

II-226 – ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO EM SOLUÇÃO AQUOSA POR CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

Nayara Cristina Romano Silva⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Mestranda em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (PPGCTA/UTFPR).

Regiane Cristina Ferreira

Engenheira Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Marcus Vinícius de Liz

Químico pela Universidade Federal do Paraná (UFPR). Mestre em Engenharia na área da Engenharia e Ciência dos Materiais pela Universidade Federal do Paraná (UFPR), Doutor em Química pela Universidade Federal do Paraná (UFPR). Docente do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba (UTFPR).

Fernando Hermes Passig

Engenheiro Sanitarista pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestre e Doutor em Engenharia Civil na Área de Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Docente do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba (UTFPR).

Karina Querne de Carvalho

Engenheira Civil pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Mestre e Doutora em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Docente do Departamento Acadêmico de Construção Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba (UTFPR).

Endereço⁽¹⁾: Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000 - Ecoville - Curitiba - PR - CEP: 81280-340 - Brasil - Tel: (41) 32794500 - e-mail: nayaracromano@gmail.com.

RESUMO

Dentre os contaminantes ambientais merecem destaque os fármacos, frequentemente encontrados em baixas concentrações nos corpos hídricos na ordem de ng.L^{-1} e mg.L^{-1} , dificultando sua remoção nas etapas convencionais de tratamento de água para potabilização. A adsorção em carvão ativado vem sendo estudada como complementação destas etapas. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar a adsorção do ácido acetilsalicílico (AAS) em carvão ativado comercial. Foram realizadas caracterizações químicas e físicas no material adsorvente, além de estudos cinéticos em pH 2,0, 3,5, pH_{PCZ} (7,2) e 10,0. Além disto também foram determinados os espectros na região de infravermelho por FTIR, pH_{PCZ} , e microscopia (MEV/EDs) deste adsorvente. O carvão ativado apresentou microporosidade e área superficial específica de $1023,65 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. O modelo cinético pseudo-segunda ordem melhor ajustou os dados experimentais para os valores de pH estudados (2,0, R^2 0,99, k_2 0,054; 3,5, R^2 0,99, k_2 0,147; 7,2, R^2 0,99, k_2 $-5,27\text{E}^4$; 10,0, R^2 0,97, k_2 0,046). As maiores quantidades adsorvidas no carvão ativado foram em meio ácido (pH 2,0, $92,88 \text{ mg g}^{-1}$ e 3,5 com $77,80 \text{ mg g}^{-1}$), devido à atração entre a molécula do AAS e a superfície do adsorvente e pode estar relacionada à quimiossorção.

PALAVRAS-CHAVE: Fármacos, Carvão ativado, Cinética.

INTRODUÇÃO

O crescimento industrial e populacional tem exposto o ambiente a diversas substâncias nocivas como pesticidas, metais pesados, corantes, derivados do petróleo, fármacos, dentre outros (FLORES et al., 2004). A presença de fármacos no ambiente aquoso tem recebido atenção dos especialistas, uma vez que tais compostos em água representam um risco emergente, principalmente para a biota aquática devido a sua capacidade de interferir adversamente em diferentes organismos, ainda que em baixíssimas concentrações (KUMMERER, 2009; COUTO, 2012; GIL e MATHIAS, 2006).

Diferentes classes de fármacos como antibióticos, anti-inflamatórios, analgésicos, antilipêmicos, anticonvulsivantes e hormônios têm sido comumente encontrados na faixa de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$ em efluentes de estações de tratamento de esgotos, águas superficiais e subterrâneas e em efluentes de estações de tratamento de água (RODRIGUES, 2012; SANSON, 2012; RADJENOVIC et al., 2007; CARRARA et al., 2007; WILLIAMS et al., 2006).

Dentre os fármacos, destaca-se o ácido acetilsalicílico, cujo uso indiscriminado acarreta em toxicidade ao trato gastrointestinal (RODRIGUEZ; HERNANDEZ DIAZ, 2004) e que pode estar relacionado ao desenvolvimento da Síndrome de Reye em crianças (SCHORR; KARSTEN, 2007). O ácido acetilsalicílico (AAS) é um analgésico antipirético usado no tratamento de cefaléias, nevralgias, mialgias e outras dores. O AAS pode ser sintetizado mediante reação entre o ácido salicílico e anidrido acético, usando-se ácido sulfúrico como catalisador para romper a ponte de hidrogênio intramolecular formada no ácido salicílico (KOROKOLVAS et al., 1988).

A adsorção tem se destacado por ser um processo de alta seletividade na remoção destes compostos, sendo o carvão ativado o adsorvente mais utilizado atualmente (MALL et al., 2005; JUANG; WU; TSENG, 2002; MESTRE et al., 2007).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar a eficiência de remoção de ácido acetilsalicílico em carvão ativado comercial

MATERIAIS E MÉTODOS

O adsorvente utilizado foi o carvão modelo Norit® 1240 W, fabricado pela NORIT e obtido através de doação da empresa *Veolia Water Solutions*. Para obter as dimensões desejadas de forma homogênea o carvão ativado foi moído em moinho de panela Dialmática, modelo HSM100, e em seguida foi peneirado em peneiras BERTEL de 70 e 100 *mesh* que correspondem a 0,210 mm e 0,149 mm, respectivamente.

Nos experimentos foi utilizado o Ácido Acetilsalicílico adquirido da empresa Sigma-Aldrich, com pureza maior de 99%. As soluções foram preparadas com concentração de 50 mg.L^{-1} de AAS, 100 mL de solução de metanol P.A em água deionizada. O pH foi corrigido com NaOH e HCl a 0,1 mol.

Este trabalho foi executado em duas etapas, sendo a primeira etapa correspondente ao preparo do material adsorvente e da solução contendo o ácido acetilsalicílico, caracterização físico-química do carvão ativado, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS), pH_{pzc}, espectroscopia na região do infravermelho, ensaios de isotermas de adsorção/dessorção com nitrogênio gasoso.

Na segunda etapa foram realizados os ensaios cinéticos com variação do pH (2,0; 3,5; 7,2; 10,0)

A caracterização físico-química do material adsorvente foi realizada a fim de correlacionar suas características com a capacidade adsorviva para o ácido acetilsalicílico. Os parâmetros físico-químicos com seus respectivos métodos e referências são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos

PARÂMETROS	MÉTODO	REFERÊNCIAS
pH	Potenciométrico	ASTM D 3838-80 (1999)
Massa específica real	Gravimétrico	ASTM D6226-05 (1998)
Teor de umidade	Gravimétrico	ASTM D 2867 (2004)
Teor de material volátil	Gravimétrico	ASTM D 5832-98 (2003)
Teor de cinzas	Gravimétrico	ASTM 2866-94 (2004)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) consistiu na fixação do material adsorvente nos tubos *stubs* com fitas adesivas de dupla face de carbono, e em seguida materialização destes no metalizador Quorum. Posteriormente as amostras foram levadas ao microscópio Zeiss e reproduzidas as imagens com aproximação

de 1 k e 2 k, 100 e 200 vezes, respectivamente. Esta análise é utilizada para conhecimento da superfície do carvão ativado e dos poros.

Juntamente com a análise da isoterma de adsorção/dessorção, indicando o comportamento do processo de adsorção e informações da área superficial específica. As medidas de adsorção/dessorção de N₂ foram realizadas pelo Analisador de Estrutura ASAP 2020, Micromeritics, EUA, a 77 K com N₂ líquido.

O espectro na região de infravermelho ajuda a identificar grupos funcionais de superfície, que podem ou não influenciar da adsorção de ácido acetilsalicílico. Os espectros foram encontrados pelo espectrofotômetro marca FTIR Shimadzu, modelo Affinity-1.

A determinação do Ponto de Carga Zero foi realizada pesando 0,1g de carvão ativado, 20 mL de solução NaCl e corrigido o pH para 2,3,4,5,6,7,8,9,10,11 e 12, utilizando solução de HCl e NaOH a 0,1 mol. L⁻¹. As amostras foram mantidas sob agitação na Incubadora SHAKER SL222 marca SOLAB, a 150 rpm e temperatura controlada de 25 °C durante 24 h. Posteriormente as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo faixa azul e realizado a medição final do pH.

Para os ensaios cinéticos de equilíbrio com a variação do pH, foi possível analisar a influência deste parâmetro na quantidade de ácido acetilsalicílico adsorvida pelo carvão ativado em função do tempo de contato. Foram pesados 0,01 g de carvão ativado em erlenmeyers, adicionados 20 mL da solução de ácido acetilsalicílico, durante 8 h, 150 rpm e temperatura constante (25 °C) em Incubadora Shaker SL222, marca SOLAB.

Nos ensaios cinéticos foi variado o tempo de contato entre os adsorventes e a solução contendo ácido acetilsalicílico. Após o contato, as soluções foram retiradas dos frascos de erlenmeyer e filtradas em papel filtro quantitativo de faixa azul. O clarificado de todas as amostras foi analisado em UV-VIS, espectrofotômetro HACH, modelo DR 5000, com comprimento de onda de melhor absorbância respectivamente para cada valor de pH. As amostras foram preparadas em triplicata e uma amostra sem material adsorvente foi analisada (branco) para minimizar interferência nas leituras e ter melhor controle do processo.

A quantidade adsorvida pelo adsorvente foi determinada a partir do balanço de massa apresentado na Equação 1.

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

Os resultados experimentais foram ajustados de acordo com a equação cinética de pseudo-primeira ordem de Lagergren, 1898 (Equação 2) e a equação de pseudo-segunda ordem de Ho & Mckay, 1999 (Equação 3)

$$Q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Equação (2)}$$

Em que, q_t = quantidade de íons adsorvidos (mg g⁻¹) em tempos diferentes; q_e = quantidade de íons adsorvidos em equilíbrio (mg g⁻¹); e k_1 = Constante do modelo de pseudo-primeira ordem (min⁻¹).

$$Q_t = (q_e^2 \cdot k_2 \cdot t) / (1 + q_e \cdot k_2 \cdot t) \quad \text{Equação (3)}$$

Em que, q_e = quantidade de íons adsorvidos (mg g⁻¹) no equilíbrio cinético de pseudo-segunda ordem. O gráfico de $\frac{t}{Q_t}$ em função do tempo t possibilita determinar o valor de q_e e k_2 pelo coeficiente angular e linear da curva, respectivamente.

RESULTADOS OBTIDOS

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros da caracterização físico-química do carvão ativado.

Tabela 2: Resultado da caracterização físico-química do adsorvente

PARÂMETROS	Nº AMOSTRAS	CARVÃO ATIVADO
pH	3	6,6 (0,5)*
Massa específica real (N.m ²)	3	0,052
Teor de umidade (%)	3	49 (0,08)*
Teor de material volátil (%)	3	54,52 (1,53)*
Teor de cinzas (%)	3	1,19 (0,07)*

Legenda: * Valores de desvio padrão entre parênteses

De acordo com Bansal e Goyal (2005) a superfície dos materiais adsorventes, com caráter ácido ou básico pode determinar suas propriedades adsorptivas. Neste trabalho foi obtido valor de pH do carvão ativado de 6,6, com caráter levemente ácido. Resultados similares foram verificados por Baettker (2015) com 6,7 (0,08) para o mesmo carvão ativado.

Na determinação da massa específica real são considerados o tamanho da área e o volume dos poros, esta análise tem maior exatidão devido a penetração do gás hélio nos poros. Neste trabalho foram obtidos valores de massa específica real do carvão ativado de 0,052.

A remoção do teor de umidade dos materiais adsorventes é fundamental para o processo de adsorção, pois as moléculas de água ocupam a superfície ativa do sólido, reduzindo a área de contato entre adsorvente e adsorvato (Baettker, 2015). O teor de umidade médio obtido neste trabalho foi de 49%, valor similar ao encontrado por Baettker (2015).

Segundo com Gontijo (1996), o teor de material volátil é diretamente afetado pela área superficial específica e pela distribuição dos poros, e geralmente valores elevados de material volátil indicam baixos valores de área superficial específica. Neste trabalho, foi obtido teor de material volátil para o carvão ativado Norit® 1240 W de 54,52%, resultados similares ao de Baettker (2015) de 51% para o mesmo material.

A análise do teor de cinzas possibilita estimar o teor de matéria orgânica, pois as substâncias voláteis são eliminadas pelo calor resultante do aquecimento à temperatura elevada e matéria orgânica é transformada em CO₂, H₂O e outros componentes (BRANDÃO, 2006). Neste trabalho o teor de cinzas resultou em 1,19%, inferior ao reportado por Baettker (2015) de 5,89% para o mesmo carvão ativado.

Na Figura 1 são apresentadas a Microscopia obtidas a partir da análise do MEV e a Fotomicrografia através do EDS para o carvão ativado Norit® 1240 W.

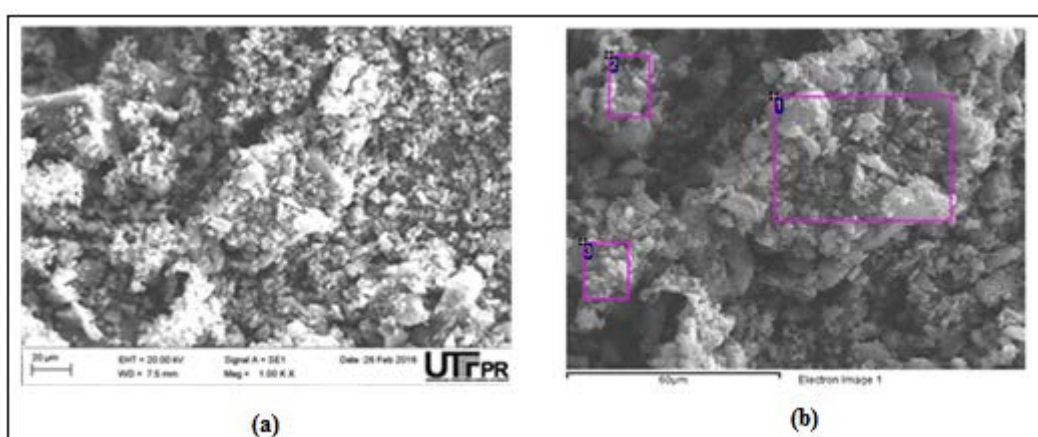


Figura 1: (a) MEV do carvão ativado a 100 X; (b) EDS do carvão ativado

Na Tabela 3 são apresentados os resultados da análise elementar do carvão ativado, por meio do espectro de energia dispersiva (EDS).

Tabela 3: Análise elementar do carvão ativado por meio do EDS

Amostra	Nº de amostras	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Enxofre (%)	Silício (%)	Potássio (%)
CAN	3	93,56	6,18	0,26	-	-

O material apresentou estrutura constituída por quantidade significativa de poros, e estes de maiores tamanhos. Baettker (2015) obteve conclusões similares com o mesmo tipo de carvão ativado e Machado et al. (2015) observaram que as partículas do carvão ativado Norit® 1240 W apresentaram superfície heterogênea divididas em partes lisas e rugosas. Neste trabalho, foi possível notar maior porcentagem de carbono e de oxigênio e menor porcentagem de enxofre nas amostras. Valores similares foram obtidos por Fernandes (2005) com 89% do composto carbono e 8,68% de oxigênio para carvão ativado Norit® CGC 8-30 por análise elementar e Couto Junior (2014) com 85,17% de carbono e 10,87% de oxigênio para material adsorvente similar.

Na Figura 2 é apresentada a isoterma de adsorção e dessorção de N₂ para a amostra de carvão ativado Norit® 1240 W.

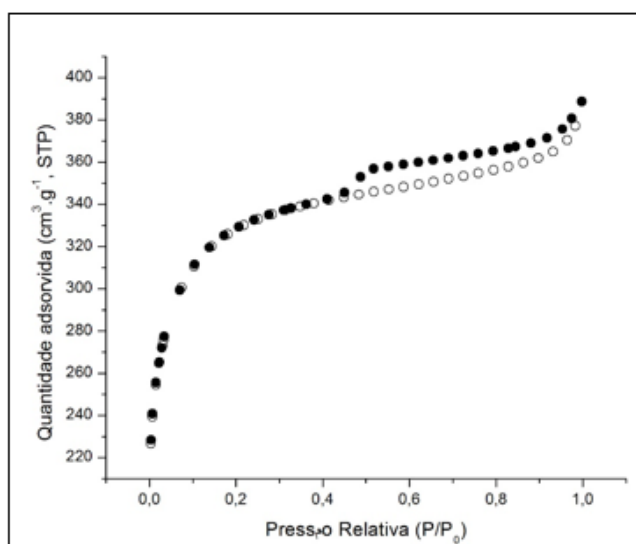


Figura 2: Isotermas de (●) adsorção e (○) dessorção de N₂ do carvão ativado Norit® 1240 W.

É possível notar pela Figura 13 que as isotermas são do tipo I (IUPAC) para a amostra do carvão ativado, com histerese do tipo H4, caracterizando material microporoso com distribuição dos poros estreita e do tipo fenda. O platô correspondente não se apresenta completamente na horizontal, implicando que a microporosidade está associada com pequena mesoporosidade (GREGG; SING, 1982). Observa-se também que o “loop” da histerese é pequeno indicando que somente uma porção pequena de mesoporos está presente nos sólidos (ROUQUEROL et al., 1999).

Outros autores também verificaram isotermas do tipo I com histerese tipo H4 para diversos adsorventes e adsorbatos como Liang et al. (2017) que notaram a presença de microporos e pequenos ciclos de histerese H4 em amostras de carvão ativado à base de asfalto na adsorção de etano e etileno; e Lima (2016) e Ferreira (2015) na adsorção de ácido acetilsalicílico e paracetamol com carvões ativados de casca de coco de dendê e casca de coco de babaçu e dendê, respectivamente.

O espectro obtido na região do infravermelho é apresentado na Figura 2 para o carvão ativado Norit® 1240 W.

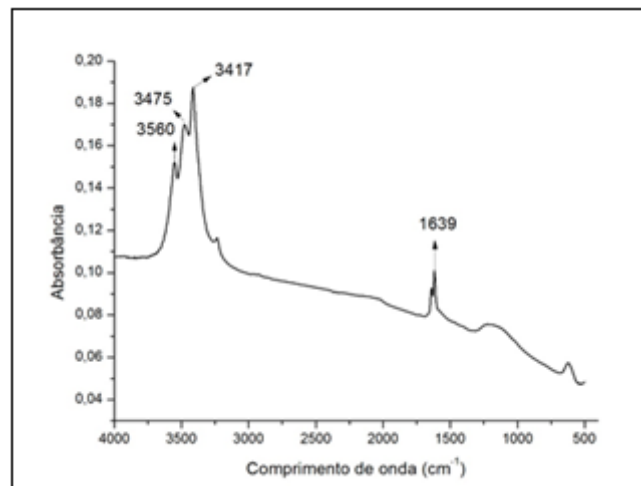


Figura 3: Espectroscopia na região do infravermelho do carvão ativado

No espectro do carvão ativado Norit® 1240 W, foram observadas a banda 1639 cm^{-1} referente ao estiramento vibracional C=O e N-H de amidas (RAMOS et al., 2009) e as bandas na faixa de 3475 a 3417 cm^{-1} que indicam a presença de ligações N-H relacionadas ao grupo funcional amida (LOPES; FASCIO, 2004). Machado et al. (2015), Silverstein e Bassler (2006), Pimentel et al. (2006) observaram para este mesmo material estiramento da ligação O-H de grupos fenólicos ou ácidos carboxílicos entre 3400 - 3500 cm^{-1} , a banda em torno de 1700 cm^{-1} caracteriza o grupo carbonila, o pico de 1634 cm^{-1} é atribuído a vibrações C=O dos carboxilatos, provenientes de matéria orgânica e/ou presença de ácidos, anidritos e lactonas. As vibrações na faixa entre 1570 - 1580 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} indicam presença de ligações C=C de aromáticos e ligação C-O de ésteres ou álcoois (GUILARDUCI et al., 2006).

O pH_{PCZ} do carvão ativado foi de 7,2, valores superiores a este valor a superfície do material adsorvente reúne cargas negativas e com valores inferiores a este valor, concentram-se cargas positivas (MENÉNDEZ-DIAZ et al., 2006). Na literatura é possível verificar a diferença nos valores do pH_{PCZ} para os carvões ativados Norit® 1240 W como reportado por Mezzari (2002) com pH_{PCZ} de 9,12 para o carvão Norit® PK-35. Tambosi (2008) com pH_{PCZ} de 10,2 para o carvão ativado Norit® 830.

Na Figura 3 são apresentados os gráficos da adsorção do ácido acetilsalicílico para o carvão ativado Norit® 1240 W com variação do pH em 2,0, 3,5, 7,2 e 10,0 e os ajustes dos dados experimentais pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

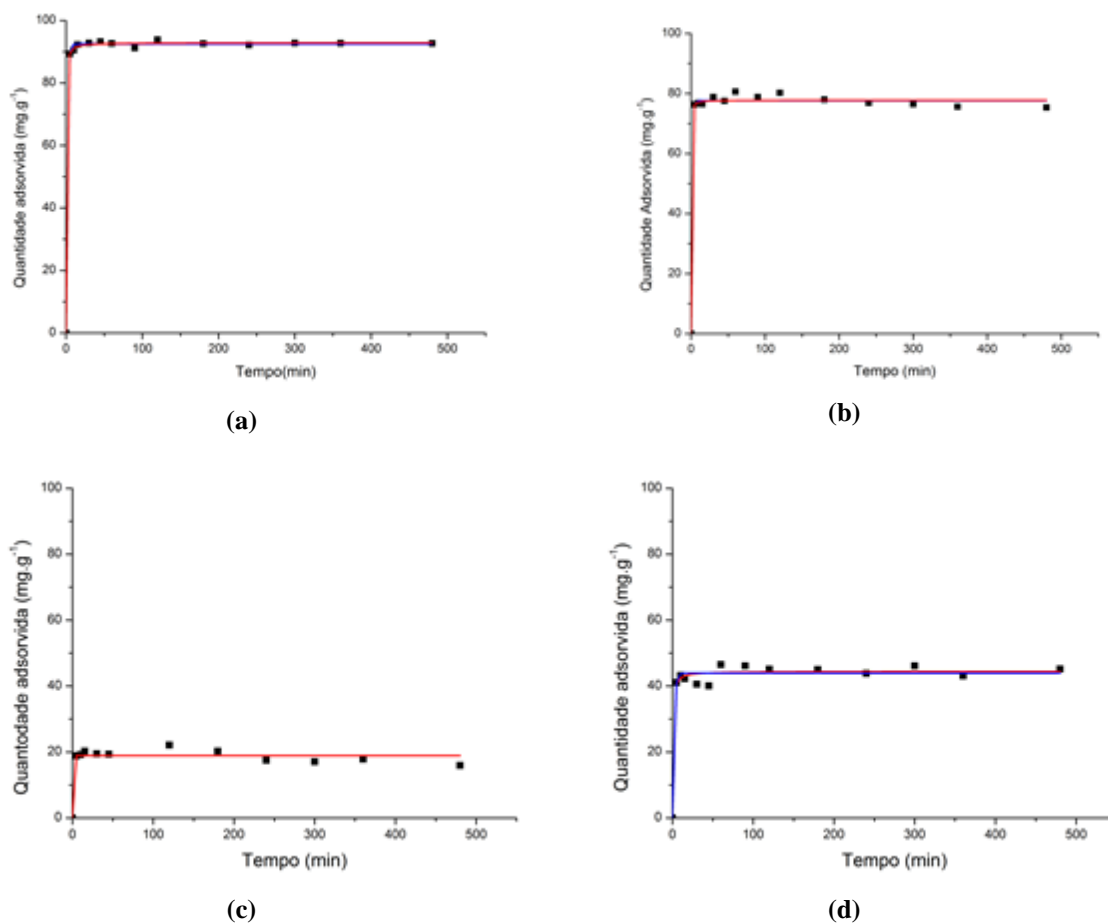


Figura 4: Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem — e pseudo-segunda ordem — a) pH 2,0; b) pH 3,5; c) pH 7,2 e d) pH 10,0

Nota-se que a adsorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado Norit® 1240 W é mais rápida nos estágios iniciais do processo, indicando alta afinidade do sorvente pelo sorvato. Isto ocorre pelo fato do carvão ativado possuir grande quantidade de sítios ativos vazios para o processo de adsorção, e com o decorrer do tempo, a quantidade de sítios ativos é reduzida, diminuindo a velocidade da reação (MESTRE et al., 2007; RIGOBELLO, 2012).

Na Tabela 3 são apresentados os valores dos coeficientes de correlação obtidos com os ajustes cinéticos e os valores dos parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Tabela 4: Dados ajustados ao modelo pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

AMOSTRA	pH	PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM		
		Q _{eq} (mg.g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²
Carvão ativado	2,0	92,49	0,664	0,998
	3,5	77,66	0,812	0,993
	10,0	43,95	0,540	0,970
	pH	PSEUDO-SEGUNDA ORDEM		
		Q _{eq} (mg.g ⁻¹)	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
		2,0	92,88	0,054
3,5	77,80	0,147	0,993	
10,0	44,45	0,046	0,974	

Pelos resultados apresentados na Tabela 3, observa-se que a adsorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado Norit® 1240 W ajustou-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem com maiores valores de quantidade adsorvida e do coeficiente de correlação (R^2), independentemente do valor do pH da solução. Assim, o processo de quimiossorção é mais favorável e ocorre por interações eletrostáticas entre as regiões com potencial negativo da molécula do AAS com grupos funcionais presentes no carvão ativado.

Couto Jr. (2014) analisou a eficiência de remoção do paracetamol em carvão ativado Norit® 1240 W e obteve resultados similares quanto ao modelo de cinética de adsorção, pseudo-segunda ordem para pH 3,0, 5,7 (real) e 10, com valores de R^2 de 0,9956, 0,9973 e 0,9940, respectivamente. Neste trabalho, o autor explica ainda que o carvão ativado Norit® 1240 W têm maior velocidade inicial, e que portanto quanto maior for velocidade, menor é o tempo necessário para reter metade do ácido acetilsalicílico que será adsorvido no equilíbrio. Nos ensaios cinéticos com valores de pH 3,0, 5,7, e 10 o autor obteve valores de k_2 de 0,00162, 0,001131 e 0,001020 $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e valores de $q_{\text{eq,cal}}$ de 197,37, 193,90 e 177,0 mg.g^{-1} .

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O carvão ativado apresentou valor de pH de 6,6, massa específica de 0,052 N m^2 , teor de umidade de 49%, teor de material volátil de 54,52% e teor de cinzas de 1,19%.

O material apresentou estrutura constituída por uma grande quantidade de microporos, e menor quantidade de mesoporos, característica fundamental para remoção do adsorvato.

A isoterma de adsorção/dessorção foi classificada como do tipo I com histerese H4, caracterizando material microporoso com distribuição dos pores estreita e tipo fenda.

O equilíbrio cinético foi atingido nos 100 min nos ensaios, indicando alta afinidade entre o carvão ativado e a molécula do adsorvato.

A cinética de adsorção foi melhor ajustada aos dados do modelo pseudo-segunda ordem, com maiores valores do coeficiente de correlação para todos os pH estudados.

A melhor eficiência de remoção ocorreu em pH 2,0, com 92,88 mgAAS.g^{-1} de carvão ativado, seguido do pH 3,5 com 77,80 mgAAS.g^{-1} de carvão ativado. Isto por ser explicado pela atração entre a superfície do carvão ativado com a molécula do ácido acetilsalicílico, que se encontra na forma protonada pela presença de H^+ .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado e doutorado, pela concessão da bolsa de Doutorado, ao Laboratório de Saneamento (LabSan) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA-UTFPR-CT) pela infraestrutura para desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTM - AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. D 3838-1980: Standard Test Method for pH of Activated Carbon. 1999
2. _____. D 2866-1994/1998: Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon.
3. _____. D 2867-2004: Standard Test Method for Moisture in Activated Carbon. 2004.
4. _____. D 5832-1998/2003: Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon.
5. BAETTKER, E. C. Avaliação do desempenho de filtros anaeróbios preenchidos com diferentes meios suportes no tratamento de água residuária sintética. 2015. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2015.

6. BANSAL, R. C; GOYAL, M. Activated carbon adsorption. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.
7. CARRARA, C. et al. Fate of Pharmaceutical and Trace Organic Compounds in Three Septic System Plumes. *Environment. Science Technology*, v.42, p. 2805–2811. 2008.
8. COUTO JUNIOR, O. M. Adsorção da cafeína e paracetamol em carvão ativado funcionalizado. 2014. 257f. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós graduação em Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá, 2014.
9. FERREIRA, R. C. Mecanismo de adsorção de paracetamol em carvões nacionais. 2015. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. 2015
10. FERNANDES R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. 2005. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
11. FLORES, A. V. et al. Organoclorados: um problema de saúde pública. *Ambiente & Sociedade – Vol. VII* n°. 2, 2004.
12. GREGG, S. J.; Sing, S. W. Adsorption, surface area and porosity; Academic Press: London, 1982.
13. GERÇEL, O. OZCAN, A. OZCAN, A. S. GERÇEL, H. F. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia Rigida by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. *Applied surface Science*, v. 253, n. 11, p. 4843, 2007.
14. GIL, E. S.; MATHIAS, R. O. Classificação e Riscos Associados aos Resíduos Químico – Farmacêuticos. *Revista Eletrônica de Farmácia*, v. 2, n° 2, p. 87- 93. 2005.
15. GHISELLI, G.; JARDIM, W. Interferentes endócrinos no ambiente. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.
16. GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.
17. Gregg, S. J.; Sing, S. W. Adsorption, surface area and porosity; Academic Press: London, 1982.
18. HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v.34, p.451–465. 1999.
19. LAGERGREN S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kungl. Svenska vetenskapsakademiens, Handlingar*, v. 24, p. 1–39, 1898.
20. LIANG, W. ZHANG, Y. WANG, X. WU, Y. ZHOU, X. XIAO, J. LI, Y. WANG, H. LI, Z. Asplalt-Derived high surface area activated porous carbons for the effective adsorption separation of ethane and ethylene. *Chemical Engineering Science*. In Press, Accepted Manuscript, 2017.
21. LIMA, H. H. C. Funcionalização ácida de carvão ativado para remoção de fármacos. 2016. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2016.
22. LOPES, W. A. FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova*, v. 27, n° 4, p. 670-673. 2004.
23. MACHADO, C. R. A. SAGGIORO, E. M. SILVA, Y. G. L. PEREIRA, L. P. S. CAMPOS, J. C. Avaliação da adsorção de fenol e bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas. *Ambiente & Água – Na Interdisciplinary Journal of Applied Science*. v. 10. 2015.
24. MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V C. AGARWAL, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments*, v.69, p.210-223. 2006.
25. MENÉNDEZ-DÍAZ, J.A., MARTÍN-GULLÓN, I., 2006. Types of carbon adsorbents and their production. In: Bandosz, T.J. (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Interface Science and Technology. Academic Press, New York, pp. 1–47.
26. MESTRE, A.S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J.M.F.; CARVALHO, A.P. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*, v. 45, n. 10, p. 1979–1988, 2007.
27. MEZZARI, I A. Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. 2002. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2002.
28. PIMENTEL, P. M.; SILVA JR., C. N.; MELO, D. M. A.; MALDONADO, G.; HENRIQUE, D. M. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. *Cerâmica*, v. 52, p. 194-199, 2006.
29. RADJENOVIC, J. et al. Advanced mass spectrometric methods applied to the study of fate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 26, n. 11, 2007.

30. RIGOBELLO, E. S. Avaliação da remoção de diclofenaco e formação de subprodutos em tratamento de águas. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) – Programa de Pós-Graduação em Ciência, Universidade de São Paulo, 2012.
31. RODRIGUEZ, G. HERNANDEZ-DIAS, S. Relative risk of upper gastrointestinal complications among of acetaminophen and nonsteroidal anti-inflammatory drugs. *Epidemiology*, v. 12(5), p. 570-576. 2001.
32. ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, L.; SING, K.S. Adsorption by Powders and Porous Solids Principles: Methodology and Applications, Academic Press, San Diego, 1999.
33. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 5. ed. Guanabara: LTC, 2006.
34. TAMBOSI, J. 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) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
35. WILLIAMS, M. SAISON, C. L. A. WILLIAMS, D. B. KOOKANA, R. S. Can aquatic distribution of human pharmaceuticals be related to pharmacological data? *Chemosphere*. v.65, p.2253–2259, 2006.