise são produzidos gases e líquidos ricos em hidrogênio e um sólido rico em carbono (CENCIG, 1990). Nessa etapa, o carvão é uma massa de carbono fixo com uma estrutura porosa rudimentar (CASTRO, 2009). A ativação consiste em submeter o material a reações de oxidação, utilizando agentes oxidantes para o desenvolvimento de uma área superficial elevada. Assim, considera-se a ativação como uma etapa fundamental no desenvolvimento da porosidade, área e superfície química desejada (GONÇALVES, 2008). Os processos de ativação podem ser realizados por meio da ativação física, ativação química ou pela combinação de ambas.

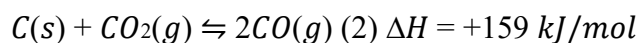
A produção de carvão ativado por ativação física é geralmente dividida em duas etapas termicamente dependentes: carbonização ou pirólise seguida pela ativação. Contudo, alguns tratamentos adicionais são muitas vezes utilizados, como por exemplo, moagem e trituração da matéria-prima com granulometria irregular e lavagem com água ou ácido, para remover impurezas vindas com a matéria-prima e remoção de material mineral (BANDOSZ, 2006).

A pirólise do material carbonáceo é realizada a temperaturas de, pelo menos 500°C sob atmosfera de um gás inerte, assim, liberando compostos voláteis como CO, CO₂, CH₄, H₂, entre outras moléculas de baixa massa molar (BANDOSZ, 2006). Nesta etapa, forma-se um carvão que contém muitos poros estreitos e parcialmente fechados, que são praticamente inativos e com pequena área superficial (PRADO, 2010).

Na segunda etapa do processo, o material previamente pirolisado passa pela ativação a altas temperaturas, que pode variar de 800 a 1000°C, na presença de um gás oxidante, como vapor d'água, CO₂, ou uma mistura de ambos. Nessa etapa ocorre a formação da maioria dos poros do carvão ativado, como apresentado nas Equações 1 e 2 (BANDOSZ, 2006). A Equação 1 apresenta a reação reversível que ocorre durante a ativação de carvão com vapor de água:



A Equação 2 apresenta a reação reversível que ocorre na ativação de carvão com CO₂:



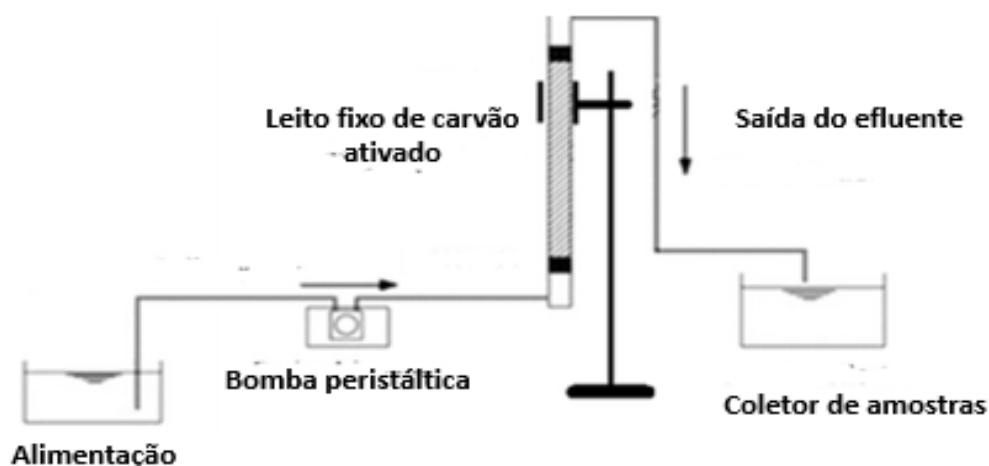
O processo de fabricação de carvão ativado por ativação química envolve as etapas de pirólise e ativação simultaneamente, ou seja, os poros são formados e ativados durante o tratamento térmico, expostos a uma atmosfera de gás inerte, na presença de agentes ativantes desidratantes, como cloreto de zinco ($ZnCl_2$), ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de potássio (KOH), entre outros (BANDOSZ, 2006).

O material precursor deve ser previamente impregnado com uma solução contendo o agente ativante e, em seguida, ativado a temperaturas geralmente mais amenas quando comparadas a ativação física, que podem variar de 350 a 900°C (CASTRO, 2009). Para a desobstrução dos poros, o ativante químico e seus produtos de decomposição são removidos por meio de lavagem com água ou solução ácido/básica, expondo a estrutura porosa do carvão ativado. Uma grande vantagem da ativação química, quando comparada a ativação física, é o baixo custo energético, já que as temperaturas de ativação podem ser mais brandas, em torno de 500°C (GONÇALVES, 2008). Porém, existe um custo adicional dos agentes ativantes e do descarte adequado dos resíduos gerados.

5.5.1 Carvão ativado em coluna fixa

As CALF-CAG (Colunas de Adsorção em Leito Fixo – Carvão Ativado Granular) apresentaram resultados satisfatórios na remoção de micropoluentes, como agrotóxicos (ALVES et al., 2018), e antibióticos, como ciprofloxacina (DARWEESH; AHMED, 2017), assim como demais micropoluentes orgânicos (FREIHARDT; JEKEL; RUHL, 2017). Estas colunas, representadas na Figura 10, têm sido empregadas em sistemas de tratamento de água pelo fato de possuir alta eficiência de remoção de micropoluentes.

Figura 8 – Representação de coluna em leito fixo



Fonte: Yunchuan Long (2015)

Dentre as grandes vantagens das tecnologias quando utilizado o CAG, pode-se citar que estão relacionadas à baixa formação de subprodutos e a reduzida taxa de uso de CAG por volume de água tratada (RUHL *et al.*, 2014; ALVES *et al.*, 2018). Como principais desvantagens destaca-se a necessidade de estudos específicos no local de implantação desta tecnologia, especialmente para se identificar a capacidade de remoção de compostos de interesse

. Segundo os mesmos autores, a utilização de CALF-CAG na remoção de agrotóxicos de águas de abastecimento apresenta boa eficiência e a sua aplicação é considerada relevante, uma vez que estes compostos são frequentemente utilizados na agricultura brasileira e, o excesso ou mal-uso destes compostos acarreta na contaminação das utilizadas para o abastecimento público. No entanto, as características dos poluentes que se deseja remover da água não são as únicas a serem consideradas.

Também devem ser avaliadas as características do adsorvente e os compostos presentes na água, antes do tratamento por meio da CALF-CAG. Observar as alterações nos parâmetros temperatura, potencial hidrogeniônico (pH), oxigênio dissolvido (OD), condutividade elétrica e a carga de matéria orgânica natural (MON) durante o processo de tratamento são necessários, pois a medida que variam podem interferir na remoção de substâncias específicas. Este acompanhamento é preciso para relacioná-lo ao comportamento da remoção dos micropoluentes de interesse pelo CAG (ALVES *et al.*, 2018; CHANG; LIN; CHEN, 2011).

De acordo com os estudos de Darweesh e Ahmed (2017), altas taxas de fluxo volumétrico e a concentração, além de reduzida altura do leito fixo de CAG aceleram o deslocamento dos adsorvatos, com menor probabilidade de remoção destes. Portanto, aumentar a quantidade de CAG dispondo-o de forma vertical, diminuir o diâmetro e acrescer a altura do leito fixo de CAG, permite um maior tempo de contato e disponibilidade de sítios para à adsorção. O tempo de contato de leito vazio na CALF-CAG, além da qualidade da água bruta taxa de fluxo também são considerados parâmetros importantes.

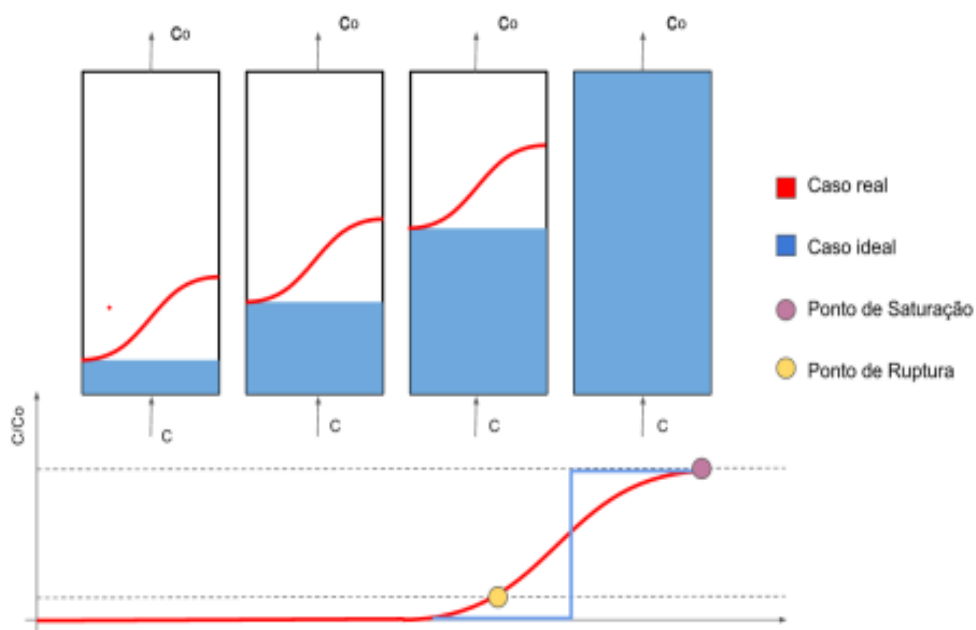
Cada micropolvente possui diferentes comportamentos no leito fixo de CAG e, conseqüentemente, podem ser adsorvidos pelo leito ou arrastados ligeiramente para o fundo da coluna de tratamento (KENNEDY *et al.*, 2015; ALVES *et al.* 2018). De acordo com Freihardt, Jekel e Ruhl (2017), existem diversos estudos aplicando leito fixo de CAG para melhorar a qualidade da água, os quais têm se mostrado eficientes para a remoção de partículas e/ou micropoluentes que não seriam retidos com alta eficiência em sistema convencional de potabilização de água. No entanto, os testes realizados geralmente são em escala laboratorial, ou seja, em escala reduzida, podendo não representar a autentica situação das escalas reais expostas ao meio ambiente com suas variações climáticas.

5.5.2 Curva de ruptura e curva de saturação

A análise da dinâmica do processo é feita com base no desenvolvimento, bem como na análise da chamada curva de ruptura, apresentada na Figura 2.3, a fim de avaliar tempo de contato e uso do leito (GARCÍA-MATEOS et al., 2015). Esta curva é obtida através do monitoramento da concentração do composto na saída da coluna empacotada, sendo dependente das condições de operação, da geometria e do comportamento de equilíbrio do sistema (BORBA, 2006)

Ao início do contato, a primeira camada de adsorvente é responsável por praticamente toda a transferência de massa, fazendo com que a concentração do soluto no fluido diminua, sendo próxima a zero durante o resto da coluna. Conforme o fluido atravessa o leito, esta camada começa a saturar e, conseqüentemente, a maioria da transferência de massa passa a ocorrer em uma camada seguinte. Assim, a concentração do soluto no fluido é uma função do tempo e da posição na coluna. Esta pequena faixa na qual ocorre, majoritariamente, a adsorção, é denominada Zona de Transferência de Massa (ZTM) (GEANKOPLIS, 1993) e é ilustrada na Figura 9 pela faixa vermelha denotada como “Caso real”.

Figura 9 – Dinâmica em uma coluna de adsorção de leito fixo



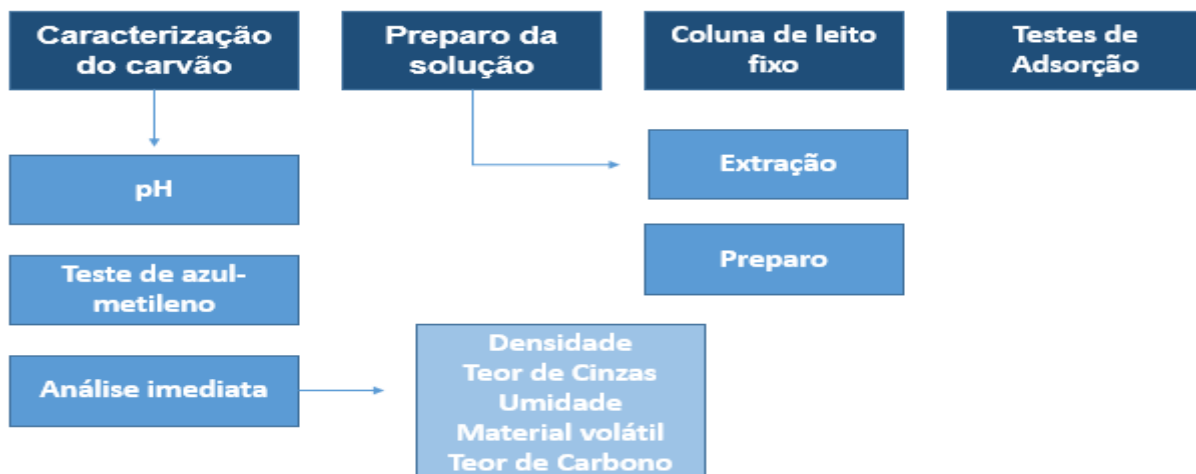
Fonte: adaptado de RHEINHEIMER(2016)

6 Metodologia

6.1 Planejamento Experimental

Na Figura 10 estão esquematizados os procedimentos metodológicos adotados nesta pesquisa

Figura 10 – Esquema metodológico



Fonte: AUTOR, (2020).

6.2 Caracterização do Carvão Ativado

6.2.1 Análise Imediata

As análises imediatas do carvão ativado foram realizadas no LARSEN – IFTO Campus Palmas.

6.2.1.1 Densidade aparente

Uma proveta de 100mL foi inserida a uma balança analítica, e após tarada a ela foi adicionado o carvão, assim se obtendo as massas(g) nas sucessivas adições nos respectivos volumes de 10mL, 20mL, 30mL, 40mL e 50mL. Foi determinada a densidade e média, partindo do princípio de que a densidade é a relação de massa e o volume da amostra. A Figura 11 demonstra a pesagem do carvão.

Figura 11 – Medição da massa do carvão



Fonte: AUTOR

6.2.1.2 Teor de Cinzas

De acordo com o método sugerido por (SANCHEZ *et al.*,2009). Uma massa de aproximadamente 1g de carvão foi adicionada a um recipiente de porcelana com peso constante pré-determinado. A amostra foi aquecida em mufla, a uma temperatura de 915 °C durante 30 minutos. Na sequência o cadinho foi colocado em um dessecador por 1 hora e pesado. O teor de cinzas foi determinado de acordo com a equação (1) e está representado pela Figura 12:

$$\%Cinzas = \left(\frac{x-y}{z}\right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 1})$$

X= peso do cadinho + amostra, g

Y= peso do cadinho + amostra após o aquecimento, g

Z= peso da amostra, g

Figura 12 – Procedimentos para determinação do teor de cinzas



Fonte: AUTOR

6.2.1.3 Umidade

De acordo com a norma ASTM D 3173-85, a umidade do carvão foi determinada adicionando cerca de 1g de carvão a um recipiente de porcelana com peso constante pré-determinado. Em seguida a amostra foi aquecida em uma estufa à temperatura de 110 °C por um período de 1 hora. Posteriormente o recipiente foi colocado em um dessecador por 10 minutos e pesado. Este procedimento foi realizado três vezes para comparação. O teor de umidade foi determinado segundo a equação (2), descrita a seguir.

$$\%Umidade = \left(\frac{x-y}{x}\right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 2})$$

X= peso do cadinho + amostra, g

Y= peso do cadinho + amostra após o aquecimento, g

Z= peso da amostra, g

6.2.1.4 Material volátil

De acordo com (SÁNCHEZ,2009), a determinação do teor de material volátil do carvão foi realizada adicionando aproximadamente 1g de amostra em um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. Em seguida a amostra foi aquecida em uma mufla à temperatura de 900° C, na ausência de oxigênio durante 20 minutos. O teor de material volátil foi determinado pela equação (3), descrita a seguir.

$$\% \text{ Material Volátil} = \left[\frac{(P+P0)-P3}{(P0)} \right] \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

P= peso do cadinho vazio

P0= peso da amostra inicial

P3= peso do cadinho + amostra final

6.2.1.5 Teor de Carbono fixo

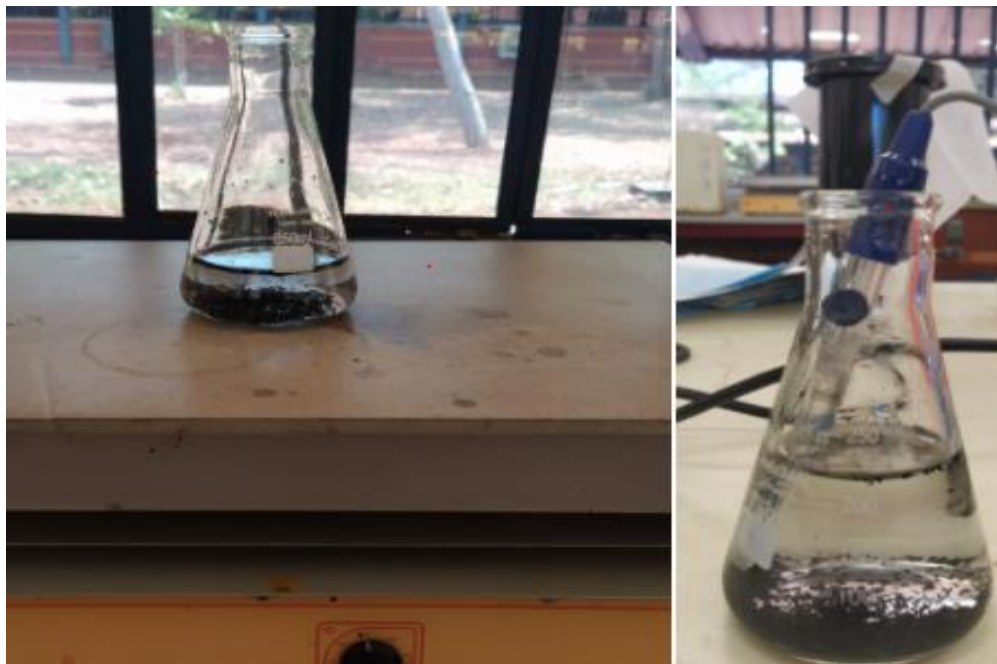
O teor de carbono fixo foi definido por diferença, por meio da equação (4), descrita abaixo.

$$\text{Carbono Fixo} = 100 - (\%Umidade + \%Cinzas + \%Material Volátil) \quad (\text{Equação 4})$$

6.2.2 pH

O pH do carvão foi determinado conforme a norma JIS K1474. O procedimento consiste em adicionar a um erlenmeyer de 200 mL, 1 g de carvão e 100 mL de água deionizada. A mistura foi aquecida e deixada em ebulição por 5 minutos, depois disso foi resfriada em temperatura ambiente. Na mistura já resfriada adicionou-se 100mL de água deionizada e em seguida foi medido o pH da solução com um pH-metro. Esta análise foi realizada no LARSEN – IFTO Campus Palmas e está demonstrada na Figura 13.

Figura 13 – Procedimentos para ensaio de determinação de pH



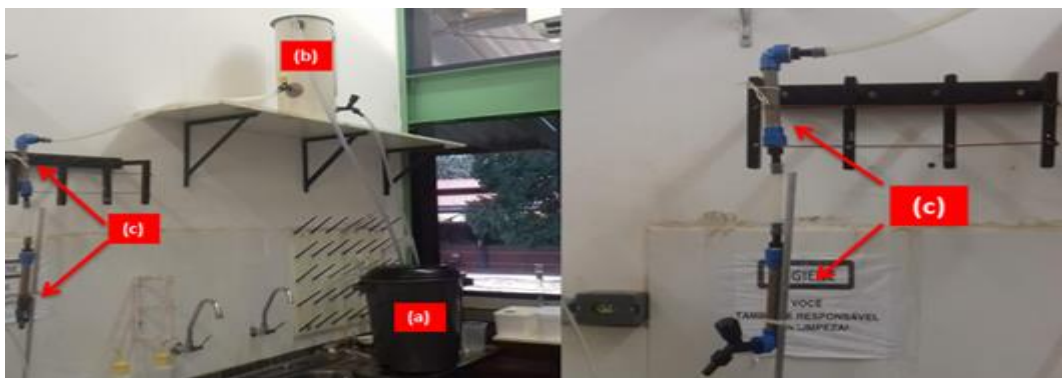
Fonte: AUTOR

6.2.3 Teste de adsorção de azul-metileno

O teste foi feito em filtro descendente contendo como meio filtrante o carvão comercial

O experimento de fluxo contínuo foi realizado utilizando a solução do corante com concentração de 2,67mg/L e com pH natural da solução. De acordo com Figura 14, foi empregado um sistema de filtração constituído das seguintes partes: (a) reservatório inferior de 50 litros, (b) reservatório superior de 20 litros com sistema de drenos e (c) filtro de carvão e areia, já existentes no LARSEN – IFTO.

Figura 14 - Sistema de filtração de corante em carvão



Fonte: RODRIGUES, 2019

No reservatório inferior há instalada uma bomba submersa para o recalque do corante ao reservatório superior. No reservatório superior há instalado um sistema de drenos com o objetivo de manter o volume do líquido constante e evitar elevadas variações de vazão do líquido durante a etapa de filtração. Nesse reservatório existem três tubulações para transporte de líquidos: alimentação do reservatório inferior, dreno para o reservatório inferior e alimentação do filtro. A alimentação do filtro foi feita por gravidade. As dimensões dos filtros são: altura total da tubulação 8 cm, altura do carvão na tubulação 4 cm, diâmetro da tubulação 1,6 cm. Durante a montagem do sistema foram utilizados 2,7 gramas de massa do carvão. A alimentação realizada por gravidade foi mantida a uma vazão média de 8,73 mL/min.

A adsorção da solução do corante foi medida em espectrofotômetro de duplo feixe (PERKIN ELMER, LAMBDA 750) em 660 nm, com o auxílio de uma curva de calibração que s construída pela análise de soluções de concentrações iguais a: 1, 2, 4, 8 e 10 mg/L partindo-se da solução inicial de azul de metileno.

6.3 Preparo do paracetamol utilizado

Foi utilizado paracetamol moído e em sua forma pura para obtenção de melhores resultados.

6.3.1 Preparo do efluente sintético

O paracetamol foi colocado em um recipiente fechado e colocado no dessecador para evitar umidade. O efluente sintético foi preparado da seguinte maneira: Em um recipiente de 2L, foram transferidos 200mg do paracetamol, previamente medidos em balança analítica. Em seguida, aferiu-se o menisco com água destilada e homogeneizou-se, resultando em uma solução primária de 100mg/L ..

6.4 Coluna de leito fixo de carvão ativado

As colunas foram feitas com pvc com dimensões de 8x1,6cm. A altura dos leitos foi x=8 cm. O peso do adsorvente foi m=2,7g.

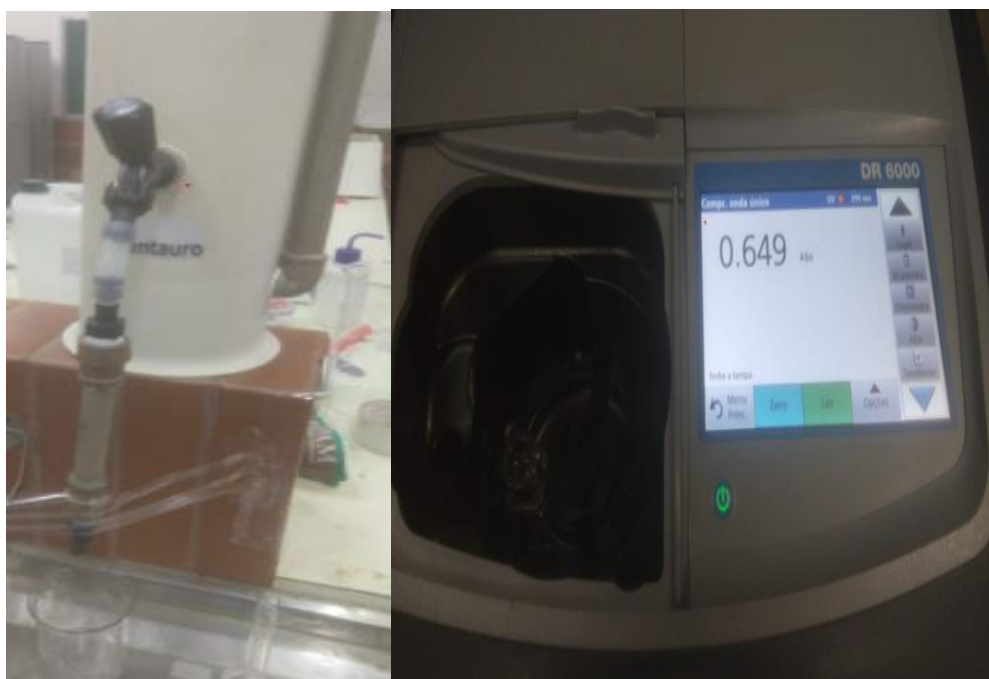
6.5 Testes de Adsorção

O procedimento experimental realizado para avaliar quantitativamente a adsorção de paracetamol nos carvões ativados, foi feita com o pH natural da solução. Inicialmente construiu-se

uma curva analítica com diluições da solução padrão de paracetamol, utilizando as concentrações de: 1; 2; 10; 20; 50; 100 mg. L⁻¹. As leituras foram realizadas em um espectrofotômetro utilizando um comprimento de onda de 295 nm.

Este mesmo equipamento foi utilizado na determinação das concentrações das amostras após o tratamento. Para os experimentos de adsorção do paracetamol presente no efluente sintético foi utilizado uma solução na concentração de 100 mg. L⁻¹. O tempo de realização dos ensaios foi de 7 horas e 40 minutos. A Figura 15 demonstra o aparato utilizado para o ensaio e o espectrofotômetro usado.

Figura 15 – Filtro e espectrofotômetro utilizados no ensaio de adsorção



Fonte: AUTOR

7 Resultados

7.1 Caracterização do carvão ativado

Estão apresentados a seguir os resultados de caracterização do carvão ativado, incluindo todos os ensaios referentes à análise imediata, pH e teste de azul metileno.

7.1.1 Análise imediata

Os teores de umidade, de cinzas, de carbono fixo e de material volátil estão apresentados na Tabela 1 comparados com outros carvões também oriundos do coco babaçu.

Tabela 1 – Resultado das caracterizações da análise imediata

Variáveis	Autor	Sousa(2018)	Reis2015)
Umidade (%)	14,21	0,34	6,18
Teor de Cinzas (%)	7,58	30,93	3,61
Material Volátil (%)	24,79	17,83	10,82
Teor de Carbono Fixo (%)	53,41	50,9	85,56

Fonte: Autor

O carvão desta pesquisa apresentou uma taxa de umidade de 14,21%, que é superior a outros autores quando comparado. Ela representa a quantidade de água perdida quando o material é submetido a altas temperaturas, sendo condicionada ao material que deu origem ao carvão, podendo variar bastante dependendo da biomassa escolhida. Deve-se ter atenção ao teor de umidade, pois (FURTADO, 2012) verificou que há uma correlação negativa entre o teor de umidade e o poder calorífico. Quanto menor o teor de umidade, maior será o poder calorífico. Isto influencia no aumento do tempo de ignição e de carbonização necessários para a produção de carvão (BRAND, 2013; FURTADO, 2012).

As cinzas correspondem a 7,58%, bem abaixo do valor encontrado por (SOUSA, 2018) e maior que o valor encontrado por (REIS, 2015), o que indica uma boa qualidade para o carvão, segundo (ROSA, 2016).

A quantidade de material volátil foi de 24,79%, índice que diz respeito a quantidade de material do carvão que volatiliza ao ser exposto a temperaturas até 850°C. Mesmo tendo sido maior que os valores encontrados nas pesquisas de (REIS, 2015) e (SOUSA, 2018), ainda encontra-se na faixa em que é considerado de boa qualidade, já que a FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) recomenda teor de voláteis abaixo de 30% para que o carvão apresente qualidade.

O carbono fixo de 53,41% se mostrou bem aquém aos encontrados por (REIS, 2015) e condizente com os encontrados por (SOUSA, 2018). Segundo (PROTÁSIO, 2013), quanto maior o teor de carbono fixo, mais lento será o consumo de biomassa. Normalmente, o teor de carbono fixo é diretamente proporcional ao teor de materiais voláteis, sendo influenciado diretamente pela temperatura (OLIVEIRA, 2010).

O valor da densidade aparente do carvão foi de 0,336 g/mL, tendo sido determinado a partir da média dos valores que constam na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados do ensaio de densidade aparente

Volume(mL)	Massa(g)	Densidade(g/mL)
10	3,652	0,3652
20	6,15	0,3075
30	10,536	0,3512
40	13,407	0,3352
50	16,04	0,3208
Densidade média		0,336

Fonte: Autor

O valor da densidade é próximo ao encontrado por Reis (2015) que encontrou um valor de 0,47 g/mL e quase a metade do valor encontrado por Sousa (2018) que atingiu uma densidade de 0,656 g/mL. Tal fator está relacionado a maneira em que foi feito o processamento da biomassa, podendo ter deixado o carvão compacto durante seu processo de fabricação (REIS, 2015)

7.1.2 pH

Sendo um fator de grande importância na dinâmica da adsorção, o pH nos possibilita analisar as interações eletrostáticas da amostra. O pH encontrado foi de 8,24 o que indica que o carvão é básico. Rheinheimer (2016) verificou que analisando a influência do pH, no processo de adsorção verifica-se que, para os carvões o aumento do pH prejudica a eficiência de remoção dos carvões para o paracetamol. Este resultado parece estar diretamente relacionado com a especiação da molécula de paracetamol, pois, com o pH igual a 10 molécula está presente em solução exclusivamente na forma desprotonada, enquanto com o pH igual 3 a forma maioritária da molécula é a protonada.

7.1.3 Teste de adsorção de azul de metileno em coluna de leito fixo

Para ser capaz de relacionar a concentração de azul metileno com a absorvância medida pelo espectrofotômetro, foi construída uma curva de calibração relacionando essas duas variáveis, representadas a seguir pela Tabela 3, culminando no gráfico representado na Figura 16.

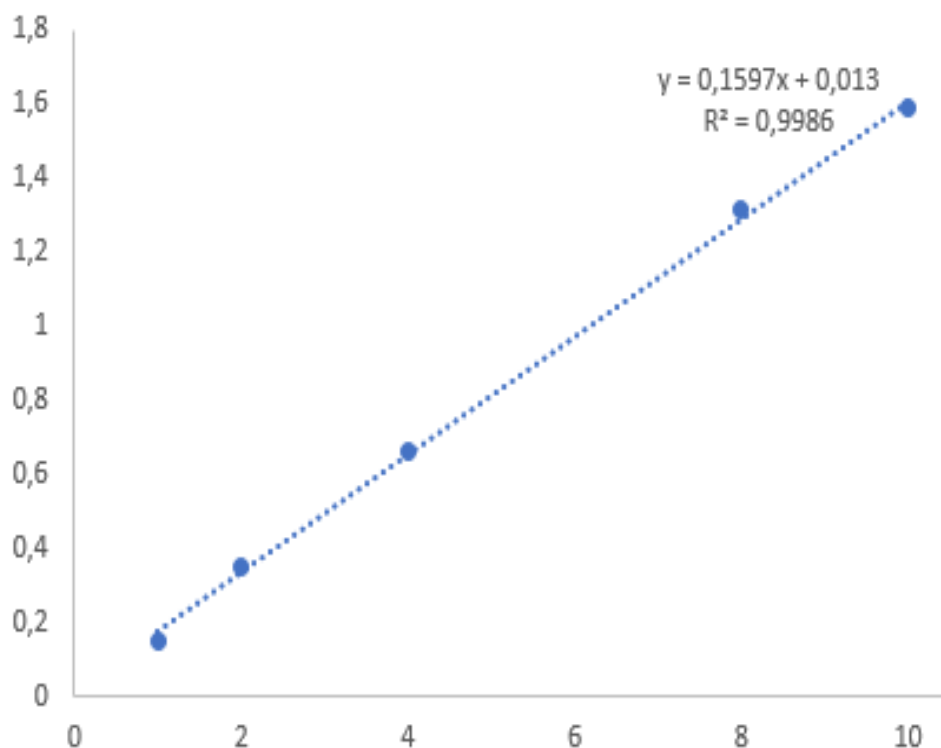
Experimentos de adsorção foram realizados em um filtro de carvão (descrito na metodologia) em concentrações de 2,67mg/L em leito fixo de 8 cm de altura, tubulação com diâmetro de 1,6 cm, vazão média de 8,73 mL/min e 2,7 gramas de massa de carvão.

Tabela 3 – Dados utilizados na curva de calibração do azul de metileno

Concentração (mg/L)	Absorbância (-)
1	0,149
2	0,348
4	0,658
8	1,317
10	1,586

Fonte: Autor

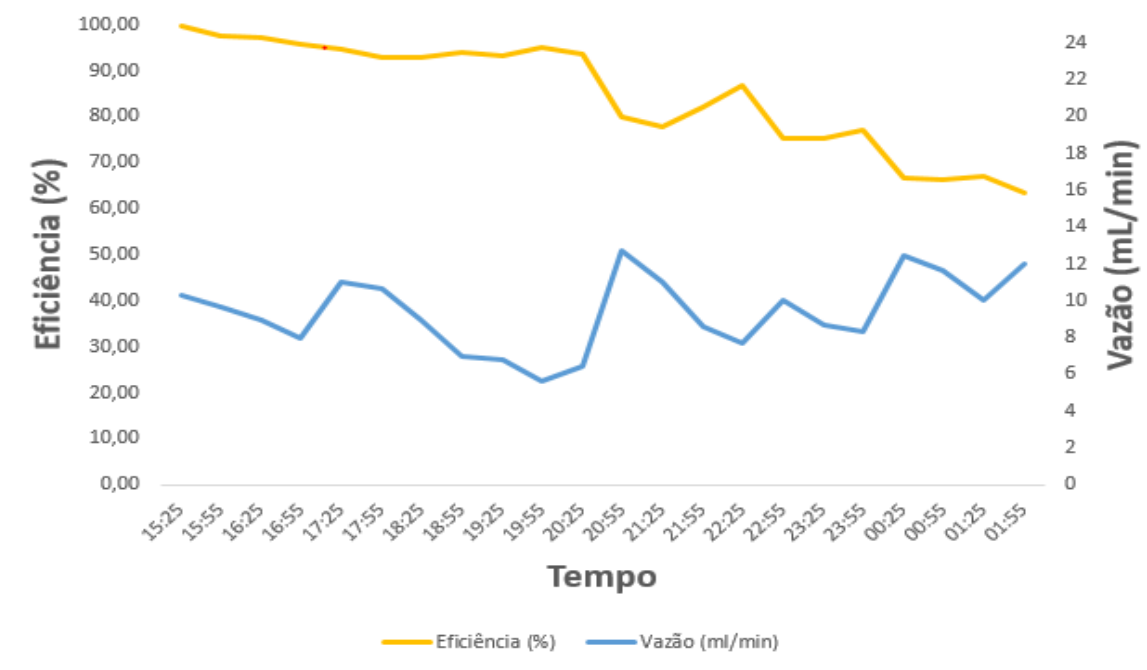
Figura 16 – Curva de calibração do azul de metileno



Fonte: Autor

O tempo total do ensaio, como indicado na Figura 17, foi de 10 horas e 30 minutos, com o filtro atingido uma saturação máxima de 36,59%. Levou aproximadamente 2 horas para chegar ao ponto de ruptura. Percebe-se que a eficiência com que o carvão é removido é inversamente proporcional a vazão, sendo vazões altas causadoras de eficiências mais baixas. A relação de eficiência no tratamento baseado na quantidade de carvão foi de 5,58mg de azul de metileno para cada 1g de carvão.

Figura 17 – Gráfico comparativo entre eficiência e vazão



Fonte: Autor

7.2 Remoção de paracetamol em coluna de leito fixo

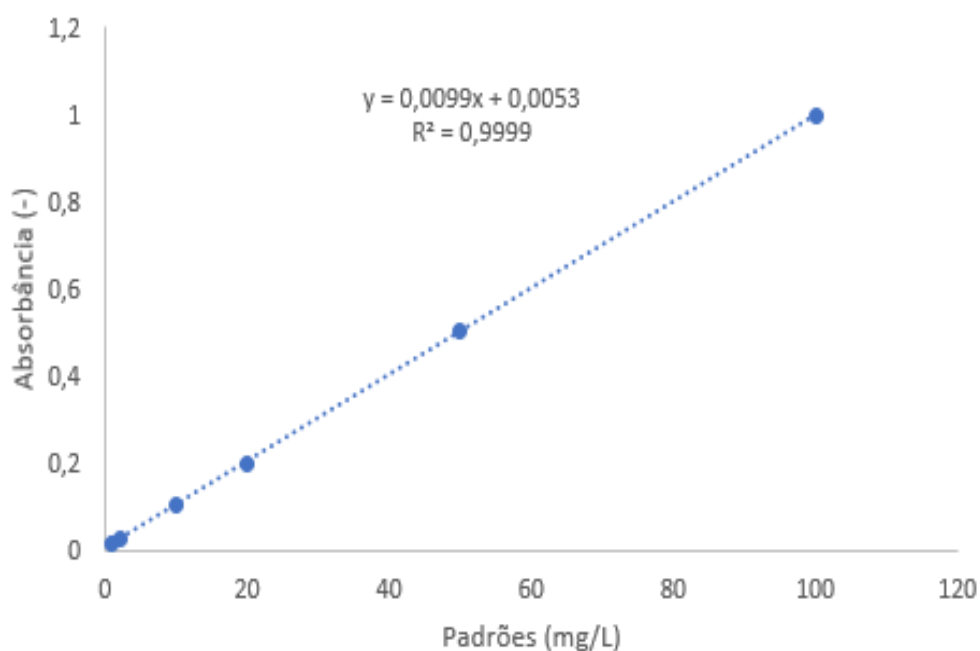
Para analisar a concentração de paracetamol após a passagem pelo filtro foi utilizado o espectrofotômetro com um comprimento de onda de 295nm. Foi construída uma curva de calibração para relacionar a taxa de absorvância a uma concentração específica. Adotando concentrações de 1,2,10,20,50 e 100 mg/L de paracetamol, representados na Tabela 4, foi construída a curva representada pela Figura 18:

Tabela 4 -Dados utilizados na curva de calibração do paracetamol

Padrão (mg/L)	Absorbância (-)
1	0,016
2	0,028
10	0,106
20	0,198
50	0,501
100	0,999

Fonte: Autor

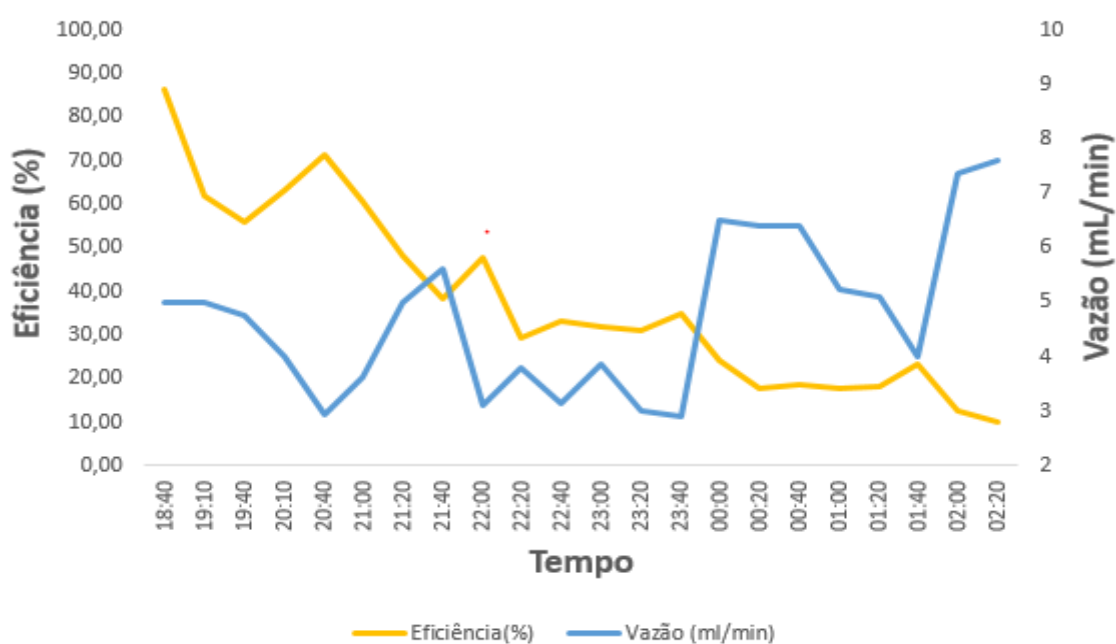
Figura 18 – Curva de calibração do paracetamol



Fonte: Autor

Os experimentos de adsorção foram realizados em um filtro de carvão (descrito na metodologia) em concentrações de 100 mg/L em leito fixo de 8 cm de altura, tubulação com diâmetro de 1,6 cm, vazão média de 4,46 mL/min e 2,7 gramas de massa de carvão. Os resultados podem ser observados na Figura 19.

Figura 19 – Gráfico relacionando vazão e eficiência



Fonte: Autor

Nos resultados obteve-se um tempo de ruptura inferior a 30 minutos e tempo total para a saturação foi de 5 horas e 40 minutos. Pode-se verificar também que a vazão nesse caso também se mostrou inversamente proporcional a eficiência de remoção do paracetamol. Obteve-se um coeficiente de relação de quantidade de massa de paracetamol tratado e quantidade de carvão utilizado de 32,54 mg/g, ou seja, com cada grama de carvão, tratou-se com sucesso 32,54 miligramas de paracetamol.

Se comparados a outros autores, os resultados, como demonstrado na Tabela 5, foram distintos do esperado, porém há muito a se debater sobre a influência de cada variável na mecânica de adsorção.

Tabela 5 – Comparação entre eficiência de remoção de paracetamol

Variável	Autor	Rheinheimer (2016)	Haro (2017)
<i>Eficiência na remoção de paracetamol por grama de carvão</i>	32,54 mg/g	1,7mg/g (batelada) 21mg/g (coluna fixa)	150mg/g (coluna fixa)

Fonte: Autor

7.2.1 Influência do pH

Como abordado anteriormente, concluiu-se que até certo ponto o pH tende a facilitar a adsorção a medida em que o ambiente fica mais ácido, o que se mostra coerente quando comparados os resultados obtidos nesta pesquisa aos de outros autores. O pH do carvão de Rheinheimer (2016) foi de 8,5 enquanto o de Haro (2017) foi de 4,5, o que influenciou a maior adsorção dado ao seu teor mais ácido.

7.2.2 Influência da vazão

Como abordado anteriormente, concluiu-se que quanto maior a vazão, menos eficiente será a remoção de paracetamol. Em sua pesquisa, Rheinheimer (2016) observou que o aumento da vazão faz com que o fluido tenha menor tempo de residência na coluna, e conseqüentemente o soluto disponha de menor tempo de contato com a superfície, o que dificulta o alcance do equilíbrio. Isso faz com que a ruptura seja atingida mais rapidamente em vazões maiores, pois ainda que a adsorção não tenha sido plena, a zona de transferência de massa aproxima-se do final do leito (NWABANNE; IGBOKWE, 2012). Por outro lado, para um mesmo período de tempo, uma vazão maior propicia o

contato de maiores quantidades de soluto com o leite, o que antecipa a sua saturação. Neste sentido, Haro (2017) afirma que vazões maiores promovem tempos de ruptura menores por estreitarem a espessura do filme responsável pela transferência de massa externa à partícula. Todavia, o aumento na transferência de massa global faz com que a saturação seja mais rapidamente atingida

Interessantemente, Haro (2017), que teve a maior vazão, de 15 mL/min, teve também a maior taxa de adsorção. Isso se deve, porém, ao fato de o carvão utilizado na dita pesquisa possuir um grande número de microporos, maior concentração de adsorvente na estrutura e pH ácido.

7.2.3 Influência da concentração do adsorvente

Segundo Rheinheimer (2016) a adsorção de paracetamol tende a aumentar proporcionalmente a concentração de carvão na solução, até um limite de 10g/L, quando a taxa de adsorção estagna, mesmo aumentando-se a concentração. Isso acontece pois inicialmente, quando se aumenta a quantidade de carvão e mantém-se constante a quantidade de adsorvato, a proporção de sítios ativos para cada molécula de paracetamol aumenta, facilitando a quimissorção pela simples disponibilidade de superfície ativa.

Após determinada quantidade de adsorvente na solução, apesar dos sítios não estarem saturados, a quantidade dos mesmos segue aumentando para uma mesma quantidade de adsorvato (CHARLES.I; ODOEMELAM, 2010, ALJEBOREE; ALSHIRIFI; ALKAIM, 2014) Como a concentração superficial no carvão tende a aproximar-se da concentração do meio aquoso, a velocidade de adsorção diminui pela diminuição da força motriz do processo, que é a diferença de concentrações entre as duas fases.

Este comportamento é relatado na literatura para adsorção em batelada de corantes de metileno em carvão ativado (RAPOSO; DE LA RUBIA; BORJA, 2009), amoxicilina e outros fármacos em nanopartículas de carvão (POURETEDAL; SADEGH, 2014). A redução da quantidade de paracetamol adsorvida com o aumento da concentração de carvão ativado é apresentada por Dutta *et al.* (2015), que especula que este efeito se deva a sobreposição dos poros como resultado da superpopulação de material adsorvente. Tal fato é coerente com os resultados, visto que neste estudo a concentração de carvão foi de 1,172g/L enquanto a de Haro (2017) foi de 5g/L e na de Rheinheimer (2016) foi de 0,5g/L.

7.2.4 Influência do tempo de contato (coluna fixa ou batelada)

Rheinheimer (2016) relatou em sua pesquisa que o tempo de contato ótimo para que houvesse remoção de 90% foi de 180min através da técnica de batelada, onde após os 180 minutos o adsorvente saturou, tendo conseguido remover 1,7mg de paracetamol para cada grama de carvão. Já para a técnica de coluna fixa o mesmo relatou um coeficiente de adsorção de 21mg/g, tendo a coluna

saturado em 210min. Tal resultado parece indicar que a coluna fixa possuiria um melhor aproveitamento. Na Tabela 6 temos um comparativo entre as características e resultados entre a coluna fixa deste estudo e a do de Rheinheimer (2016) e a de Haro (2017).

Tabela 6 – Comparação entre as características

Características	Autor	Rheinheimer (2016)	Haro (2017)
Vazão(mL/min)	4,47	5	15
Concentração de adsorvente(g/L)	1,172	0,5	5
Concentração de adsorbato(mg/L)	100	20	50
Ph	8,24	7	4,5
Coefficiente de remoção(mg/g)	32,54	21	150

Fonte: AUTOR

7.3 Aplicação do carvão na ETA

Ana (2016) enfatiza que em uma estação de tratamento de água, o processo que despede a água de qualquer tipo de contaminação ocorre em algumas etapas, sendo elas a coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e correção de pH.

Não há muitos registros da utilização de colunas com carvão ativado em nenhuma das etapas citadas acima, sendo esta prática incomum no Brasil. Isso se deve a grande vazão de água presente em uma ETA, tornando inviável o tratamento da água através de colunas fixas, visto que uma grande vazão diminuiria bastante a eficiência do sistema

Uma técnica utilizada com frequência, porém, é a utilização do carvão ativado em sua forma pulverizada, sendo ele adicionado logo após a coagulação, afim de adsorver partículas menores que não foram aglutinadas. Após a adsorção, ele acaba por ser eliminado na decantação, não avançando para o processo de cloração visto que segundo (FONTES, 2016) a presença de cloro prejudica a adsorção e a presença de carvão ativado prejudica a cloração, pois o cloro também será adsorvido pelo carvão.

8. Conclusão e sugestões para trabalhos futuros

Este trabalho estudou a remoção de paracetamol em meio aquoso através da adsorção em carvão ativado comercial através do processo de coluna de leito fixo.

Os resultados nos mostraram que o carvão ativado utilizado nesta pesquisa possui boa qualidade, visto que: seu teor de material volátil foi de 24,79% enquanto o recomendado é que seja abaixo de 30% e tanto seu teor de cinzas quanto seu teor de carbono fixo foram condizentes com outros autores que obtiveram bons resultados, pecando apenas no levemente elevado teor de umidade.

Os ensaios mostraram que a utilização do carvão ativado comercial é eficiente na remoção de paracetamol, atingindo uma remoção de 32,54mg de paracetamol para cada grama de carvão utilizado. Os ensaios e suas comparações com outros trabalhos mostraram também que há vários fatores que influenciam a eficiência de adsorção do carvão, entre eles o pH, a vazão e a concentração de adsorvente, podendo concluir que vazão e pH são inversamente proporcionais a eficiência de adsorção e a concentração de adsorvente é diretamente proporcional à mesma.

Como sugestões de complementação para este trabalho, sugere-se:

- Avaliar as propriedades físicas do carvão a fim de determinar sua porosidade e área específica, visto que estas são propriedades que estão relacionadas a adsorção.
- Estudar a influência da temperatura no processo
- Estudar e comparar a remoção do paracetamol através da técnica da batelada

Referências

- ARAÚJO, A. J. P. **Utilização de caranguejo e sisal como bioadsorventes na remoção de óleo.** 2017.72p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. 2017.
- ASTM, **Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke.** D3173, The United States of America, 1996.
- BACK, L.E.K. **Potabilização de águas subterrâneas em área rural por meio da tecnologia de adsorção em coluna de leito fixo de carvão ativado granular.** 2018, Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental), Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, RS, 2018.
- BANDOSZ, T. J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation.** Oxford: Elsevier, 2006.
- BENTO, N. I. et al. **Composites based on PET and red mud residues as catalyst for organic removal from water.** Journal of Hazardous Materials, p. 304-311, 2016.
- 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, 2005.
- BOWDEN, M. E., CROW, A. B., SULLIVAN, T. **Pharmaceutical achievers: the human face of pharmaceutical research.** Philadelphia: Chemical Heritage Press, 2003.
- CASTRO, C. S.; **Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso.** 2009. 92 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras 2009.
- CLAUDINO, Andréia. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2003.
- DOMINGO-GARCIA, M. et al. **Poly (ethylene terephthalate) - based carbons as electrode material in supercapacitors.** Journal of Power Sources, v. 195, p. 3810 – 3813, 2010.
- ERBA, C. M.; TANGERINO, E. P.; CARVALHO, S. L.; ISIQUE, W. D. **Remoção de diclofenaco ibuprofeno, naproxeno e paracetamol em filtro ecológico seguido por filtro de carvão granular biologicamente ativado.** Eng. Saint Ambient, v. 17, p. 137-142, 2012.

FONSECA, B.A.B. **Adsorção do antibiótico sulfametoxazol em carvão ativado**. 2017, Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, PR, 2017.

FOUST, Alan S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2 ed. Tradução: Horacio Macedo. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GONÇALVES, M. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental**. 2008. 174 f. Tese (Doutorado em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008..

GORGULHO, H.F.; MESQUITA, J.P.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, M.F.R.; FIGUEIREDO, J.L. **Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption**. *Carbon*, v. 46, n. 12, p. 1544 – 1555, 2008.

HARO, Nathalia K.; **Remoção dos fármacos atenolol, paracetamol e ampicilina por adsorção em carvão ativado**. 2017, Dissertação (Tese de Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS,2017.

IDE, A.H. **Ocorrência e avaliação da remoção de produtos farmacêuticos por duas estações de tratamento de esgoto**. 2014, Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso em Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR,2014.

LIMA, Diego R. S. et al. **Avaliação da remoção de fármacos e de desreguladores endócrinos em águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada**. *Química Nova*, São Paulo, v. 37, n. 5, p. 783-788, 2014.

LOPES, J.; MATHEUS, M, E. **Risco de hepatotoxicidade do Paracetamol (Acetaminofem)**. *Revista Brasileira de Farmácia*, v. 93, n. 4, p. 411-414, 2012.

NASCIMENTO, Ronaldo F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: UFC, 2014.

NETO, H.A.S. **Adsorção em coluna de leito fixo aplicada a pré-concentração de cádmio em amostras de água**. 2018. Vol 14, num 6. doi: 10.14808/sci.plena.2018.064208.

PEREIRA, Elaine I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes percussores utilizando FeCl₃ como agente ativante**. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

RODRIGUES, C.R. **Degradação térmica da casa de arroz e utilização do carvão obtido no processo para polimento de águas cinzas**. 2019, Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Tocantins, Palmas, TO, 2019.

SANCHEZ, M. E. et al. **Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge**. Biomass and Bioenergy, 2009.

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

SILVA, N.C. **Remoção de Antibióticos da água por meio de processo de adsorção em carvão ativado**. 2012, 95f. Dissertação (Mestrado em Química de Materiais) - Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, p.17.2012.

SOUSA, Priscila A. R. d., 2015. **Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela Casca de Banana e Folhas da Typha angustifolia L.** 2015. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2015.

SOUSA, L.S. **Materiais baseados em carvão de pet e lama vermelha ativados com CO2 para remoção de paracetamol em água**. 2017, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Alfenas, Poço de Caldas, MG, 2017.

TAMBOSI, José. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

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, 67f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos. p.14, 2011.