

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

**CLAUDOMIRO VINICIUS MORENO PASCHOA**

**USO DE MATERIAL DE BAIXO CUSTO COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO  
DE NAPROXENO EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO**

Ilha Solteira

2020



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Campus de Ilha Solteira

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**CLAUDOMIRO VINICIUS MORENO PASCHOA**

**USO DE MATERIAL DE BAIXO CUSTO COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO  
DE NAPROXENO EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de Conhecimento: Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais

**Orientadora:** Juliana Heloisa Pinê  
Américo Pinheiro

**Co-orientador:** William Deodato Isique

Ilha Solteira

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

P27u Paschoa, Claudomiro Vinicius Moreno.  
Uso de material de baixo custo como adsorvente para remoção de naproxeno em água de abastecimento / Claudomiro Vinicius Moreno Paschoa.  
-- Ilha Solteira: [s.n.], 2020  
70 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais, 2020

Orientadora: Juliana Heloisa Pinê Américo Pinheiro

Coorientador: William Deodato Isique

Inclui bibliografia

1. Anti-inflamatório. 2. Adsorvato. 3. Cromatografia. 4. Isotherma. 5. Quimissorção.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: USO DE MATERIAL DE BAIXO CUSTO COMO ADSORVENTE PARA  
REMOÇÃO DE NAPROXENO EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO

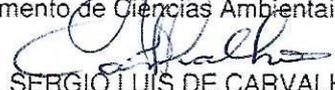
**AUTOR: CLAUDOMIRO VINICIUS MORENO PASCHOA**

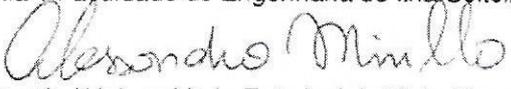
**ORIENTADORA: JULIANA HELOISA PINE AMERICO PINHEIRO**

**COORDENADOR: WILLIAM DEODATO ISIQUE**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em ENGENHARIA CIVIL,  
área: Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais pela Comissão Examinadora:

  
Prof.ª Dra. JULIANA HELOISA PINE AMERICO PINHEIRO  
Departamento de Ciências Ambientais / Universidade Brasil - UNIVBRASIL

  
Prof. Dr. SERGIO LUIS DE CARVALHO  
Departamento de Biologia e Zootecnia / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

  
Prof. Dr. ALESSANDRO MINILLO  
Centro de Estudos em Recursos Naturais / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul - UEMS

Ilha Solteira, 14 de fevereiro de 2020

## **DEDICATÓRIA**

Ana Laura, dedico este trabalho a você. Filha, você desperta em mim os melhores sorrisos, me dá forças para continuar, você foi o melhor presente que a vida me deu.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, pela força concedida nos momentos de dificuldades e também pelas pessoas incríveis que colocou em meu caminho, ao longo dessa jornada;

Agradeço à minha filha Ana Laura, que mesmo tão pequenina desperta em mim uma força imensa. Filha, você foi fundamental.

Agradeço minha mãe Adelice, pelo apoio, pelas orações, elas sempre foram bem recebidas. Obrigado por ser orgulhar de mim.

Pai, desde que se foi, você emana uma força que me acompanha de outro plano, sei que está sempre comigo, obrigado por guiar meus passos. Você vive em mim.

Agradeço à minha esposa Mariana que não mediu esforços ao me apoiar ao longo dessa jornada, sempre me motivando. Obrigado por acreditar em mim.

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UNESP pela disponibilização de meios para a realização da pesquisa.

A Profa. Dra. Juliana Heloisa Pinê Américo Pinheiro, agradeço pelo aceite na orientação, pela oportunidade, por todos os ensinamentos. Uma pessoa que com paciência e maestria compartilha o que o ser humano tem de mais valioso, o conhecimento.

Ao Dr. William Deodato Isique, pelo auxílio nas análises laboratoriais e por todos os ensinamentos e orientações.

Ao meu amigo Gledson, agradeço a parceria nas análises laboratoriais e nas viagens, agradeço também por toda ajuda, apoio ao longo da jornada.

Aos amigos e companheiros de trabalho, irmãos na amizade que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em toda minha vida.

“Todos têm o direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”

(Artigo 225 da Constituição Federal do Brasil)

## RESUMO

Anualmente em todo o mundo, consome-se uma grande quantidade de fármacos. Após seu uso, essas substâncias são parcialmente metabolizadas e excretadas na urina e fezes, as quais inevitavelmente chegam às estações de tratamento de esgoto (ETEs), onde são tratadas, juntamente com outros constituintes orgânicos e inorgânicos do efluente. O problema de poluição ambiental ocorre porque muitos desses fármacos, inclusive o naproxeno, não são completamente removidos nas ETEs convencionais e atingem as águas superficiais. O objetivo desse estudo foi verificar a possibilidade do uso de um material adsorvente composto de polietileno tereftalato com cinza de bagaço de cana funcionalizado com óxido de ferro (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>) na remoção do anti-inflamatório naproxeno em água de abastecimento. Avaliou-se preliminarmente se haveria características viáveis em ser um adsorvente aquedado a usos diversos. Após a confirmação da viabilidade do material, foi realizado o ensaio em batelada, com a avaliação do efeito de dosagem, cinética de adsorção, bem como os modelos de isoterma. Por fim, avaliou-se a capacidade de adsorção do compósito exposto ao fluxo contínuo de uma solução trabalho, realizou-se o ensaio de coluna de leito fixo. A determinação da concentração de naproxeno em água foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência. A caracterização da porosidade, do pH<sub>pzc</sub>, da área superficial, apresentaram-se muito próximas daquelas obtidas na literatura com carvão ativado, o que reforça a ideia que o material adsorvente se mostrou adequado. Em relação à cinética de adsorção, todos os resultados permitiram concluir que em meio aquoso, ocorreu a reação de pseudo-segunda ordem. O método de Langmuir foi o que melhor representou o modelo de isoterma de adsorção. O processo de adsorção em leito fixo removeu 98,47% de naproxeno com um tempo de operação até a ruptura de 16 horas, permanecendo ainda cerca de 19 horas para que houvesse a saturação da coluna. Portanto, o PETCBC/Fe<sup>3+</sup> pode representar um material adsorvente alternativo de uso em sistemas de filtros para volumes menores de água para remover o anti-inflamatório naproxeno.

**Palavras-chave:** Anti-inflamatório. Adsorvato. Cromatografia. Isoterma. Quimissorção.

## ABSTRACT

Every year around the world, a lot of drugs are consumed. After their use, these substances are partially metabolized and excreted in urine and faeces, which inevitably reach sewage treatment plants (STP), where they are treated, along with other organic and inorganic constituents of the effluent. The problem of environmental pollution occurs because many of these drugs, including naproxen, are not completely removed in conventional STP and reach surface waters. The objective of this study was to verify the possibility of using an adsorbent material composed of polyethylene terephthalate with cane bagasse ash functionalized with iron oxide (PETCBC / Fe<sup>3+</sup>) in the removal of the anti-inflammatory naproxen in drinking water. It was preliminarily assessed whether there would be viable characteristics in being an adsorbent heated to different uses. After confirming the viability of the material, the batch test was carried out, with the evaluation of the dosage effect, adsorption kinetics, as well as the isotherm models. Finally, the adsorption capacity of the composite exposed to the continuous flow of a working solution was evaluated, the fixed bed column test was carried out. The determination of the concentration of naproxen in water was carried out in a high performance liquid chromatograph. The characterization of porosity, pH<sub>pzc</sub>, surface area, were very close to those obtained in the literature with activated carbon, which reinforces the idea that the adsorbent material was shown to be adequate. Regarding the adsorption kinetics, all results allowed to conclude that in an aqueous medium, the pseudo-second order reaction occurred. The Langmuir method was the one that best represented the adsorption isotherm model. The fixed bed adsorption process removed 98.47% of naproxen with an operating time to break of 16 hours, remaining still about 19 hours for the column to saturate. Therefore, PETCBC / Fe<sup>3+</sup> may represent an alternative adsorbent material used in filter systems for smaller volumes of water to remove the anti-inflammatory naproxen.

**Keywords:** Anti-inflammatory. Adsorbate. Chromatography Isotherm. Chemisorption.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AINE	Anti-inflamatório não-esteroidal
ASTM	American Society for Testinf and Materials
Ca	Cálcio
CA	Carvão ativado
CAG	Carvão ativado granular
CBC	Cinza de bagaço de cana
CCL	Lista de candidatos contaminantes
CE's	Contaminantes emergentes
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
Coef. V	coeficiente de variação
CPE	Extração em Ponto de Nuvem
Cu	Cobre
DB	Demanda bioquímica de oxigênio
DIP	Difusão intrapartícula
DPR	Desvio padrão relativo
ETE's	Estações de tratamento de esgoto
Exat	Exatidão
Fe	Ferro
Fe <sup>2+</sup>	íon ferroso
Fe <sup>3+</sup>	íon férrico
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
H+	íons hidrogênio
H <sub>2</sub> O Milli-Q	Água ultrafiltrada
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico
HLLE	Extração Líquido-Líquido Homogênea
K	Potássio
LD	Limite de Detecção
LLE	Extração Líquido - Líquido
Log	Logaritmo
LQ	Limite de quantificação
MELLD	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva

MeOH	Metanol
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Matéria orgânica
Na	Sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NAP	Naproxeno
NAPCOR	National Association for PET container resources
OH-	Hidroxila
PET	Polietileno Tereftalato
pHpcz	pH de potencial de carga zero
POA	Processo oxidativo avançado
PPO	Pseudoprimeira ordem
PSO	Pseudosegunda ordem
R <sup>2</sup>	Coeficiente de correlação
Rec	recuperação
Rpm	Rotações por minuto
S	desvio padrão
S	Enxofre
Si	Sílica
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
x	média
ZTM	Zona de transferência de massa

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	fator de separação
$\Delta\%$	variação entre a % final e inicial de B
C	constante relacionada com a resistência à difusão ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
$C_0$	concentração do soluto na entrada da coluna ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_b$	ponto de ruptura
$C_e$	concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
$C_e$	concentração efluente do poluente ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
$C_o$	concentração afluente do poluente ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
$C_o$	concentração inicial ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
$C_{rup}$	concentração de ruptura ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_{sat}$	concentração do soluto na saída da coluna no ponto de ruptura ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_x$	ponto de saturação
$D_l$	densidade do líquido teste ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$D_p$	densidade aparente do propante ( $\text{g cm}^{-3}$ )
E	eficiência de remoção (%)
F	fluxo ( $\text{mL min}^{-1}$ )
K	fator de retenção
$k_1$	constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_2$	constante de PSO de taxa de adsorção ( $\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )
$k_d$	coeficiente de difusão intrapartícula ( $\mu\text{g g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$ )
$K_F$	constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\mu\text{g}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{ L}^{1/n}$ ).
$K_L$	constante de interação adsorvato/adsorvente ( $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$ )
ln	logaritmo natural
m	massa (g)
$m_b$	massa do balão vazio (g)
$m_b$	massa do balão volumétrico vazio (g)
$m_{b+l}$	massa do balão + líquido do teste (g)
$m_{b+l+p}$	massa do balão mais o líquido teste mais o propante (g)
$m_p$	massa aparente do propante (g)
n	constante relacionada à heterogeneidade da superfície
N	número de pratos
pKa	constante de dissociação

$q$	massa de adsorvente retido ( $\mu\text{g}$ )
$Q$	vazão ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$q_e$	quantidade adsorvidas de naproxeno no equilíbrio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
$q_e^2$	quantidade adsorvida de naproxeno ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
$q_{e\text{calculado}}$	capacidade de adsorção calculada ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$q_{e\text{experimental}}$	capacidade de adsorção obtida no experimento ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$q_{\text{max}}$	capacidade máxima de adsorção ( $\mu\text{g}^{-1}$ )
$q_{\text{rup}}$	quantidade adsorvida no leito até o ponto de ruptura ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$q_{\text{sat}}$	quantidade adsorvida no leito até o ponto de saturação ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$q_t$	quantidade adsorvidas de naproxeno no tempo $t$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
$R_G$	fator de separação
$R_L$	fator de adsorção mais favorável
$R_s$	resolução
$t$	tempo (min)
$t_{\text{calculado}}$	Teste de Student
$t_G$	tempo de gradiente
$t_{\text{rup}}$	tempo de ruptura (min)
$V$	volume da solução (L)
$V_{\text{ap}}$	volume aparente ( $\text{cm}^3$ )
$V_b$	volume de ruptura
$V_m$	volume morto
$V_x$	volume de saturação
$\beta$	beta

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais vias de exposição ao ambiente de fármacos.....	25
Figura 2 - Estrutura molecular do fármaco naproxeno .....	30
Figura 3 - Fluxograma típico da tecnologia de tratamento convencional de água ....	31
Figura 4 - Ensaio de cinética de adsorção em mesa agitadora à temperatura constante de 25°C .....	38
Figura 5 - Esquema do sistema descendente de adsorção em coluna de leito fixo ..	42
Figura 6 - Modelo de instalação experimental para os ensaios de adsorção de naproxeno em coluna de leito fixo .....	43
Figura 7 - Diagrama simplificado do processo de Microextração Líquido-Líquido dispersiva .....	44
Figura 8 - Curva analítica do naproxeno .....	46
Figura 9 - PETCBC/Fe <sup>3+</sup> - Compósito de polietileno tereftalato combinado .....	48
Figura 10 - Massa de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe <sup>3+</sup> ) em relação a porcentagem de remoção de naproxeno em meio aquoso.....	50
Figura 11 - Regressão linear de pseudo-segunda ordem no processo de adsorção de naproxeno em solução aquosa na temperatura ambiente utilizando adsorvente de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe <sup>3+</sup> ) sem adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	52
Figura 12 - Regressão linear de pseudo-segunda ordem no processo de adsorção de naproxeno em solução aquosa com temperatura constante de 25° C utilizando adsorvente composto de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe <sup>3+</sup> ) .....	54
Figura 13 - Regressão linear de pseudo-segunda ordem no processo de adsorção de naproxeno em solução aquosa com temperatura constante de 35° C utilizando adsorvente de polietileno combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe <sup>3+</sup> ) .....	55

Figura 14 - Regressão linear de pseudo-segunda ordem no processo de adsorção de naproxeno em solução aquosa com temperatura constante de 45° C utilizando adsorvente de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe <sup>3+</sup> ).....	56
Figura 15 - Isotermas de adsorção de naproxeno em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe <sup>3+</sup> ) e ajustes das curvas de Langmuir para a temperatura 25, 35 e 45 °C. ....	60
Figura 16 - Isotermas de adsorção de naproxeno em solução aquosa simulando....	60
Figura 17 - Isotermas de adsorção de naproxeno em solução aquosa simulando....	61
Figura 18 - Curva de ruptura do processo de adsorção de naproxeno em coluna de leito fixo empacotado com material adsorvente de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe <sup>3+</sup> ) em temperatura ambiente.....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fármacos detectados no meio hídrico .....	26
Tabela 2 - Concentrações médias de naproxeno detectadas em esgotos, efluentes e águas superficiais.....	27
Tabela 3 - Modelos de equações de isotermas de adsorção de Langmuir .....	40
Tabela 4 - Efeito da dosagem do polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe <sup>3+</sup> ) em relação a capacidade de adsorção e o percentual de remoção de naproxeno em meio aquoso .....	50
Tabela 5 - Coeficiente de determinação dos modelos de cinética no processo de adsorção de naproxeno em solução aquosa utilizando adsorvente de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe <sup>3+</sup> ) de acordo com a temperatura e presença de peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	51
Tabela 6 - Reação de cinética de adsorção e porcentagem de remoção de naproxeno em solução aquosa na temperatura ambiente (25°C a 30°C) sem adição de peróxido de hidrogênio.....	52
Tabela 7 - Reação de cinética de adsorção e porcentagem de remoção de naproxeno em solução aquosa a uma temperatura constante de 25° C.....	53
Tabela 8 - Reação de cinética de adsorção e porcentagem de remoção de naproxeno em solução aquosa a uma temperatura constante de 35° C.....	54
Tabela 9 - Reação de cinética de adsorção e porcentagem de remoção de naproxeno em solução aquosa a uma temperatura constante de 45°C.....	56
Tabela 10 - Dados de isoterma realizada em temperatura ambiente sem adição de peróxido de hidrogênio na adsorção de naproxeno em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente composto de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe <sup>3+</sup> ).....	57
Tabela 11 - Dados de isoterma realizada em temperatura constante de 25°C com adição de peróxido de hidrogênio na adsorção de naproxeno em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente composto de polietileno	

tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe <sup>3+</sup> ). .....	57
Tabela 12 - Dados de isoterma realizada em temperatura constante de 35°C com adição de peróxido de hidrogênio na adsorção de naproxeno em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente composto de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe <sup>3+</sup> ). .....	58
Tabela 13 - Dados de isoterma realizada em temperatura constante de 45°C com adição de peróxido de hidrogênio na adsorção de naproxeno em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente composto de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe <sup>3+</sup> ). .....	59
Tabela 14 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich das isotermas de adsorção de naproxeno em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno tereftalato com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe <sup>3+</sup> ) nas temperaturas de 25, 35, 45 °C e ambiente. ....	62

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	23
2.1	OBJETIVO GERAL .....	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	24
3.1	FÁRMACOS, CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL E SEUS AGRAVANTES.....	24
3.2	O DESCARTE DE FÁRMACOS NO BRASIL .....	27
3.3	TÉCNICAS PARA EVITAR O DESCARTE DE FÁRMACOS PARA O MEIO AMBIENTE .....	28
3.4	NAPROXENO (NAP) .....	28
3.5	TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA .....	30
3.6	PROCESSOS E TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES.....	32
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	34
4.1	O PREPARO DAS AMOSTRAS DE SOLUÇÃO SINTÉTICA CONTENDO NAPROXENO.....	34
4.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO COMPÓSITO DE PETCBC/Fe <sup>3+</sup> . .....	34
<b>4.2.1</b>	<b>Microscópio eletrônico de varredura (MEV)</b> .....	34
<b>4.2.2</b>	<b>Caracterização da densidade do adsorvente</b> .....	35
<b>4.2.3</b>	<b>Ponto de carga zero (pHPCZ)</b> .....	36
4.3	DETERMINAÇÃO DA MASSA DE PETCBC/FE <sup>3+</sup> PARA ADSORÇÃO DE NAPROXENO EM ÁGUA DEIONIZADA.....	36
4.4	ESTUDO CINÉTICO PARA ADSORÇÃO.....	36
4.5	ESTUDO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	38
<b>4.5.1</b>	<b>Equações de Langmuir</b> .....	38
4.6	ESTUDO DA COLUNA EM LEITO FIXO .....	41

4.7	MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA (MELLD) E ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS DO NAPROXENO .....	43
4.8	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS .....	45
4.9	USO DA ELUIÇÃO GRADIENTE .....	47
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>48</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO POLIETILENO COMBINADO COM A CINZA DE BAGAÇO DE CANA FUNCIONALIZADO (PETCBC/FE <sup>3+</sup> ) .....	48
5.2	DETERMINAÇÕES DA MASSA DE POLIETILENO TEREFTALATO COMBINADO COM A CINZA DE BAGAÇO DE CANA FUNCIONALIZADO (PETCBC/FE <sup>3+</sup> ).....	50
5.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	51
5.4	ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	56
5.5	PROCESSO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO .....	63
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>65</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>66</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A população mundial consome uma grande quantidade de fármacos de diferentes classes como: antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, antidepressivos, agentes quimioterápicos e drogas contraceptivas (CARVALHO *et al.*, 2009).

Após a ingestão, o fármaco é parcialmente metabolizado e excretado na urina e fezes, que inevitavelmente chegam às estações de tratamento de esgoto (ETEs), onde são tratados, juntamente com outros constituintes orgânicos e inorgânicos do efluente. O problema persiste mesmo após o tratamento, muitas vezes estes fármacos não são removidos pelas ETEs convencionais completamente (GEBHARDT; SCHRÖDER, 2007).

A presença de fármacos na água potável relaciona este problema ao desenvolvimento econômico e social do país, pois está associado à disponibilidade de água de boa qualidade à sociedade e a capacidade de conservação dos seus recursos hídricos (LIBÂNIO, 2010).

A frequente ocorrência de fármacos no ambiente aquático e na água potável tem levantado a questão sobre o seu impacto no ambiente e na saúde pública, pois os produtos farmacêuticos são originalmente fabricados com o objetivo de causar efeitos biológicos específicos para minimizar ou combater um determinado problema (KÜMMERER, 2009).

Devido a sua frequente ocorrência, persistência e potencial ecotoxicológico no meio ambiente, estes fármacos são considerados agravantes à saúde dos seres humanos. Assim, uma questão emergente na ciência e na engenharia do meio ambiente tem sido o desenvolvimento ativo de processos que promovam a remoção efetiva de fármacos, junto com outros poluentes prioritários (CARVALHO *et al.*, 2009).

O naproxeno (NAP), é um composto que pertence a uma classe de fármacos conhecidos como anti-inflamatórios, com propriedades analgésicas e antipiréticas. Esse fármaco é indicado para o alívio de estados dolorosos agudos, nos quais existe um componente inflamatório com finalidade de aliviar dores, caracterizando o NAP como um, dos muitos fármacos que é amplamente usado pela população, uma vez que a prescrição médica do mesmo não é necessária, o que facilita a sua comercialização (BRASIL, 2003).

Este medicamento tem sido detectado em águas de superfície, apresentando concentrações da ordem dos  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$  com muita frequência, o mesmo apresenta um baixo índice de biodegradabilidade, que geralmente resulta em baixas taxas de eliminação durante o tratamento biológico de efluentes (GARRISON; POPE; ALLEN, 1976).

A Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº. 357 de 2005 aponta o uso dos corpos d'água no Brasil segundo enquadramento em diferentes classes, estas mediante características em seus parâmetros físicos, químicos, substâncias contidas, além de microrganismos e elementos que venham a estar presentes nestas águas (BRASIL, 2005). Contudo, os padrões limites estabelecidos para concentrações de compostos farmacológicos presentes nestas classes de águas são inexistentes, o que dificulta sua fiscalização pelos órgãos de controle ambiental.

Uma vez que os processos convencionais de tratamento de água e efluentes são incapazes de eliminar completamente esses compostos persistentes, é necessário desenvolver tecnologias avançadas (KIM *et al.*, 2009). Várias dessas tecnologias têm merecido destaque, pois apresentam soluções efetivas na remoção de fármacos presentes em águas (GÖBEL *et al.*, 2007; KIM *et al.*, 2009).

Dentre os materiais adsorventes, destaca-se o carvão ativado (CA), contudo ainda um pouco inviável devido ao seu custo comercial. Com isso, pesquisadores buscam por meio de estudos, identificar adsorventes naturais de baixo custo que possam substituir o CA com a mesma ou até melhor eficiência (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Neste trabalho usou-se o compósito PETCBC/ $\text{Fe}^{3+}$  como um adsorvente, em que o custo desse material funcionalizado é o diferencial, podendo chegar a 0,32 reais por kg. Valor esse menor se comparado com os outros adsorvente a base de carvão ativado de origem vegetal ou mineral que podem variar de 3 a 30 reais por kg para o CA vegetal e mineral, respectivamente (SALOMÃO *et al.*, 2019).

Este estudo se faz necessário, pois trata do material adsorvente economicamente viável, com baixo custo, com a finalidade de remover contaminantes emergentes, por exemplo, o naproxeno, permitindo assim melhorias no tratamento de esgoto e da água de abastecimento.

O processo de adsorção tornou-se uma ferramenta viável no tratamento de esgoto e para o tratamento de água de abastecimento, devido a suas aplicações

práticas na indústria e principalmente na proteção ambiental (DABROWSKI, 2001; CRINI, 2005).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Verificar a possibilidade do uso de um material adsorvente composto de polietileno tereftalato agregado com cinza de bagaço de cana funcionalizado com óxido de ferro (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>) na remoção do naproxeno em água de abastecimento.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Definir a melhor massa do compósito de PETCBC/Fe<sup>3+</sup> para adsorção de uma solução naproxeno com concentração conhecida simulando a contaminação em água de abastecimento;

Calcular as isotermas de adsorção do PETCBC/Fe<sup>3+</sup> para uma solução trabalho contendo naproxeno;

Calcular as cinéticas de adsorção do PETCBC/Fe<sup>3+</sup> para uma solução trabalho contendo naproxeno e suas interações físicas e químicas;

Avaliar a influência da temperatura sobre os processos de cinética e isoterma de adsorção, de acordo com a interação entre o naproxeno e o PETCBC/Fe<sup>3+</sup>;

Determinar o tempo de saturação da coluna de leito fixo em fluxo contínuo de solução trabalho de naproxeno;

Averiguar quantos ciclos de utilização do compósito PETCBC/Fe<sup>3</sup> são possíveis por meio de sua dessorção.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 FÁRMACOS, CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL E SEUS AGRAVANTES

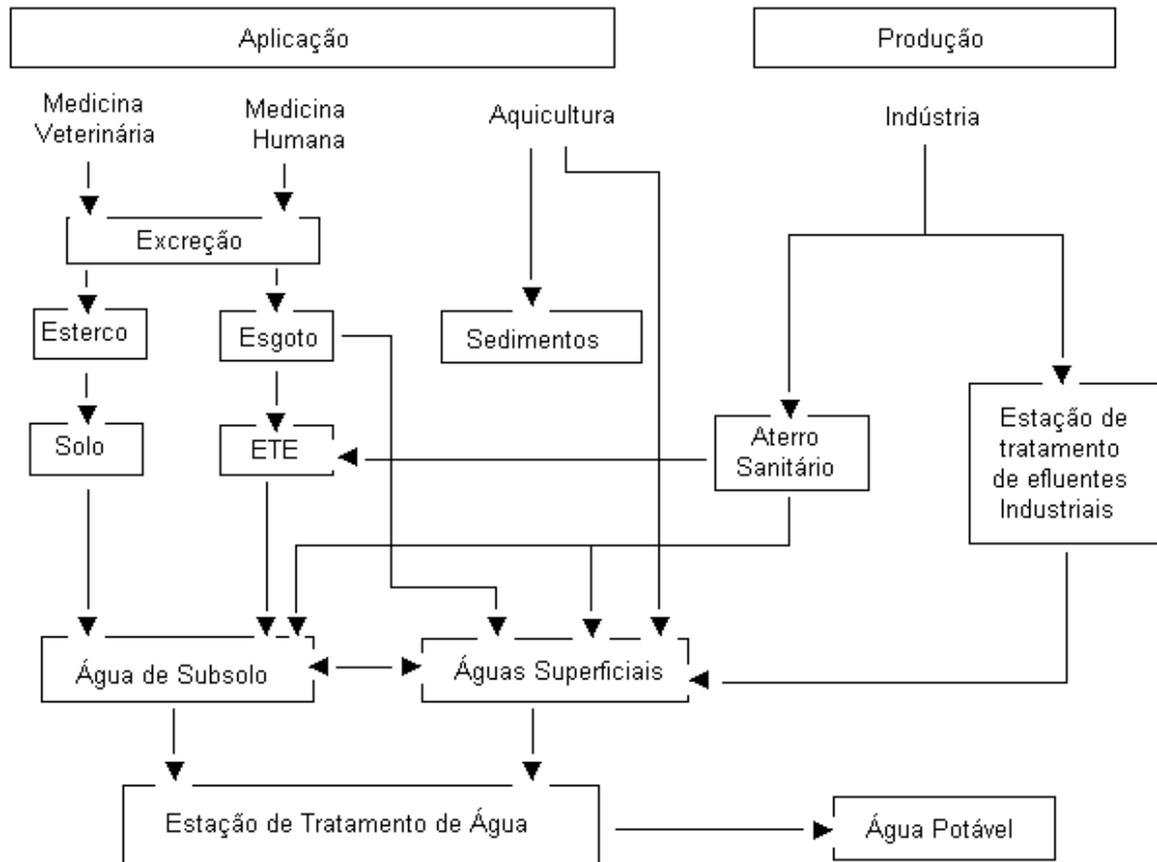
A diminuição na qualidade da água disponível aos seres humanos tem sido a grande preocupação mundial deste século, esta causada pelo mau gerenciamento das questões ambientais, principalmente devido à presença de contaminantes emergentes que atingem o ambiente aquático, pertinente ao crescimento populacional contínuo, práticas de produção de alimentos, a industrialização e mudança nos padrões de vida (IDE *et al.*, 2017).

No grupo dos contaminantes emergentes, os fármacos despertam a atenção devido a sua liberação permanentemente no meio ambiente, principalmente a partir do lançamento via efluentes municipais, indústrias e também por meio de descargas difusas de origem urbana e agrícola (BILA; DEZOTTI, 2003).

Com o objetivo de promover efeitos biológicos específicos nos organismos os fármacos podem ser consumidos de maneira oral, dérmica que consiste em aplicação direta na pele e mucosas, ou parenteral que são injeções e infusões. Depois de consumido, essas substâncias são absorvidas, distribuídas, parcialmente metabolizadas, e finalmente excretadas do corpo por meio das fezes e da urina, em suas formas originais, conjugadas ou como metabólitos, sendo destinadas às ETEs (TAMBOSI, 2008).

Há várias fontes possíveis e rotas para a ocorrência de fármacos no ambiente aquático. Bila e Dezotti (2003) descrevem as principais vias de exposição ao ambiente para os diferentes tipos de fármacos, que podem ser observados na Figura 1.

Figura 1 - Principais vias de exposição ao ambiente de fármacos



Fonte: Adaptado de Bila e Dezotti (2003).

No Brasil, os fármacos e alguns dos seus metabólitos foram detectados em esgoto bruto, em efluente de ETEs e em águas superficiais, demonstrando que a taxa de remoção destes compostos durante a passagem pelas ETEs variam de 12 a 90%, dependendo do composto (TERNES, 1998; STUMPF *et al.*, 1999; GHISELLI, 2006; AMÉRICO-PINHEIRO *et al.*, 2017; RAGASSI *et al.*, 2019).

Na Tabela 1, são apresentados fármacos como o naproxeno que foram detectados no meio hídrico. Esses compostos, geralmente, estão presentes na formulação dos medicamentos mais populares, de uso contínuo e muitas vezes vendido sem prescrição médica (ZWIENER; FRIMMEL, 2003).

Os fármacos detectados em águas naturais apresentam riscos de toxicidade para o ecossistema. Em ambiente natural, esses compostos podem bioacumular-se, afetando a saúde e o funcionamento do ecossistema, acarretando efeitos adversos para os organismos aquáticos e terrestres (DAUGHTON; TERNES, 1999; KHETAN; COLLINS, 2007).

**Tabela 1 - Fármacos detectados no meio hídrico**

<b>Classes dos compostos farmacêuticos</b>	<b>Compostos Farmacêuticos</b>
Analgésicos / Anti-inflamatórios	Naproxeno, diclofenaco, ibuprofeno, cetoprofeno, fenoprofeno, ácido acetilsalicílico.
Antibióticos	Sulfametoxazol, sulfametazina
Reguladores de Lípidos	Bezafibrato, gemfibrozil, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico
Antipilépticos	Carbamazepina, primidona
Beta-bloqueadores	Metoprolol, propranolol, nadolol, timolol

Fonte: Adaptado de Drewes *et al.*, (2007).

A ocorrência contínua dos fármacos representa uma ameaça potencial à saúde pública e ao meio ambiente mesmo em concentrações subterapêuticas. Vários danos dessas substâncias no ambiente são apontados, como a feminização de peixes machos, a toxicidade aquática, a seleção de bactérias resistentes, à casos extremos de prejuízos aos seres humanos, como o aumento da incidência de câncer de mama, testicular e próstata, infertilidade, abortos espontâneos, distúrbios metabólicos e os riscos associados à resistência de bactérias a antibióticos (PÁDUA, 2009; MELO, *et al.*, 2009).

Os métodos adotados do tratamento de água convencional na remoção de compostos farmacêuticos integram processos como a filtração e a desinfecção. Especificamente, a aplicação de agentes químicos e físicos na desinfecção pode promover oxidação e/ou fotodegradação dos fármacos, enquanto a filtração pode removê-los por meio dos mecanismos de transporte e principalmente de adsorção, assim como faz com a matéria orgânica (KHETAN; COLLINS, 2007).

Em várias partes do mundo (Tabela 2) o fármaco naproxeno foi, detectado em esgoto doméstico e águas naturais, tornando-o um relevante assunto abordado internacionalmente.

**Tabela 2** - Concentrações médias de naproxeno detectadas em esgotos, efluentes e águas superficiais

Concentração média de naproxeno	Matriz	Referência
22,86 $\mu\text{gL}^{-1}$	Esgoto Bruto/Brasil	Ragassi <i>et al.</i> , (2019)
21,285 $\mu\text{g.L}^{-1}$	Efluente ETE/Brasil	Américo-Pinheiro <i>et al.</i> , (2017)
96,0 - 115,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água superficial/Brasil	Montagner; Jardim (2011)
5,22 $\mu\text{gL}^{-1}$	Efluente de ETE/Itália	Toxnet, (2009)
220 - 14000 $\mu\text{g L}^{-1}$	Efluente de ETE/Canadá	Brun <i>et al.</i> , (2006)
8,6 $\mu\text{gL}^{-1}$	Esgoto bruto/Finlândia	Vieno <i>et al.</i> , (2005)

### 3.2 O DESCARTE DE FÁRMACOS NO BRASIL

O impacto dos fármacos em organismos que vivem na biota aquática pode ocorrer após sua exposição em pequeno ou longo prazo. Estudos que detectaram fármacos e seus metabólitos no ambiente aquático apontam que grande parte destes compostos são provindas dos descartes inapropriados pelos seres humanos, os efeitos destes medicamentos podem ocorrer em qualquer nível da hierarquia biológica, inclusive em um ecossistema (TANOUE *et al.*, 2015).

Devido ao avanço da tecnologia industrial, milhares de compostos orgânicos potencialmente nocivos são lançados no meio ambiente, podendo alterar ciclos biológicos, devido a sua toxicidade e potencialidades carcinogênicas e mutagênicas (LARSEN *et al.*, 2004).

Do ponto de vista legal, o descarte inapropriado de medicamentos no Brasil, vencidos ou não utilizáveis, apontam sérios problemas para o meio ambiente, até mesmo para a saúde humana, esses compostos se enquadram como resíduos de serviços de saúde. No Brasil a Resolução RDC 306 de 2004 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece classificação dos resíduos de serviços de saúde e normas específicas para disposição dos mesmos (BRASIL, 2004).

### 3.3 TÉCNICAS PARA EVITAR O DESCARTE DE FÁRMACOS PARA O MEIO AMBIENTE

Geralmente, são indicadas quatro diferentes abordagens com intuito de potencializar a eficiência de remoção de micropoluentes de efluentes que indicam a otimização da tecnologia de tratamento existente, modernização de estações de tratamento existentes com nova tecnologia “end-of-pipe”, métodos de separação na fonte, e medidas de controle na fonte. A separação na fonte é uma abordagem recente, que recebe uma aceitação cada vez maior na comunidade de pesquisadores de tratamento de efluentes (LARSEN *et al.*, 2004).

Melhorias e modificações serão necessárias para contornar este problema. Por exemplo, o aumento do tempo de retenção de sólidos, durante processos de tratamento biológico, facilitará o desenvolvimento da população de bactérias com taxas de crescimento menores, podendo deste modo, permitir a sua aclimação para compostos recalcitrantes. (IKEHATA; NAGHASHKAR; EL-DIN, 2006).

Campanhas na mídia, representam uma possível solução que visa uma conscientização ativa, esclarecendo à população dos prejuízos e os impactos ambientais provindos do descarte inadequado desses medicamentos. É importante ressaltar ainda a necessidade de iniciativas dos municípios de pequeno porte, sendo que estes, em sua maioria não contam com postos da Vigilância Sanitária, nem sistema de coleta e disposição de resíduos adequados (LARSEN *et al.*, 2004).

### 3.4 NAPROXENO (NAP)

O NAP é um fármaco obtido por meio de uma sequência de reações, sua fórmula é  $C_{14}H_{14}O_3$  e sua estrutura molecular é apresentada na Figura 2 (SOVIZI, 2010).

Pertencente a uma classe dos anti-inflamatórios, com propriedades analgésicas e antipiréticas, o naproxeno é utilizado para o alívio de estados dolorosos agudos, nos quais existe um componente inflamatório com finalidade de aliviar dores como: dor de cabeça, artrite reumatoide, inclusive para mães que não estejam amamentando no pós-parto, por exemplo, dor de dente, dor abdominal e pélvica, sintomas da gripe e resfriado, após cirurgias, inclusive ortopédicas e extrações

dentárias, condições pós-traumáticas como entorses, distensões, contusões, dor decorrente da prática esportiva, entre outras finalidades (GRENNI *et al.*, 2013).

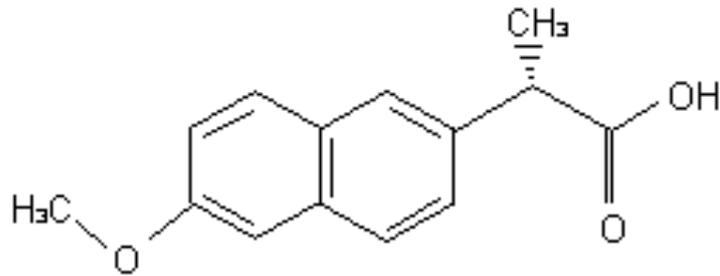
Os anti-inflamatórios são os fármacos mais estudados e com maior ocorrência nos ambientes aquáticos, dentre os diversos anti-inflamatórios de uso humano, o naproxeno e o diclofenaco foram apontados como uns dos mais tóxicos (SANTOS *et al.*, 2009).

O NAP apresenta um baixo índice de biodegradabilidade, que geralmente resulta em baixas taxas de eliminação durante o tratamento biológico de efluentes, e apenas uma porção menor é adsorvida ao lodo (MARCO-URREA *et al.*, 2010; VIENO, SILLANPÄÄ, 2014).

Considerado um fármaco biologicamente ativo, o NAP apresenta potencial para se acumular em organismos aquáticos, o que é um problema, visto que aproximadamente 95% da dose de naproxeno são excretadas na urina, primariamente como naproxeno (menos de 1%), 6-O-desmetil naproxeno (menos de 1%) ou seus conjugados (66 - 92%), cerca de 3% da dose, ou menos, é excretado nas fezes, a depuração é de cerca de 0,13mL/min/kg, este fármaco chega facilmente as estações de tratamento de esgoto, onde não é completamente removido, chegando facilmente ao curso d'água (BRAUSCH; RAND, 2011; LILLICRAP; LANGFORD; TOLLEFSEN 2011; TANOUE *et al.*, 2015).

A ocorrência deste contaminante em água potável pode representar um problema de saúde e um desafio ao gerenciamento de água em muitas regiões, principalmente onde a escassez de água e/ou tratamento desta não seja o mais eficiente (SHARMA *et al.*, 2019).

**Figura 2** - Estrutura molecular do fármaco naproxeno



Fonte: Adaptado de Sovizi, (2010).

Vieno, Tuhkanen e Kronberg (2005) observaram a ocorrência de alguns anti-inflamatórios em esgoto bruto na Finlândia, onde as concentrações médias foram  $23,4 \mu\text{gL}^{-1}$  para ibuprofeno,  $8,6 \mu\text{gL}^{-1}$  para naproxeno e  $0,46 \mu\text{gL}^{-1}$  para diclofenaco.

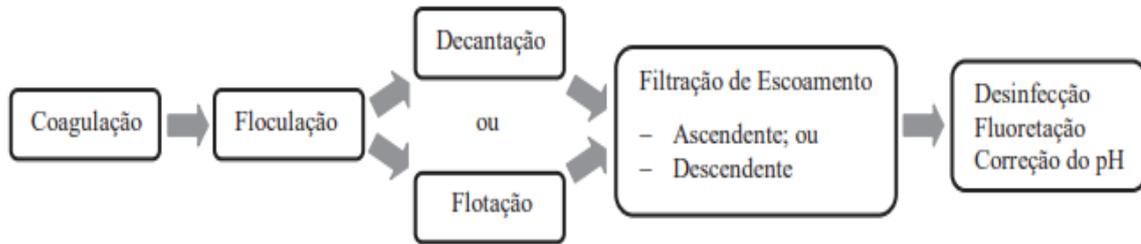
Os bioensaios realizados com NAP e alguns de seus subprodutos indicaram que este composto afeta diretamente na reprodução de crustáceos, no crescimento de algas e na reprodução de rotíferos podendo resultar na morte destes organismos (ISIDORI *et al.*, 2005).

### 3.5 TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA

O tratamento de água para fins de abastecimento público consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica, microrganismos e outras substâncias possivelmente deletérias à saúde humana, o tratamento convencional comumente utilizado nas estações de tratamento de água (ETA) consiste basicamente nas fases de clarificação, filtração e desinfecção (LIBÂNIO, 2010).

Clarificação é um processo onde se encontram as etapas de coagulação, floculação e decantação/flotação, etapas estas que objetivam à remoção de sólidos suspensos e parcela de sólidos dissolvidos, por outro lado na filtração, ocorre a remoção dos sólidos dissolvidos e microrganismos (bactérias, cistos e oocistos de protozoários), por fim, está o processo de desinfecção, que visa inativar microrganismos como bactérias e vírus, ainda presentes, bem como oxidam compostos dissolvidos passíveis de oxidação. (LIBÂNIO, 2010). Na Figura 3, encontra-se um fluxograma típico da tecnologia de tratamento convencional.

**Figura 3** - Fluxograma típico da tecnologia de tratamento convencional de água



Fonte: Adaptado de Libânio (2010).

A Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914/2011 que dispõe sobre o controle e vigilância da qualidade de água para consumo humano, estabelece critérios e procedimentos sobre parâmetros químicos e biológicos nos quais as ETA devem cumprir, por meio de 24 monitoramentos quinzenais e mensais, não contemplando, porém diversos micropoluentes. Essa portaria foi consolidada pela Portaria 5/2017 que de acordo com a Sessão II, “Do Controle e da Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade”, fica sob responsabilidade da Vigilância Sanitária Municipal controlar as análises feitas de acordo com o tipo de abastecimento. (BRASIL, 2011, 2017).

A poluição do ambiente aquático, provocada pelo ser humano, de uma forma direta ou indireta, pela introdução de substâncias inorgânicas ou orgânicas, produz inúmeros efeitos deletérios, alguns como o prejuízo aos seres vivos, o perigo a saúde humana, efeitos negativos às atividades aquáticas (MEYBECK; HELMER, 1992).

Técnicas complementares de tratamento de água vêm sendo estudadas com o intuito que a remoção de micropoluentes possa ser realizada de maneira efetiva, como por exemplo, pelo uso de carvão ativado em pó e granular, uso de membranas de filtração, processos oxidativos avançados ou pela combinação dessas técnicas (PÁDUA *et al.*, 2009).

Contudo ainda é incipiente uma normatização e documentos que regulamentem sobre a contaminação da água por fármacos, pois ainda fazem-se necessárias avaliações criteriosas sobre os limites seguros de concentrações destas substâncias na água potável, bem como, os efeitos desses no meio aquático; para por fim, estabelecer processos de tratamento que promovam a remoção adequada desses compostos da água potável.

### 3.6 PROCESSOS E TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES

O comportamento e destino de fármacos e seus metabólitos no ambiente aquático ainda não é bem conhecido. A baixa volatilidade desses compostos indica que sua distribuição no meio ambiente acontecerá principalmente por meio de transporte aquoso, podendo ser também através da cadeia alimentar e dispersão. No tratamento de esgoto, dois processos de eliminação são geralmente importantes: adsorção em sólidos suspensos (lodo de esgoto) e biodegradação (GOLET; ALDER; GIGER, 2002).

A adsorção depende das características do fármaco (hidrofobicidade e interações eletrostáticas), e dessa forma, conforme as características, o fármaco irá se agregar com partículas ou micro-organismos. Para fármacos com caráter ácido, como o naproxeno, uma redução de pH aumenta razoavelmente este processo. Em pH neutro, esses compostos farmacêuticos possuem carga negativa, por isso, ocorrem principalmente na fase dissolvida no efluente. (TEMES *et al.*, 2002).

O NAP pode estar presente nas águas brutas e tratadas em diferentes concentrações, dependendo das eficiências de estações convencionais de tratamento de água (ETA) e esgoto (ETEs) os esgotos domésticos muitas vezes são lançados sem tratamento nos corpos d'água, o que agrava ainda mais a situação (PÁDUA, 2009).

A presença de fármacos em ambientes aquáticos constitui um problema ambiental grave uma vez que estes compostos são extremamente resistentes a processos de degradação biológica e geralmente passam intactos por plantas de tratamento de água e esgoto (AL-ODAINI *et al.*, 2013).

A Resolução CONAMA n°. 430 de 2011, teve como objetivo estabelecer diretrizes para a gestão de efluentes, como o controle dos corpos receptores a partir de ensaios de toxicidade. Nesta resolução, poucas alterações foram realizadas ao longo dos anos, relacionadas aos limites aceitáveis para muitas substâncias, principalmente fármacos. Essa resolução define alguns parâmetros de tratamento e lançamentos de efluentes no ambiente de acordo com ensaio de toxicidade, porém não há padrões limites estabelecidos para os fármacos (BRASIL, 2011).

Conhecida como um processo físico, a adsorção é um meio de remoção que pode ocorrer naturalmente no ambiente ou em processos usuais de tratamento de

esgotos (lodos ativados ou materiais adsorventes) através da adesão dos fármacos presentes na fase aquosa a uma fase sólida. Além disso, outro processo físico que pode ser aplicado em ETEs é a filtração em membrana. Lodos ativados é a tecnologia aplicada em ETEs na qual a remoção ocorre em dois estágios: adsorção em sólidos suspensos e degradação (SILVA, 2013).

Durante o estágio de adsorção, a remoção pode ser afetada por alguns parâmetros como tamanho de partícula, carbono orgânico total, pH, temperatura, salinidade e competição por outros íons ou compostos (SILVA; OTERO; ESTEVES, 2012).

O carvão ativado, devido às suas propriedades mostra-se eficaz na remoção de vários poluentes orgânicos e inorgânicos e pode ser empregado em processos de tratamento de água para consumo humano. Há também outros materiais que podem ser utilizados como quitina, quitosano, resina de troca iônica derivada de carbono e polímeros à base de esteroides, a filtração em membrana mostrou-se uma alternativa utilizada em tratamentos avançados de remoção, na qual os poluentes são retidos em membrana semipermeável devido às suas propriedades físico-químicas (SILVA; OTERO; ESTEVES, 2012).

Mediante tantas técnicas para eliminação de fármacos e outros micropoluentes da água em tratamento, o uso do polietileno tereftalato (PET) como um material adsorvente vem chamando atenção dos pesquisadores, pelo seu baixo custo e por não representar dificuldade econômica na sua implementação em grande escala nos tratamentos de água. Dessa forma, avaliando o baixo custo de aquisição do PET após seu descarte, agregado ao seu alto potencial de material adsorvente, alcançando valores próximos de 100% de adsorção para alguns fármacos, inclusive o NAP, este é um procedimento considerado lucrativo (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009).

O monitoramento da eficiência de remoção destes compostos ao passar pelos sistemas atuais de tratamento é importante, pois, no futuro, podem ser necessárias adaptações, ou mesmo a implantação de sistemas de tratamento complementar e mais eficaz, para a remoção de fármacos do ambiente (BROOKS *et al.*, 2003).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Todos os ensaios de preparação e avaliação do desempenho do compósito de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado com ferro (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>) desta pesquisa foram realizados no Laboratório de Saneamento do Departamento de Engenharia Civil, da Universidade Estadual Paulista, campi de Ilha Solteira, SP.

Este estudo também contou com apoio e colaboração de pesquisadores do laboratório de Química de Materiais desta Faculdade para a etapa de análise das características estruturais a superfície do PETCBC/Fe<sup>3+</sup> realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura.

Avaliou-se preliminarmente se haveria características viáveis em ser um bom adsorvente, o compósito de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado com ferro (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>). Após a confirmação da viabilidade do material, foi realizado o ensaio em batelada, permitindo assim a avaliação o efeito dosagem, cinética de adsorção, bem como os modelos de isoterma. Por fim, para observar a capacidade de adsorção do compósito sendo exposto ao fluxo contínuo de uma solução trabalho, realizou-se o ensaio de coluna de leito fixo.

### 4.1 O PREPARO DAS AMOSTRAS DE SOLUÇÃO SINTÉTICA CONTENDO NAPROXENO

Uma solução de naproxeno (97% de grau de pureza, marca “Nanjing Dorra Pharmaceutical Technology” Cg. Ltd/ - China) de concentração 2,51 g.L<sup>-1</sup> foi diluída em água deionizada afim de simular uma água de abastecimento contaminada com o anti-inflamatório.

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO COMPÓSITO DE PETCBC/Fe<sup>3+</sup>.

#### 4.2.1 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

A verificação da porosidade do compósito de PETCBC/Fe<sup>3+</sup> foi realizada para conhecer a superfície do adsorvente, pois a intensidade da adsorção é proporcional à

área superficial específica visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. A partir disso, uma amostra do material compósito PETCBC/Fe<sup>3+</sup> foi levada ao laboratório e analisada por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Zeiss EVO LS15, com capacidade até 20.000 vezes de magnificação.

#### 4.2.2 CARACTERIZAÇÃO DA DENSIDADE DO ADSORVENTE

A densidade aparente é a relação de massa por unidade de volume do adsorvente e foi determinada separando-se uma massa conhecida do adsorvente PETCBC/Fe<sup>3+</sup>, devidamente seca, colocada em um balão volumétrico de massa pré-determinada em balança de alta precisão. O balão foi completado com água deionizada e pesado novamente. Após esses procedimentos realizou-se os cálculos a partir das Equações 1 e 2 para avaliar a densidade do material adsorvente PETCBC/Fe<sup>3+</sup>.

$$D_l = \frac{m_{b+l} - m_b}{50} \quad (1)$$

Em que:

$m_{b+l}$  equivale a massa do balão volumétrico + líquido de teste (g);  $m_b$  é a massa do balão volumétrico vazio (g);  $D_l$  é igual à densidade do líquido de teste, em g/cm<sup>3</sup> e 50 refere-se ao volume do picnômetro, em cm<sup>3</sup> (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Tendo realizado o ensaio da densidade do líquido a ser utilizado, aplica-se o mesmo na Equação 2.

$$D_p = \frac{m_p}{50 - \frac{(m_{b+l+p} - m_b - m_p)}{D_l}} \quad (2)$$

Em que:

$D_p$  = massa específica aparente do propante, em g.cm<sup>3</sup>;  $m_p$  = massa do propante, em g;  $m_{b+l+p}$  = massa do balão mais o líquido de teste mais o propante, em g;  $m_b$  = massa do balão vazio, em g;  $D_l$  = densidade do líquido de teste, em g.cm<sup>3</sup> e 50 = volume do picnômetro, em cm<sup>3</sup> (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

### 4.2.3 Ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)

O parâmetro do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) representa o valor de pH no qual um composto apresenta carga superficial com o número de cargas positivas que é igual ao número de cargas negativas, ou seja, eletricamente nula em sua superfície.

Para a realização, o ensaio assegurou-se no método proposto por Regalbuto e Robles (2004), método do “experimento dos 11 pontos”. O procedimento para a análise do pH<sub>PCZ</sub> consistiu em adicionar 0,3 g do adsorvente em 25 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, sob 12 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. O equilíbrio em banho termostático manteve-se em 24 horas, após esse período sob agitação de 150 rpm, a 25°C, mesa agitadora orbital (Deltalab), as soluções foram filtradas e o pH final da solução anotado. O pH<sub>PCZ</sub> corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial.

## 4.3 DETERMINAÇÃO DA MASSA DE PETCBC/Fe<sup>3+</sup> PARA ADSORÇÃO DE NAPROXENO EM ÁGUA DEIONIZADA

Para os ensaios de adsorção foram testadas 6 concentrações de massas de PETCBC/Fe<sup>3+</sup> (0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40 e 0,50 g) acondicionadas em erlenmeyers contendo 25 mL da solução aquosa e naproxeno na concentração de 1000 µg.L<sup>-1</sup>, sobre a presença e ausência de peróxido de hidrogênio (500 µL) em pH ~ 7,00.

Os ensaios foram realizados em triplicata, com o intuito de determinar a massa de PETCBC/Fe<sup>3+</sup> que melhor adsorve e remove o naproxeno da água de abastecimento. Os erlenmeyers foram colocados em mesa agitadora orbital (Deltalab) à 150 rpm por 24 h em temperatura de 25 °C. Posteriormente, estas soluções foram extraídas, preparadas para a análise cromatográfica.

## 4.4 ESTUDO CINÉTICO PARA ADSORÇÃO

Para os ensaios de cinética de adsorção uma massa pré-determinada do adsorvente PETCBC/Fe<sup>3+</sup> foi utilizada com tempo de contato variando de (5 a 180 min), 7 erlenmeyers de 125 mL contendo 25 mL de solução aquosa de naproxeno

(1000  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) em temperatura ambiente e pH  $\sim 7,00$ . Na presença e ausência do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 500  $\mu\text{L}$  como descrito no Item (4.4), foram colocadas sob agitação de 150 rpm em três temperaturas distintas (25°C, 35°C e 45°C) com o objetivo para se avaliar o efeito da temperatura no tempo de contato (Figura 4). Ao final de cada intervalo de agitação as soluções foram filtradas e preparadas para as análises cromatográficas.

A capacidade de adsorção em cada tempo investigado,  $q_t$  foi calculada segundo as Equações 3, 4 e 5:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (3)$$

Em que:

$k_1$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (HO, 2004).

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)} \quad (4)$$

Em que:

$q_e^2$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente,  $k_2$  é a constante de taxa de adsorção ( $\text{g}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo em minutos (HO, 2004).

$$q_t = k_d \cdot t^{0,5} + C \quad (5)$$

Em que:

$q_t$  é a quantidade de soluto adsorvida no tempo  $t$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $k_d$  é o coeficiente de difusão intrapartícula ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$ );  $t$  é o tempo em minutos e  $C$  é uma constante relacionada com a resistência à difusão ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (HO, 2004).

**Figura 4** - Ensaio de cinética de adsorção em mesa agitadora à temperatura constante de 25°C



Fonte: Próprio autor, 2019.

#### 4.5 ESTUDO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Da mesma forma que no item 4.4 os ensaios da isoterma de adsorção foram realizados alterando-se diferentes concentrações de naproxeno na faixa de 31,25 a 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  e pH  $\sim 7,00$ . Ao término do tempo de agitação, as soluções em suspensões foram centrifugadas, filtradas e preparadas para as análises cromatográficas. As quantidades adsorvidas por unidade de massa nas condições de equilíbrio foram calculadas pelas equações de Langmuir e Freundlich descritas na Tabela 3 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram aplicados no ajuste dos dados experimentais (LANGMUIR, 1916; FREUNDLICH, 1906).

##### 4.5.1 Cálculo das isotermas de adsorção para o naproxeno

Para o cálculo das isotermas de adsorção, foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich, conforme descritas pelas equações a seguir.

As Equações 6 e 7, representa a isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1916a):

$$q = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equação 6}$$

Em que:

$q$  é quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $q_{max}$  refere-se a capacidade máxima de adsorção ( $\mu\text{g}^{-1}$ );  $K_L$  = constante de interação adsorvato/adsorvente ( $\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ ) e  $C_e$  a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

$K_L$  refere-se à constante de Langmuir ( $\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ );  $C_0$  denota à concentração inicial de adsorvato ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e  $R_L$  tende a caracterizar o processo de adsorção, em favorável, linear ou desfavorável.

Segundo Nascimento *et al.* (2014) as duas primeiras Equações (8 e 9) da tabela 3 são as formas mais utilizadas na modelagem da isoterma de Langmuir e com base na terceira Equação 10 da tabela 3, ao plotar o gráfico, este resultará em uma linha reta, com inclinação em  $\frac{1}{K_L} \cdot q_{max}$ . e interceptação em  $\frac{1}{q_{max}}$ . E assim, conhecendo os valores da inclinação e seu intercepte, pode-se facilmente calcular os valores para os dois parâmetros  $K_L$  e  $q_{max}$ . Em geral, adsorventes eficientes apresentam altos valores de  $q_{max}$  e  $K_L$ . A constante  $K_L$  está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

**Tabela 3 - Modelos de equações de isotermas de adsorção de Langmuir**

Isoterma	Forma não lielar	Forma não lielar		Plotagem do gráfico
		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{max.}} + \frac{C_e}{q_{max}}$	Equação 8	$\frac{C_e}{q_e}$ vs $C_e$
		$\frac{1}{q_e}$ $= \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{max.} \cdot C_e}$	Equação 9	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$
<b>Langmuir</b>	$q_e = \frac{q_{max.} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$			
		$q_e = q_{max} \frac{q_e}{K_L \cdot C_e}$	Equação 10	$q_e$ vs $\frac{q_e}{K_L \cdot C_e}$
		$\frac{q_e}{C_e} = K_L \cdot q_{max.} - K_L \cdot q_e$	Equação 11	$\frac{q_e}{C_e}$ vs $q_e$

Fonte: Langmuir (1916).

Em continuidade dos ensaios de adsorção, as equações 12 e 13 representam a isoterma de Freundlich.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 12}$$

Em que:

$q_e$  é quantidade de soluto adsorvido ( $\mu\text{g g}^{-1}$ );  $C_e$  concentração de equilíbrio em solução ( $\mu\text{g L}^{-1}$ );  $1/n$  = constante relacionada à heterogeneidade da superfície e  $K_F$  a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\mu\text{g}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1} \text{L}^{1/n})$ ) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Contudo, a plotagem do gráfico da Equação 13 pode ser expressa na forma linearizada, aplicando a função logarítmica em cada lado, resultando na equação 13.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad \text{Equação 13}$$

Dessa forma a determinação dos valores de  $K_L$  e  $1/n$  estão condicionados ao gráfico de  $q$  vs  $\log C_e$ , obtido por meio da regressão linear, onde o valor de  $1/n$  é a inclinação da reta e  $\log C_e$  o intercepto da mesma reta (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

#### 4.6 ESTUDO DA COLUNA EM LEITO FIXO

Para avaliar o tempo de saturação e eventual ruptura do adsorvente testado sobre o naproxeno, foi confeccionada uma coluna de vidro para acondicionamento deste material segundo ilustrado nas figuras 5 e 6. Para tanto, uma massa do compósito PETCBC/Fe<sup>3+</sup> (4,0 g) foi inserido entre duas camadas de fibras de vidro contidas em uma bureta graduada de 50 mL e 1,2 cm de diâmetro, com comprimento de 69 cm, altura do empacotamento de 8,5 cm. Previamente este material, foi obtido com granulometria final de 2 mm de diâmetro utilizando peneiras Mesh/Tyler (ABNT). O reservatório contendo uma solução aquosa de naproxeno (500 µg.L<sup>-1</sup>) mantido sob circulação (Bomba submersa Sarlo Better SB 1000c) foi através de um barrilhete de poliuretano (20,0 L). Esta solução foi então bombeada de forma ascendente para dentro da coluna utilizando-se uma bomba peristáltica modelo (LMI MILTON ROY), com vazão de 2,0 mL.min<sup>-1</sup>. A coluna em leito fixo, por ser um sistema de fluxo não estático se assemelha ao processo em grande escala, o qual poderá ser aplicado.

Durante o ensaio houve uma variação de 25° C a 30° C na temperatura, esta variação da temperatura seguiu o comportamento do ambiente local. A primeira amostra foi retirada com o intervalo de 1 hora de funcionamento da coluna, e as demais foram coletadas em intervalos de 2 horas por um período de 36 horas (NASCIMENTO *et al.*, 2014). As amostras, foram submetidas ao processo de extração e preparação para análise cromatográfica.

As quantidades adsorvidas por unidade de massa nas condições de equilíbrio foram calculadas pelas Equações 14, 15 e 16:

$$C_{rup} = 0,05 \cdot C_0 \quad \text{Equação 14}$$

Em que:

$C_{rup}$  é a concentração do soluto na saída da coluna no ponto de ruptura (mg.L<sup>-1</sup>) e  $C_0$  a concentração do soluto na entrada da coluna (mg.L<sup>-1</sup>) (FRANCO, 2018).

$$C_{sat} = 0,95C_0 \quad \text{Equação 15}$$

Em que:

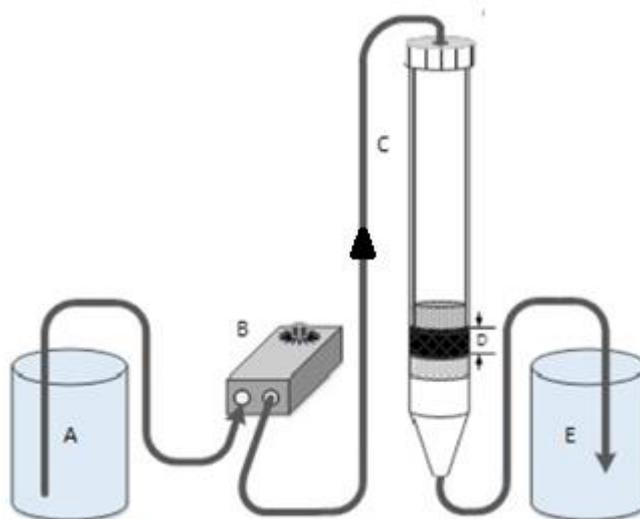
$C_{sat}$  é a concentração do soluto na saída da coluna no ponto de ruptura ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $C_0$  é igual a concentração do soluto na entrada da coluna ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) (FRANCO, 2018).

$$q_{rup} = \frac{C_0 \cdot Q}{1000 \cdot m} \int_0^{t_{rup}} \left(1 - \frac{C_{rup}}{C_0}\right) dt, \quad q_{sat} = \frac{C_0 \cdot Q}{1000 \cdot m} \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C_{sat}}{C_0}\right) dt \quad \text{Equação 16}$$

Em que:

$q_{rup}$  equivale a quantidade adsorvida no leito até o ponto de ruptura ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $C_0$  = concentração do soluto na entrada da coluna ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $Q$  é a vazão ( $\text{mL.min}^{-1}$ );  $m$  = massa (g);  $t_{rup}$  é o tempo de ruptura (min);  $C_{rup}$  equivale a concentração do soluto no ponto de ruptura ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $q_{sat}$  é a quantidade adsorvida no leito até o ponto de saturação ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $t_{sat}$  = tempo de saturação (min) e  $C_{sat}$  é a concentração do soluto no ponto de saturação ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) (FRANCO, 2018).

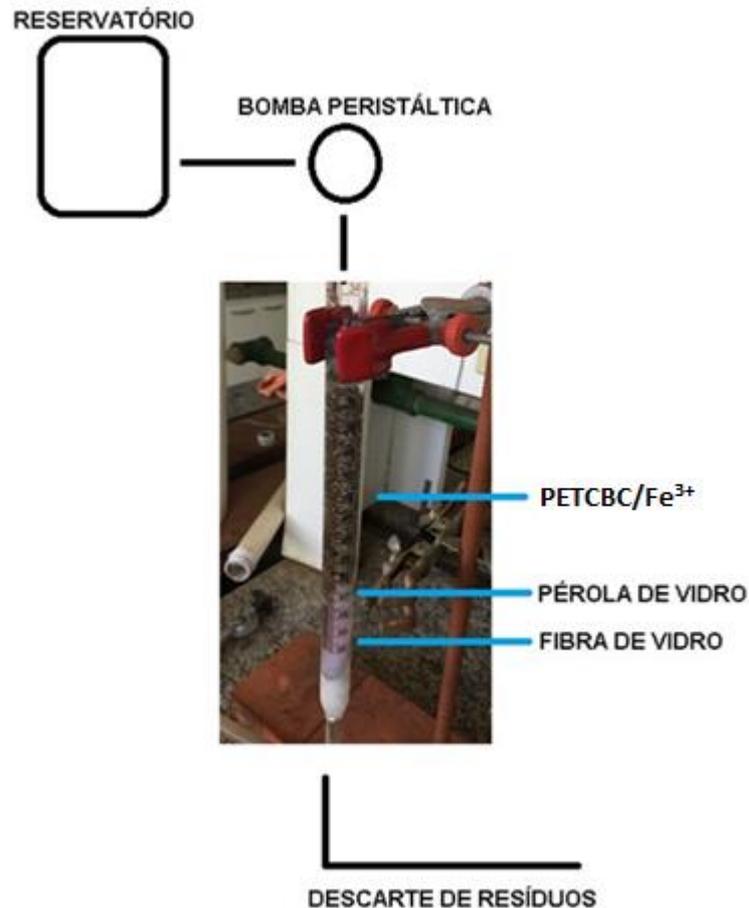
**Figura 5** - Esquema do sistema descendente de adsorção em coluna de leito fixo



A- Solução com fármaco; B - Bomba Peristáltica; C - Coluna; D - Leito fixo contendo PETCBC/ $\text{Fe}^{3+}$ ; E - Efluente tratado.

Fonte: Franco *et al.* (2018).

**Figura 6** - Modelo de instalação experimental para os ensaios de adsorção de naproxeno em coluna de leito fixo



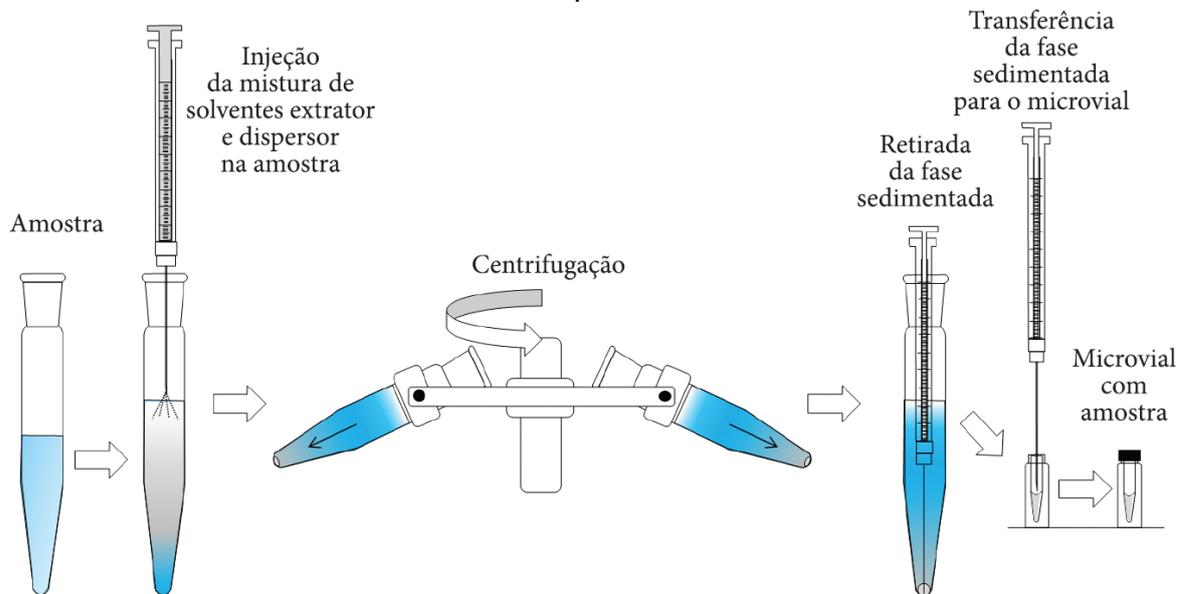
Fonte: Próprio autor (2020).

#### 4.7 MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA (MELLDD) E ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS DO NAPROXENO

Para determinação das concentrações de naproxeno dos ensaios realizados, amostras da solução trabalho de água de abastecimento com NAP ( $1000,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), bem como as resultantes do processo de adsorção ( $5,0 \text{ mL}$ ), contendo NAP foram filtradas e transferidas para tubos cônicos tipo Falcon de centrifugação de  $15,0 \text{ mL}$  e submetidas ao método MELLDD proposto por Martins *et al.* (2012). Foi utilizado como agente dispersor,  $500 \mu\text{L}$  de Metanol (MeOH) (grau PA Synth) seguido de  $500 \mu\text{L}$  de Tetracloreto de Carbono (grau HPLC JT Baker) como agente extrator de acordo com Martins *et al.* (2012).

Com auxílio de um homogeneizador, os tubos foram agitados por 2,0 min e depois transferidos à uma centrifuga de bancada, onde foram centrifugados (3.500 RPM por 3,0 min.). Após esse processo, as fases orgânicas estavam contidas no fundo dos tubos, e foram então transferidas para tubos de ensaio de 10,0 mL e colocadas para secar sob o fluxo de nitrogênio gasoso. A ressuspensão do eluato foi realizada com 300,0  $\mu\text{L}$  de metanol (MeOH) (grau PA Synth) e posteriormente foi injetada 25,0  $\mu\text{L}$  da amostra em cromatógrafo líquido de alta eficiência. A figura 7 apresenta um diagrama simplificado do processo de Microextração Líquido-Líquido dispersiva apresentada por Martins *et al.* (2012).

**Figura 7** - Diagrama simplificado do processo de Microextração Líquido-Líquido dispersiva



Fonte: Martins *et al.* (2012).

As análises para determinação da concentração de NAP em água foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu), munido de duas bombas LC-20AT e LC-20AD; CBM-20A (Prominence Communications Bus Module, além de um injetor Rheodyne (Rohnert Park, CA, USA) equipado com válvula do tipo loop de 20  $\mu\text{L}$  e Detector SPD-M20A (Prominence Diode Array Detector), utilizando comprimentos de onda de 220 nm a 280 nm e empregando software LCsolution. Os solventes orgânicos grau HPLC utilizados foram ácido trifluoracético P.A. (Vetec), acetonitrila, acetona, metanol, tetracloreto de carbono e solvente aquoso Água ultra-filtrada. As colunas cromatográficas utilizadas foram LC Column Shim-pack C18 (250

mm x 4.6 mm ID, partículas de 5,0 µm) e LC Column Zorbax ODS C18 (150 mm x 4.6 mm ID, partículas de 5,0 µm).

Todas as amostras foram injetadas em triplicatas em um volume de 25,0 µL. Posteriormente os dados foram ajustados e modelados por meio dos *softwares* estatísticos Excel e OriginPro 8.5.

#### 4.8 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

A separação de misturas complexas pode ser potencializada sabendo-se da experimentalmente variação da resolução com estes parâmetros. A equação básica da resolução, Equação 17.

$$R_s = \left(\frac{1}{4}\right) (\alpha - 1) \sqrt{N} \frac{k}{1+k} \quad \text{Equação 17}$$

Em que relaciona os parâmetros cromatográficos  $k$ ,  $\alpha$  e  $N$  de acordo com a resolução, onde,  $R_s$  =resolução mede a qualidade da separação;  $\alpha$  = fator de separação mede a seletividade da separação para duas bandas adjacentes;  $N$  = número de pratos correspondente a uma etapa de equilíbrio do soluto entre as duas fases e  $k$  = fator de retenção constitui a razão entre o número de moléculas do soluto na fase estacionária e o número de moléculas do soluto na fase móvel (CASS; DEGANI, 2001).

Por meio da alteração dos parâmetros cromatográficos, a otimização de uma separação de misturas de compostos químicos por cromatografia de acordo com a equação básica da resolução em busca da resolução necessária. Dentre os parâmetros a serem alterados, inicialmente trabalha-se com o fator de retenção ( $k$ ), e posteriormente o fator de separação ( $\alpha$ ). Em último caso, se necessário, recomenda-se alterar o número de pratos teóricos ( $N$ ) (CASS; DEGANI, 2001).

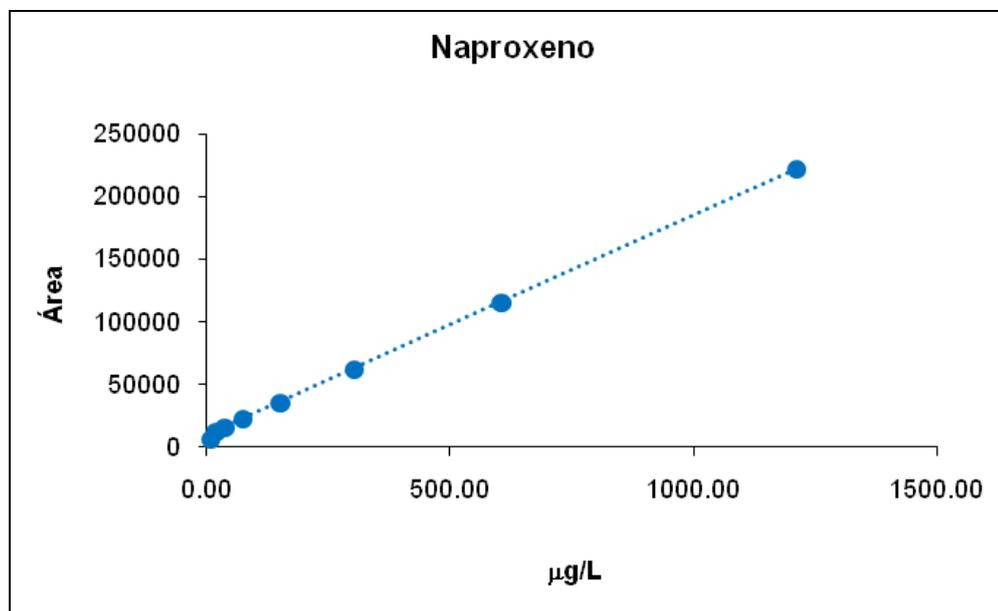
Quando o termo  $k/(1+k)$  é diferente de zero, e a resolução depende da migração diferencial dos componentes da amostra para bandas adjacentes, é razoável dizer que  $R_s$  é proporcional a  $k/(1+k)$ . Quando  $k$  é inicialmente pequeno ( $k < 1$ ), observa-se um rápido aumento na resolução com o incremento de  $k$ . Para os valores de  $k > 5$  a resolução passa a ser muito pouco afetada, porém, já para os valores altos de  $k$ , a resolução ( $R_s$ ) poderá ser aumentada pelo seu decréscimo, isto considerando a

equação básica da resolução citada anteriormente, e sabendo que a migração diferencial requer retenção preferencial das moléculas do soluto pela fase estacionária (CASS; DEGANI, 2001).

É importante ressaltar que, em separações de misturas complexas pelo modo isocrático, raramente serão obtidos valores ideais de  $k$  para todos os componentes da amostra, sendo então recomendável o uso de eluição gradiente. O primeiro parâmetro cromatográfico a ser ajustado geralmente é o fator de retenção ( $k$ ), não sendo muito pequeno (demonstra que o composto pouco interage com a fase estacionária), ou muito grande (ocasiona alargamento das bandas). Sendo o  $k$  muito pequeno significa que a fase móvel é muito forte e / ou soluto tem pouca interação com fase estacionária, enquanto um  $k$  muito grande implica que a fase móvel é muito fraca e/ou o soluto tem muita afinidade com a fase estacionária (CASS; DEGANI, 2001).

A linearidade do método de cromatografia foi avaliada a partir da regressão linear da curva analítica, cujas informações estão apresentadas abaixo na figura 8.

**Figura 8** - Curva analítica do naproxeno obtido pelas condições cromatográficas do presente estudo



Fonte: Próprio autor (2019).

O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) da curva analítica referente ao NAP foi de 0,9902. O coeficiente de correlação é um parâmetro que permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0 menor será a dispersão do conjunto de pontos experimentais. A Anvisa recomenda um coeficiente de

correlação maior ou igual a 0,99 e, o valor de correlação linear obtido neste experimento demonstrou estar acima deste valor, sendo então a curva analítica considerada linear (BRASIL, 2003).

#### 4.9 USO DA ELUIÇÃO GRADIENTE

É importante distinguir na otimização cromatográfica quando uma eluição isocrática deverá ser utilizada em relação à eluição gradiente, frente ao desenvolvimento de um método, visto que a eluição gradiente é recomendada nas seguintes situações: Amostras com uma ampla faixa de  $k'$  ( $0,5 < k' < 20$ ); Amostras contendo interferentes com valores de  $k$  altos ocasionando maior tempo de análise; Soluções diluídas em um solvente fraco; e separações de macromoléculas como proteínas, peptídeos e polímeros sintéticos. A eluição gradiente deve ser efetuada aumentando-se a força da fase móvel durante a separação cromatográfica; principalmente quando se trabalha com misturas complexas com solutos que possuem uma grande variedade de fatores de capacidade,  $k'$  (CASS; DEGANI, 2001). Entretanto, os problemas inerentes para a eluição gradiente em muitas separações, ocorrem somente com o uso de gradiente.

É importante ressaltar que, em eluição com gradiente linear, os valores de  $k^*$  aproximadamente são constantes e, assim, as bandas em eluição gradiente apresentam a mesma largura. Os valores de  $k^*$  podem ser estimados usando a Equação 18.

$$K^* = \frac{20 tGF}{Vm (\Delta\%B)} \quad \text{Equação 18}$$

Em que (tG) é o tempo de gradiente; F ( $\text{mL min}^{-1}$ ), fluxo; Vm, volume morto; e  $\Delta\%$ , a diferença entre a % final de B e a % inicial, em eluição gradiente. A força da fase móvel aumenta durante a separação cromatográfica, o que significa dizer que o  $k'$  decresce enquanto a banda migra na coluna, portanto, como em eluição isocrática, o valor de  $k'$  é importante para cada banda, na eluição gradiente o valor de  $k'$  será aquele cuja banda migra a metade do comprimento da coluna (representado por  $k^*$ ) (CASS; DEGANI, 2001).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

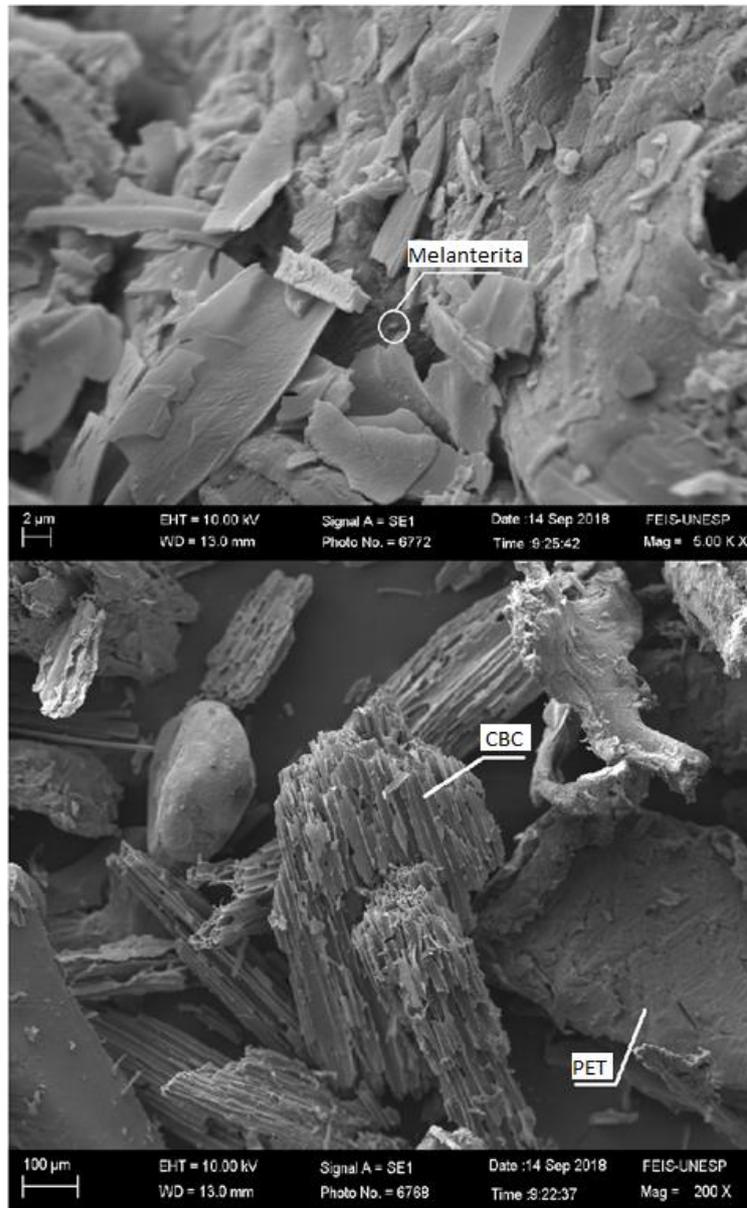
### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO POLIETILENO COMBINADO COM A CINZA DE BAGAÇO DE CANA FUNCIONALIZADO (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>)

Inicialmente foi feita uma verificação se o compósito apresenta características adsorptivas. Para tanto, constatou-se por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) a primeira comprovação, ao analisar a estrutura da superfície, percebeu-se a fusão do material, polietileno tereftalato (PET) com a cinza de bagaço de cana (CBC), comprovando assim o que foi reportado por Isique *et al.* (2017).

Encontrou-se também o mineral de ferro (melanterita), visto que estão em um mesmo composto o PET+CBC+ferro, caracterizamos o PETCBC/Fe<sup>3+</sup>, ao observar estes compostos (Figura 9), constata-se que além da presença dos compostos citados acima, um adsorbente com área irregular, por este motivo tem eficiência aumentada por meio dos processos físicos de adsorção. A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica visto que a adsorção é um fenômeno de superfície.

**Figura 9** – Imagem do Compósito de polietileno tereftalato combinado

com a cinza de bagaço de cana funcionalizado com adesão da melanterita - PETCBC/Fe<sup>3+</sup>



CBC: Cinza de bagaço de cana - PET: Polietileno ereftalato

Fonte: Próprio autor (2020).

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) é um fator importante na eficiência de adsorção do material compósito. Dessa forma evidenciou essa característica, pois com ela é possível prever a carga da superfície do adsorvente. O valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  para o adsorvente foi de 4,50 o que nos evidencia a maneira como as reações irão se comportar na solução aquosa. Com o pH da solução próximo de 7, ou seja, superior ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , presume-se que a carga da superfície do sólido esteja carregada negativamente, ficando propício a adsorção de substâncias carregadas positivamente, mostrando que é promissor a adsorção de naproxeno na solução aquosa.

## 5.2 DETERMINAÇÕES DA MASSA DE POLIETILENO TEREFTALATO COMBINADO COM A CINZA DE BAGAÇO DE CANA FUNCIONALIZADO (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>)

Para adsorção de naproxeno em água, obtemos uma massa do compósito PETCBC/Fe<sup>3+</sup>, o ensaio foi feito com várias dosagens de massas, podendo assim observar onde o efeito de adsorção de naproxeno fosse o maior possível, desta forma obter a massa e as porcentagens de adsorção obtidas por cada concentração de adsorvente utilizada (Tabela 4 e Figura 10).

Uma massa de 0,5 g teve um percentual de remoção inferior ao obtido com 0,3 g, mesmo aumentando a quantidade de massa de adsorvente, não há relação de proporcionalidade com o aumento da remoção, pode-se dizer que isso acontece devido à disposição dos sítios ativos no processo de interação entre adsorvato e adsorvente, sendo que a sobreposição ou agregação deles pode levar à diminuição da área superficial total disponível para adsorção (GARG; KUMAR; GUPTA, 2004; HUANG *et al.*, 2011).

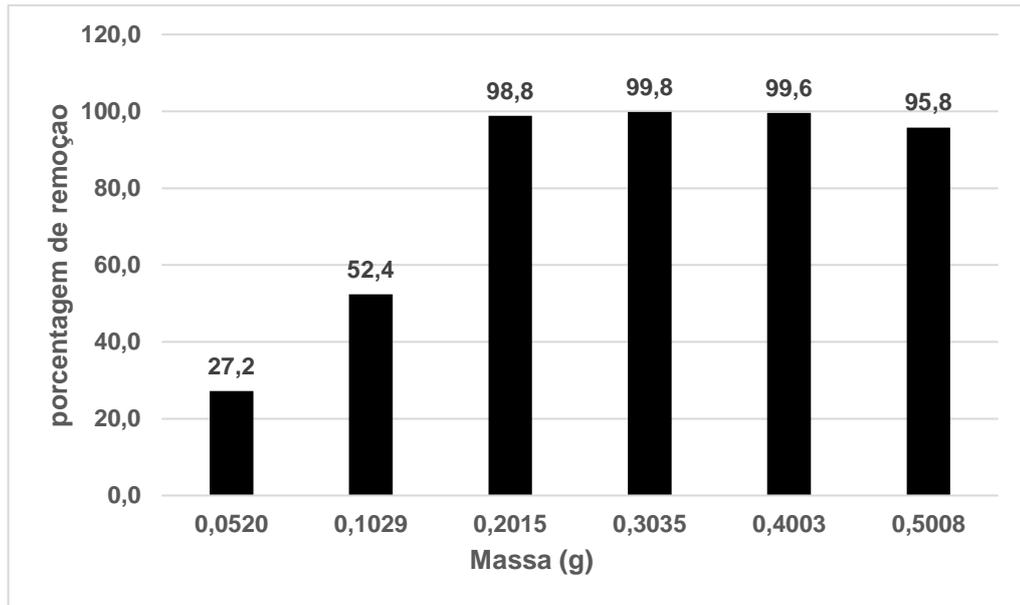
**Tabela 4** - Efeito da dosagem do polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>) em relação a capacidade de adsorção e o percentual de remoção de naproxeno em meio aquoso

Amostras	Massa (PETCBCFe <sup>3+</sup> ) (g)	Vol. (L)	C <sub>e</sub> (µg.L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (µg.g <sup>-1</sup> )	% Remoção
1	0,0520	0,025	867,187	416,917	27,2
2	0,1029	0,025	567,100	137,779	52,4
3	0,2015	0,025	13,711	1,701	98,8
4	0,3035	0,025	2,086	0,172	99,8
5	0,4003	0,025	5,135	0,321	99,6
6	0,5008	0,025	50,136	2,503	95,8
<b>Controle</b>			<b>1191,157</b>		

Nota: Vol.: Volume da amostra; C<sub>e</sub>: Concentração de naproxeno no equilíbrio; q<sub>e</sub>: capacidade de adsorção;

Fonte: Próprio autor (2020).

**Figura 10** - Massa de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>) em relação a porcentagem de remoção de naproxeno em meio aquoso



Fonte: Próprio autor (2020).

### 5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) é um dos fatores determinantes para a análise do processo cinética de adsorção, devido apresentar à linearidade da reta, maior a probabilidade desse evento ocorrer de forma predominante na solução, quando o valor estiver mais próximo de 1 (Tabela 5).

**Tabela 5** - Coeficiente de correlação para determinação dos modelos de cinética no processo de adsorção de naproxeno em solução aquosa utilizando o adsorvente de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/ $Fe^{3+}$ ) de acordo com a temperatura e presença de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ )

Peróxido de hidrogênio	Temp.	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Difusão Intrapartícula
Presente	25°C	0,1947	0,9931	0,8192
Presente	35°C	0,0933	0,9825	0,8864
Presente	45°C	0,0001	0,9645	0,9249
Ausente	Ambiente (25 a 30°C)	0,0715	0,9564	0,7193

Fonte: Próprio autor (2020).

As reações envolvendo a difusão intrapartícula ganha relevância quando se eleva a temperatura à 45°C, porém o  $R^2$  da pseudo-segunda ordem aparece bem mais

próximo de 1. Podemos observar com clareza que processo de pseudo-segunda ordem tem maior  $R^2$ , uma possível explicação é devida as reações químicas, e tendem a crescer com o aumento da temperatura. O coeficiente de determinação obtido pelo ensaio sem  $H_2O_2$  demonstra que independente da adição ou não de  $H_2O_2$  o processo tende a ocorrer pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

Realizou-se um ensaio de cinética sem a adição de peróxido de hidrogênio em temperatura ambiente inicialmente onde os dados estão expostos na Tabela 5. Posteriormente organizou-se os resultados de acordo com a variação da temperatura e influência do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), para que fosse possível analisar o efeito destes nas reações de transferência de massa. O tempo variou de 5 a 180 min de exposição do adsorvente à solução aquosa contendo naproxeno sem presença de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ).

**Tabela 6** - Reação de cinética de adsorção e porcentagem de remoção de naproxeno em solução aquosa na temperatura ambiente (25°C a 30°C) sem adição de peróxido de hidrogênio

Amostra	Tempo de Contato (min.)	Vol. (L)	Massa (g)	Ce ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	qe ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	% Remoção
1	5	0,025	0,3003	760,915	22,45449	26,2
2	15	0,025	0,3006	445,977	48,62460	56,7
3	30	0,025	0,3003	352,247	56,47614	65,8
4	45	0,025	0,3005	271,516	63,15499	68,6
5	60	0,025	0,3003	288,632	61,77212	71,9
6	120	0,025	0,3007	379,241	54,15677	73,2
7	180	0,025	0,3002	127,508	75,21079	87,6
<b>Controle</b>		<b>0,025</b>	<b>s/ massa</b>	<b>934,592</b>		

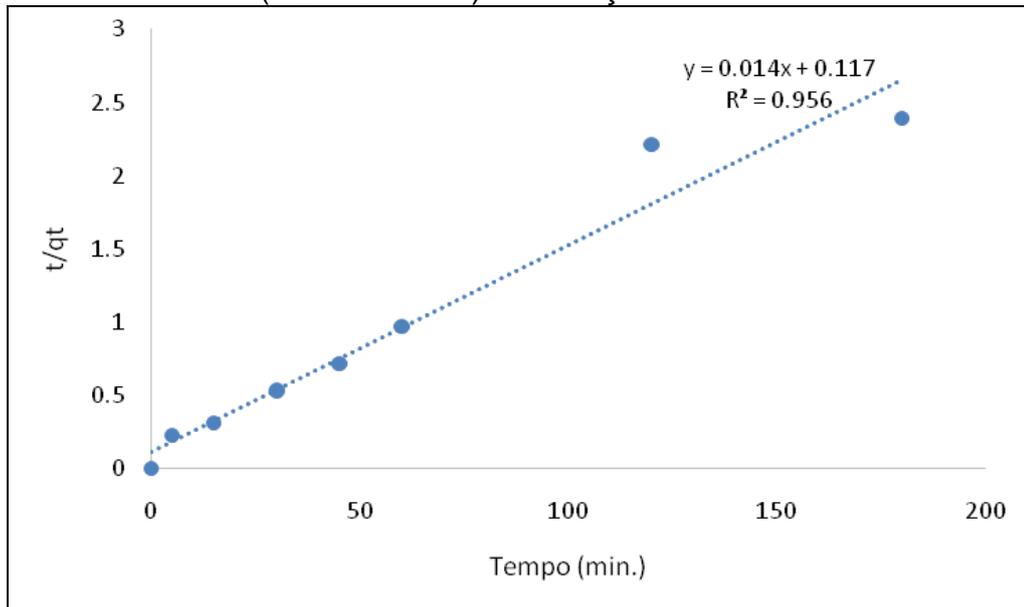
Nota: Vol.: Volume da amostra;  $C_e$ : Concentração de naproxeno no equilíbrio;  $q_e$ : capacidade de adsorção;

Fonte: Próprio autor (2020).

A velocidade de reação do processo de adsorção do PETCBC/ $Fe^{3+}$  em contato com a solução sintética é rápida, uma vez que nos primeiros 5 minutos há uma adsorção de 26% de naproxeno. Esta tabulação permitiu a elaboração da figura 11, que apresenta a regressão linear do modelo de pseudo-segunda ordem dos dados de cinética de adsorção sem a adição de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ).

**Figura 11** - Regressão linear de pseudo-segunda ordem no processo de adsorção de naproxeno em solução aquosa na temperatura ambiente utilizando o adsorvente

de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>) sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Fonte: Próprio autor (2020).

Os resultados de cinética sem a adição de peróxido de hidrogênio foram modelados e observados a velocidade de adsorção combinado com a reação de Fenton nas três temperaturas distintas, 25, 35 e 45°C. Na tabela 7, encontra-se a reação de cinética de adsorção e porcentagem de remoção de naproxenos. Os resultados estão apresentados de acordo com a variação da temperatura de 25°C, para que fosse possível analisar a influência desta nas reações de transferência de massa.

**Tabela 7** - Reação de cinética de adsorção e porcentagem de remoção de naproxeno em solução aquosa a uma temperatura constante de 25° C

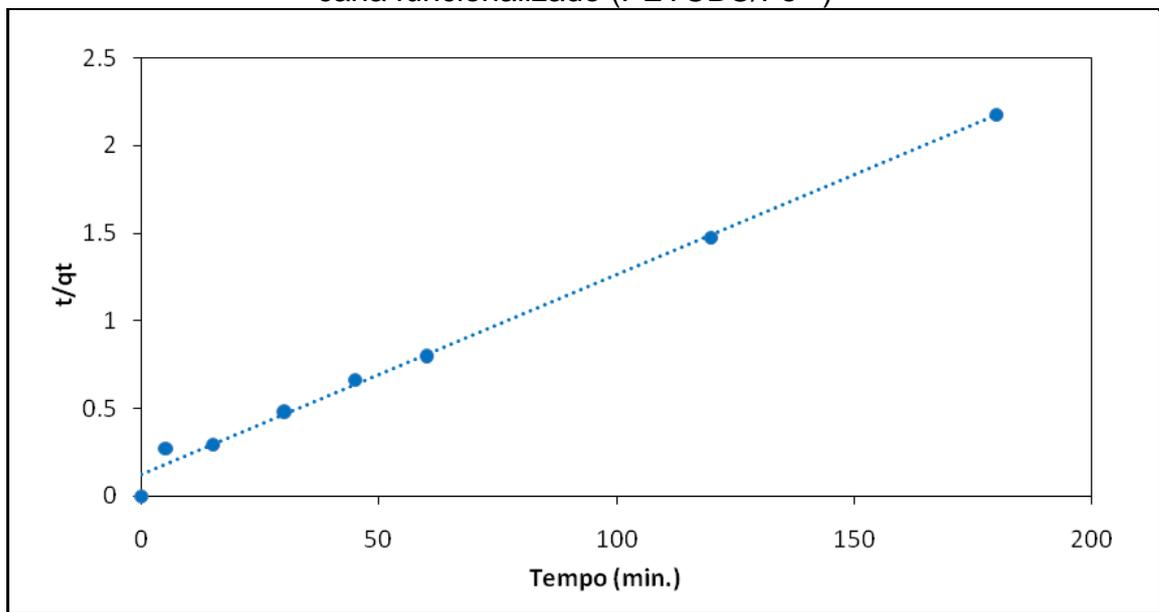
Amostra	Tempo de Contato (min.)	Vol. (L)	Massa (g)	C <sub>e</sub> (µg.L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (µg.g <sup>-1</sup> )	% Remoção
1	5	0,025	0,3003	858,9954	18,26580	20,3
2	15	0,025	0,3006	464,2878	51,07421	56,9
3	30	0,025	0,3003	330,7811	62,23968	69,3
4	45	0,025	0,3005	259,8914	68,09590	75,9
5	60	0,025	0,3003	176,0753	75,11895	83,7
6	120	0,025	0,3007	99,26616	81,40489	90,8
7	180	0,025	0,3002	84,64604	82,75800	92,2
<b>Controle</b>		<b>0,025</b>	<b>s/ massa</b>	<b>1078,404</b>		

Nota: Vol.: Volume da amostra; C<sub>e</sub>: Concentração de naproxeno no equilíbrio; q<sub>e</sub>: capacidade de adsorção. Fonte: Próprio autor (2020).

Com a análise dos resultados demonstrou que em 15 minutos de contato, mais de 50% de naproxeno já havia sido adsorvido, e que em apenas 5 minutos mais de

20,34% de naproxeno já havia sido adsorvido, apontando que a reação de contato é de caráter instantâneo. Foi realizada a modelagem desses dados e com isso provou-se que as reações de transferência de massa, neste processo ocorre em multicamadas o que favorece a adsorção, ou seja, ocorre pelo processo de pseudo-segunda ordem (Figura 12).

**Figura 12** - Regressão linear de pseudo-segunda ordem no processo de adsorção de naproxeno em solução aquosa com temperatura constante de 25° C utilizando o adsorvente composto de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>)



Fonte: Próprio autor (2020).

Este ensaio foi feito em três temperaturas diferentes. De forma equivalente, ao elevar a temperatura à 35°C na análise seguinte, conseguiu-se atingir mais de 26% de remoção inicial do experimento (Tabela 8).

**Tabela 8** - Reação de cinética de adsorção e porcentagem de remoção de naproxeno em solução aquosa a uma temperatura constante de 35° C

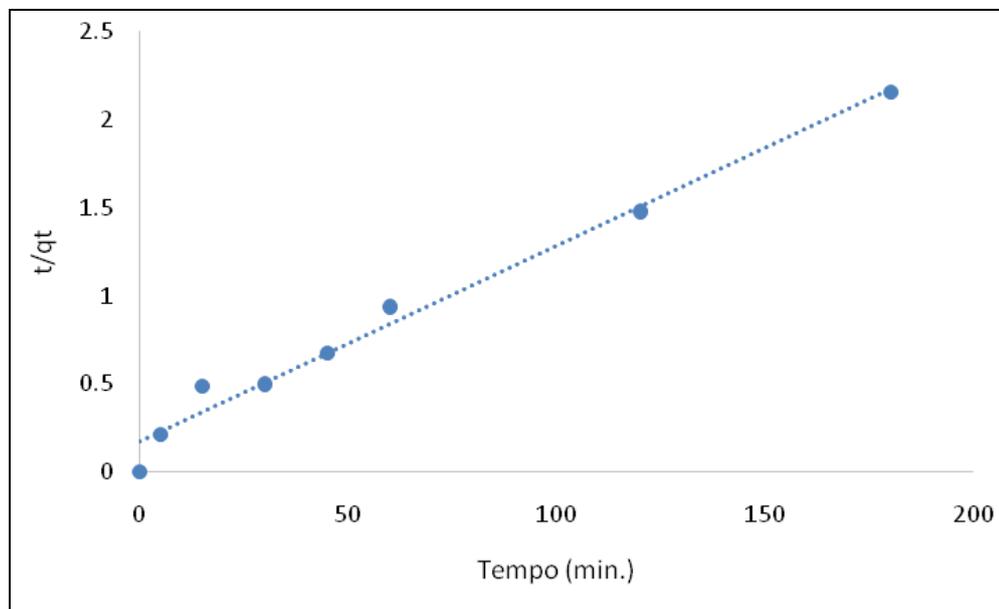
Amostra	Tempo de Contato (min.)	Vol. (L)	Massa (g)	Ce ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	qe ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	% Remoção
1	5	0,025	0,3009	799,7661	23,63182712	26,23
2	15	0,025	0,3006	712,3485	30,92567342	34,30
3	30	0,025	0,3008	356,4377	60,48546348	67,12
4	45	0,025	0,3009	281,6076	66,6825486	74,03
5	60	0,025	0,3000	313,6827	64,20966965	71,07
6	120	0,025	0,3007	108,0561	81,1558604	90,03
7	180	0,025	0,3003	80,52745	83,55571986	92,57
<b>Controle</b>		<b>0,025</b>	<b>s/ massa</b>	1084,199		

Nota: Vol.: Volume da amostra; Ce: Concentração de naproxeno no equilíbrio; qe: capacidade de adsorção;

Fonte: Próprio autor (2020).

A figura 13 descreve o modelo de pseudo-segunda ordem ocorrendo em multicamadas.

**Figura 13** - Regressão linear de pseudo-segunda ordem no processo de adsorção de naproxeno em solução aquosa com temperatura constante de 35° C utilizando o adsorvente depolietileno combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>)



Fonte: Próprio autor (2020).

Na Tabela 9 estão os resultados com temperatura à 45°C, o que fica evidente é o aumento da eficiência de remoção ao longo do tempo, visto que ao final foi obtido mais de 93% de remoção de naproxeno. Porém, pauta-se no fato de que há redução

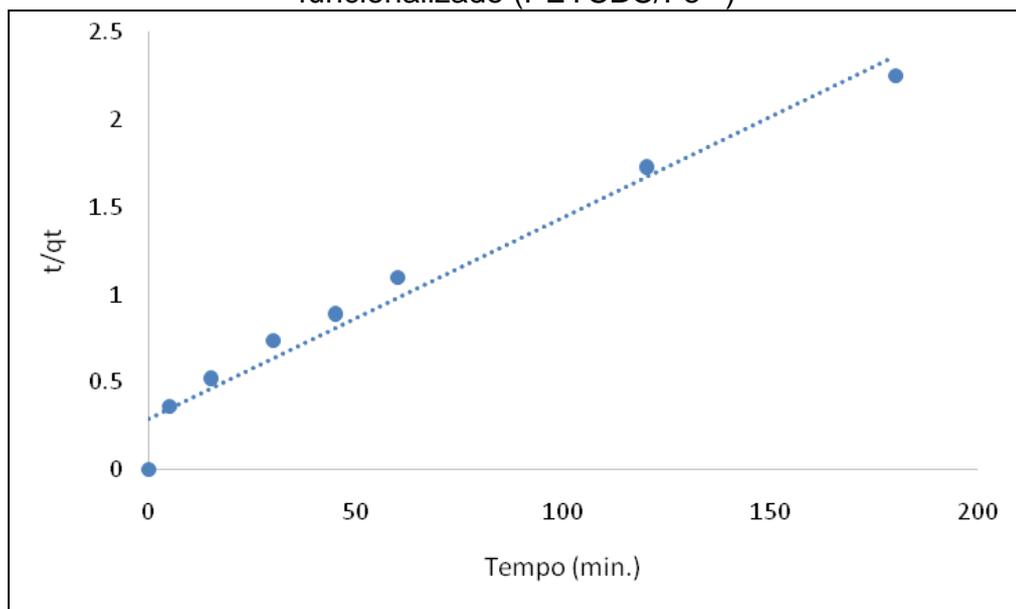
de remoção do fármaco no tempo inicial de 5 minutos que fica em torno de 16,26%, se comparado com os dados de 25 e 35 °C. A Figura 14 apresenta a regressão linear de pseudo-segunda ordem.

**Tabela 9** - Reação de cinética de adsorção e porcentagem de remoção de naproxeno em solução aquosa a uma temperatura constante de 45°C

Amostra	Tempo de Contato (min.)	Vol. (L)	Massa (g)	Ce (µg.L <sup>-1</sup> )	qe (µg.g <sup>-1</sup> )	% Remoção
1	5	0,025	0,3006	863,0427	13,93849	16,26
2	15	0,025	0,3009	684,7842	28,7350	33,56
3	30	0,025	0,3005	541,9706	40,65462	47,41
4	45	0,025	0,3000	424,029	50,55085	58,86
5	60	0,025	0,3003	375,0694	54,57623	63,61
6	120	0,025	0,3002	197,3101	69,39782	80,85
7	180	0,025	0,3008	67,93988	80,01157	93,41
<b>Controle</b>		<b>0,025</b>	<b>s/ massa</b>	1030,639		

Nota: Vol.: Volume da amostra; C<sub>e</sub>: Concentração de naproxeno no equilíbrio; q<sub>e</sub>: capacidade de adsorção. Fonte: Próprio autor (2020).

**Figura 14** - Regressão linear de pseudo-segunda ordem no processo de adsorção de naproxeno em solução aquosa com temperatura constante de 45° C utilizando o adsorvente de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>)



Fonte: Próprio autor (2020).

#### 5.4 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Os experimentos de isotermas de adsorção foram realizados por meio da adição de uma quantidade pré-determinada de PETCBC/Fe<sup>3+</sup> com variação da concentração inicial de NAP. A capacidade de massa adsorvida  $q_e$ , em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , e a concentração de equilíbrio  $C_e$ , em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , foram verificadas para as três temperaturas distintas: 25, 35 e 45 °C com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e para temperatura ambiente sem a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Nas Tabelas 10, 11, 12 e 13 apresentam os valores de  $q_e$ ,  $C_e$  e porcentagem de remoção de NAP nas temperaturas ambiente, 25, 35 e 45 °C, respectivamente. As amostras contendo 25 mL de solução trabalho foram analisadas por um período de 24 horas. Os dados de remoção das tabelas foram plotados em gráficos de acordo com a modelagem da Isoterma de Langmuir e Freundlich (figuras 15, 16 e 17), o que permite definir se o adsorvente é eficiente ou não para a remoção de NAP.

**Tabela 10** - Dados de isoterma realizada em temperatura ambiente sem adição de peróxido de hidrogênio na adsorção de naproxeno em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando o adsorvente composto de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>).

Amostras	Conc. (%)	Massa (g)	[Conc.] $\mu\text{g L}^{-1}$	$C_e - \mu\text{g L}^{-1}$	$q_e (\mu\text{g g}^{-1})$	% Remoção
1	3,125	0,300	16,9	9,637691	0,619673	57,02
2	6,25	0,300	33,8	20,85239	1,093700	61,69
3	12,5	0,300	67,6	25,66634	3,580105	37,96
4	25	0,300	135,2	81,86465	4,572078	60,54
5	50	0,300	270,4	157,8358	9,693935	58,36
6	100	0,300	540,9	278,6836	22,23361	51,53
<b>Controle</b>		<b>s/massa</b>	1081,7			

Nota: Vol.: Volume da amostra;  $C_e$ : Concentração de NAP no equilíbrio;  $q_e$ : capacidade de adsorção;

Conc.: Concentração de NAP em solução aquosa;

Fonte: Próprio autor (2020).

**Tabela 11** - Dados de isoterma realizada em temperatura constante de 25°C com adição de peróxido de hidrogênio na adsorção de naproxeno em solução aquosa

simulando água de abastecimento utilizando o adsorvente composto de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>)

Amostras	Conc. (%)	Massa (g)	[Conc.] $\mu\text{g L}^{-1}$	Ce - $\mu\text{g L}^{-1}$	qe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Remoção
1	3,125	0,300	16,0	10,31521	0,480702	64,67
2	6,25	0,300	31,9	20,01441	1,003742	62,74
3	12,5	0,300	63,8	26,45083	3,188221	41,46
4	25	0,300	127,6	83,36233	3,791321	65,33
5	50	0,300	255,2	159,1908	8,266401	62,38
6	100	0,300	510,4	341,0865	14,35936	66,83
<b>Controle</b>		<b>s/massa</b>	<b>1020,8</b>			

Nota: Vol.: Volume da amostra; Ce: Concentração de NAP no equilíbrio; qe: capacidade de adsorção; Conc.: Concentração de NAP em solução aquosa  
Fonte: Próprio autor (2020).

**Tabela 12** - Dados de isoterma realizada em temperatura constante de 35°C com adição de peróxido de hidrogênio na adsorção de naproxeno em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando o adsorvente composto de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>)

Amostras	Conc. (%)	Massa (g)	$\mu\text{g L}^{-1}$	Ce ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	qe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Remoção
1	3,125	0,300	16,6	13,2214	0,289833	79,80
2	6,25	0,300	33,1	25,77331	0,634690	77,78
3	12,5	0,300	66,3	35,15158	2,693463	53,04
4	25	0,300	132,5	108,3592	2,091738	81,75
5	50	0,300	265,1	211,0388	4,676278	79,61
6	100	0,300	530,2	434,4235	8,295393	81,94
<b>Controle</b>		<b>s/massa</b>	<b>1060,3</b>			

Nota: Vol.: Volume da amostra; Ce: Concentração de NAP no equilíbrio; qe: capacidade de adsorção; Conc.: Concentração de NAP em solução aquosa  
Fonte: Próprio autor (2020).

**Tabela 13** - Dados de isoterma realizada em temperatura constante de 45°C com adição de peróxido de hidrogênio na adsorção de naproxeno em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando o adsorvente composto de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>)

Amostras	Conc. (%)	Massa (g)	µg L-1	Ce - µg L-1	qe (µg g-1)	% Remoção
1	3,125	0,300	15,7	8,995832	0,583805	57,15
2	6,25	0,300	31,5	21,45859	0,867831	68,16
3	12,5	0,300	63,0	35,32988	2,392572	56,11
4	25	0,300	125,9	92,08091	2,928548	73,12
5	50	0,300	251,9	192,0148	5,169036	76,24
6	100	0,300	503,7	397,9089	9,13616	79,00
<b>Controle</b>		<b>s/massa</b>	1007,4			

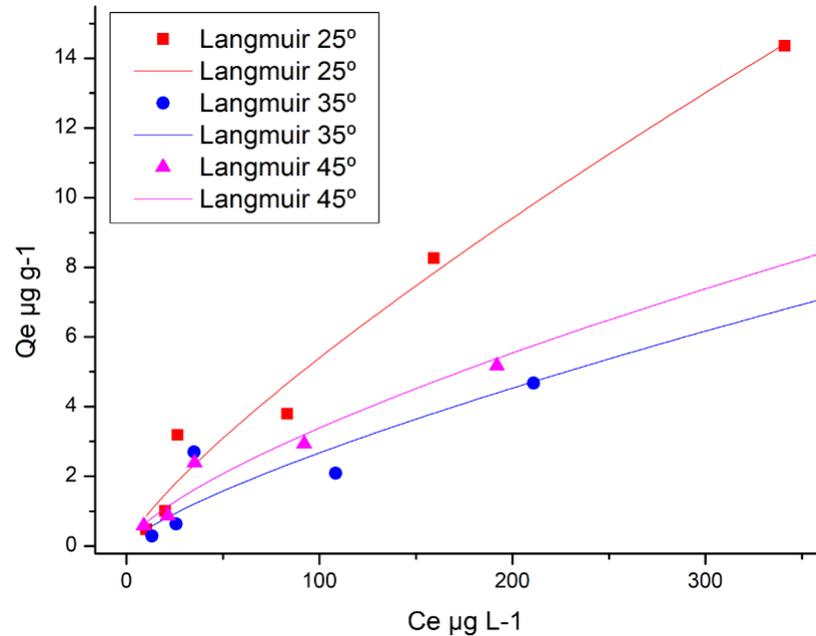
Nota: Vol.: Volume da amostra; Ce: Concentração de NAP no equilíbrio; qe: capacidade de adsorção;

Conc.: Concentração de NAP em solução aquosa

Fonte: Próprio autor (2020).

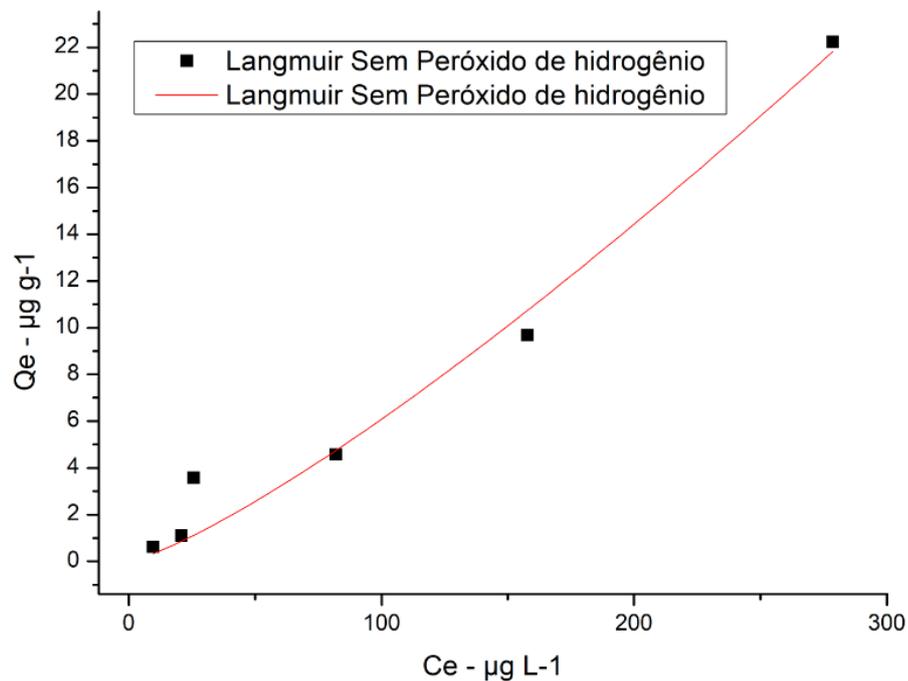
A Figura 15 apresenta as isotermas de Langmuir na adsorção de NAP em PETCBC/Fe<sup>3+</sup> nas três temperaturas, 25, 35 e 45°C com adição de peróxido de hidrogênio, bem como na temperatura ambiente sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 16). Da mesma forma a Figura 17 indica o ajuste de isotermas para o modelo de Freundlich.

**Figura 15** - Isotermas de adsorção de naproxeno em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente o de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>) e ajustes das curvas de Langmuir para a temperatura 25, 35 e 45 °C.



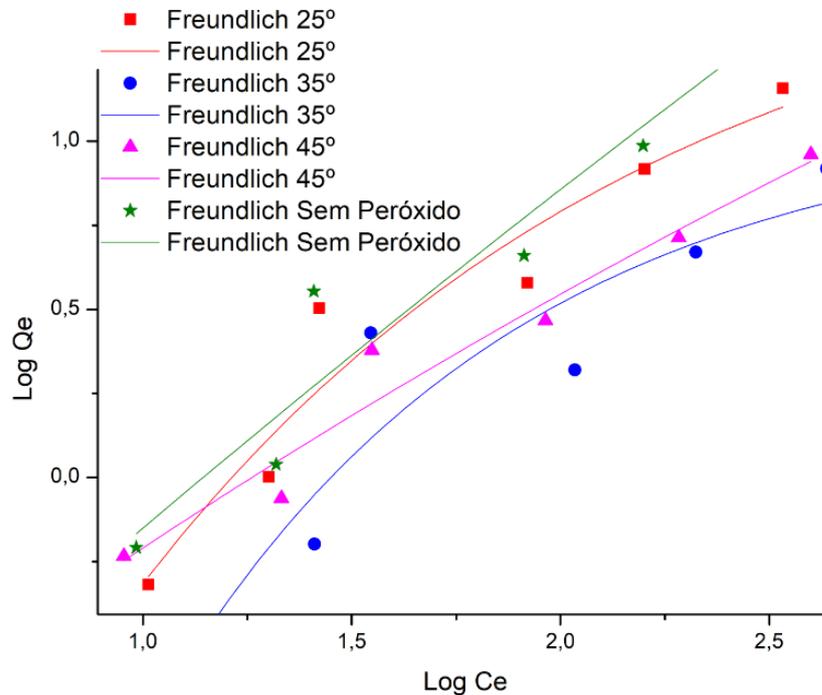
Fonte: Próprio autor (2020).

**Figura 16** - Isotermas de adsorção de naproxeno em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando o adsorvente de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>) e ajustes das curvas de Langmuir para a temperatura ambiente sem adição de peróxido de hidrogênio



Fonte: Próprio autor.

Figura 17 - Isotermas de adsorção de naproxeno em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando o adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>) e ajustes das curvas de Freundlich para a temperatura 25, 35, 45 °C e ambiente



Fonte: Próprio autor.

Conforme as equações numeradas de 6 a 13, foram feitos os cálculos dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. As curvas características de cada equação foram comparadas. A modelagem das curvas da isoterma permite pressupor que o ajuste de curva que melhor se adequou à adsorção de NAP em PETCBC/Fe<sup>3+</sup> para todas as isotermas foi o modelo de Langmuir, (Figura 15 e 16). De acordo com a literatura Langmuir é favorável, como pode-se observar pela concavidade da mesma, uma vez que a massa do adsorvato retida ( $q_e$ ) por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida ( $C_e$ ) (MOREIRA, 2008).

Por outro lado, o modelo de Freundlich (Figura 17), apresenta curva desfavorável, pois nos revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (MOREIRA, 2008).

Embora a concavidade da curva possibilite admitir o modelo de Langmuir como favorável, há também os parâmetros de certificação para uma maior confiabilidade dos resultados, como o  $R^2$  e as constantes de cada modelo aqui estudado KL e KF, para Langmuir e Freundlich, respectivamente. A Tabela 14 ilustra cada parâmetro abordado de acordo com o modelo apresentado.

**Tabela 14** - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich das isotermas de adsorção de naproxeno em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando o adsorvente de polietileno tereftalato com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>) nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C e ambiente

Modelo	Parâmetros/T emperatura	25°C	35°C	45°C	Ambiente sem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	26,5245	34,9238	40,6666	-4,2141
Langmuir	KL (L mg <sup>-1</sup> )	0,0305	0,0197	0,0210	0,0761
	R <sup>2</sup>	0,9709	0,9215	0,9689	0,9656
	KF (mg g <sup>-1</sup> ) (L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> )	0,3230	0,2865	0,3867	0,3241
Freundlich	n	3,3444	3,5335	4,0650	1,0128
	R <sup>2</sup>	0,9149	0,8241	0,9242	0,9269

Fonte: Próprio autor (2020)

Os coeficientes de determinação  $R^2$  para as isotermas de Langmuir e Freundlich (Tabela 14) evidenciam que a correlação dos resultados de adsorção para Langmuir prevalece, sendo mais eficiente do que modelo de Freundlich, pois apresenta um  $R^2$  mais próximo de 1 em todas as temperaturas (25, 35 e 45°C).

A reação de Fenton ao longo do processo prevaleceu, visto que a adsorção do material adsorvente quando preparado sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, não atingiu valores de remoção superior a 62% em todo o ensaio.

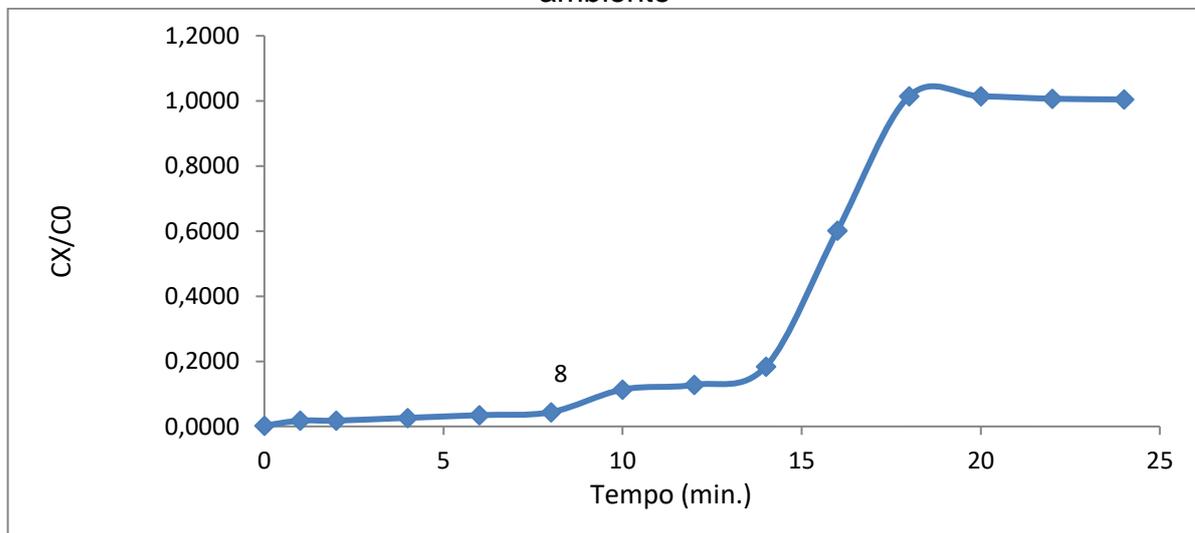
Nascimento *et al.* (2014) afirmaram que em geral para o modelo de Langmuir, uma adsorção favorável tende a ter um valor  $0 < R_L < 1$ , isso significa que adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é favorável. O cálculo do fator  $R_L$  da isoterma de Langmuir por meio da aplicação da Equação 7 resulta em um valor de 0,012 para temperatura ambiente sem a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,031 para a temperatura de 25 °C, 0,045 para 35 °C e 0,045 para 45 °C. O fato desse valor ser menor que 1 indica que as isotermas são favoráveis no intervalo de concentração avaliado.

A análise do parâmetro empírico  $1/n$  da isoterma de Freundlich, verifica-se que o parâmetro apresenta um valor de 0,299 para a temperatura de 25 °C, 0,283 para 35 °C e 0,26 a 45 °C, e 0,9873 para temperatura ambiente sem adição de peróxido de hidrogênio, ao observar todos valores menores que 1, o que indica que o processo de adsorção pode ser favorável para Freundlich, prevalecesse Langmuir, tendo em vista o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) ser maior (Tabela 14).

## 5.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os resultados obtidos com o ensaio de coluna em leito fixo foram ajustados e apresentados na curva de ruptura (curva de *breakthrough*) (Figura 18). A eficiência de um processo em leito fixo está vinculada diretamente à zona de transferência de massa (ZTM). A ZTM estabelece o tempo ou volume que a coluna irá remover efetivamente o adsorvato da água (NASCIMENTO *et al.* 2014).

**Figura 18** - Curva de ruptura do processo de adsorção de naproxeno em coluna de leito fixo empacotado com material adsorvente de polietileno tereftalato combinado com a cinza de bagaço de cana funcionalizado (PETCBC/Fe<sup>3+</sup>) em temperatura ambiente



Nota: Cx.: Concentração de naproxeno em um tempo t; Co: Concentração inicial de naproxeno;  
Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que o sistema foi mantido em funcionamento durante um período superior à 19 horas até que se atingiu o ponto de saturação, o qual o adsorvato (NAP) passou a ter uma concentração de 99% da concentração inicial, ou seja, a solução sintética que afluenta era a mesma do efluente.

Segundo Nascimento *et al.* (2014) a ZTM é estabelecida como a concentração do contaminante que transpassa a coluna variando de 90% a 5% da sua concentração inicial. Dessa forma o tempo para o estabelecimento da ZTM do PETCBC/Fe<sup>3+</sup> foi de 18 horas

O tempo de ruptura como se pode ver na Figura 18 foi de 16 horas com uma capacidade de adsorção no ponto de ruptura. No ponto de ruptura a capacidade de adsorção da coluna foi de 98,47 %. O tempo de saturação atingiu 18 horas e 40 minutos, cujo a C<sub>sat</sub> passou de 95% da concentração inicial (C<sub>0</sub>).

Dessa forma o material de PETCBC/Fe<sup>3+</sup>, como pode ser visto na Figura 18 se torna viável para a remoção de NAP em fluxo contínuo uma vez que possui taxa de remoção e tempo de ruptura bem como de saturação.

## 6 CONCLUSÕES

O estudo mostrou o material adsorvente PETCBC/Fe<sup>3+</sup> como um compósito que apresenta potencialidade no processo de remoção do naproxeno;

O material adsorvente de PETCBC/Fe<sup>3+</sup> em processo de adsorção em batelada apresentou uma remoção ligeiramente maior do naproxeno com a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;

Em relação à cinética, todos os resultados indicam que no meio aquoso, ocorre por meio da reação de pseudo-segunda ordem, delimitando as ações de adsorção principalmente aos processos de quimissorção;

O estudo aponta que o método de Langmuir foi o que melhor representou o modelo de isoterma de adsorção;

O processo de adsorção em leito fixo mostrou uma eficiência de 98,47% de remoção tendo um tempo de operação até a ruptura de 16 horas, permanecendo ainda até 19 horas para que houvesse a saturação da coluna;

Portanto, o PETCBC/Fe<sup>3+</sup> pode representar um material adsorvente alternativo em sistemas de filtros para pequenos volumes de água, a fim de se remover naproxeno, que além da potencialidade de remoção, apresenta baixo custo, o que viabiliza o produto.

## REFERÊNCIAS

AL-ODAINI, N. A. *et al.* Occurrence of synthetic hormones in sewage effluents and Langat River and its tributaries, Malaysia. **Journal of Environmental Analytical Chemistry**, New York, v. 93, n. 14, p. 1457-1469, 2013.

AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P. *et al.* Ocorrência de diclofenaco e naproxeno em água superficial no município de Três Lagoas - MS e a influência da temperatura da água na detecção destes anti-inflamatórios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 3, p. 429-435, 2017.

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

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução - RE nº 899, de 29 de maio de 2003**. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Brasília, DF, 2003. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE\\_899\\_2003\\_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b](http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b)>. Acesso em: 15 out. 2018.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC Nº 306, de 7 de dezembro de 2004**. Dispõe sobre o Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde. Brasília, DF, 2004. Disponível em: [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2004/res0306\\_07\\_12\\_2004.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2004/res0306_07_12_2004.html). Acesso em: 15 out. 2018.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF, 2011. Disponível em: [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html). Acesso em: 15 out. 2018.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017**. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Disponível em: <<https://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 15 out. 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF, 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 15 out. 2018.

BRAUSCH, J. M.; RAND, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity. **Chemosphere**, Oxford, v. 82, n. 11, p. 1518-32, 2011.

BROOKS, B. W. *et al.* Aquatic ecotoxicology of fluoxetine. **Aquatic Toxicology**, Oxford, v. 142, n. 3, p. 16-183, may., 2003.

BRUN, G. L. *et al.* Pharmaceutically active compounds in atlantic canadian sewage treatment plant effluents and receiving waters, and potential for environmental effects as measured by acute and chronic aquatic toxicity. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 25, n. 8, p. 2163-76. 2006.

CARVALHO, E. V. *et al.* Aspectos legais e toxicológicos do descarte de medicamentos. **Revista Brasileira de Toxicologia**, São Paulo, v. 22, n. 1-2, p. 1-8, 2009.

CASS, Q. B; DEGANI, L. G. **Desenvolvimentos de métodos pó HPLC, fundamentos, estratégias e validação**. São Carlos: Edufscar, 2001.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 30, n. 1, p. 38-70, 2005.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 107, Suppl 6, p. 907-38, 1999.

DREWES, E. *et al.* Fate of pharmaceuticals during ground water recharge. **Monitoring and Remediation**, [s. l.], v. 23, n. 3, p. 64-72, 2007.

FRANCO, M. A. E. **Adsorção de fármacos em carvão ativado**: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura. 2018. 201f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2018.

FREUNDLICH, H. M. Over the Adsorption in Solution. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 57, p. 385-470, 1906.

GARG, V. K.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*. **Dyes and Pigments**, London, v. 62, n. 1, p.1-10, 2004.

GARRISON, A. W.; POPE, J. D.; ALLEN, F. R. Analysis of organic compounds in domestic wastewater. *In*: KEITH, C.H. (ed.). Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water. **Ann Arbor Science**, [s. n.], n. 30, p. 517-566, 1976.

GEBHARDT, W.; SCHRÖDER, H. Fr. Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. **Journal of Chromatography A**, Washington, v. 1160, n. 1-2, p. 34-43, 2007.

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

GÖBEL, P. *et al.* Storm water runoff concentration matrix for urban areas. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 91, n. 1-2, p. 26-42, 2007.

GOLET, E. M.; ALDER, A. C.; GIGER, W. Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 1, n. 36, p. 3645-3651, 2002.

GRENNI, P. *et al.* Degradation of gemfibrozil and naproxen in a river water ecosystem. **Microchemical Journal**, New York, v. 107, n. 1, p.158-164, 2013.

HUANG, X-Y. *et al.* Removal of anionic dye eosin Y from aqueous solution using ethylenediamine modified chitosan. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 84, n. 4, p. 1350-1356, 2011.

IDE, A. H. *et al.* Occurrence of pharmaceutical products, female sex hormones and caffeine in a subtropical region in Brazil. **Clean - Soil Air Water**, Brighton, v. 45, n. 9, p. 54-66, 2017.

IKEHATA, K.; NAGHASHKAR, N. J.; EL-DIN, M. G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. **Ozone: Science & Engineering**, Philadelphia, v. 28, n. 6, p. 353-414, 2006.

ISIDORI, M. *et al.* Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 348, n. 1-3, p. 93-101, 2005.

ISIQUE, W. D. *et al.* A composite of polyethylene terephthalate and sugarcane ash-coated FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (PETSCA/Fe) as a low-cost adsorbent material. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 188, n. 1, p. 423-425, 2017.

KHETAN, S. K.; COLLINS, T. J. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. **Chemical Reviews**, Washington, v. 107, n. 6, p. 2319-2364, 2007.

KIM, J. W. *et al.* Occurrence of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface water from Mankyung River, South Korea. **Journal of Health Science**, [s. n.], v. 55, n. 2, p. 249-258, 2009.

KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, London, v. 90, n. 8, p.2354-2366, 2009.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916a.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, 1916b.

LARSEN, T. A. *et al.* How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Biotechnology**, Amsterdam, v.113, n. 1-3, p. 295-304, 2004.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3. ed. Campinas: Átomo, 2010.

LILLICRAP, A.; LANGFORD, K.; TOLLEFSEN, K. E. Bioconcentration of the intense sweetener sucralose in a multitrophic battery of aquatic organisms. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 30, n. 3, p. 673-681, 2011.

LUZ, A. D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. 2012. 193f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

MARCO-URREA, E. *et al.* Biodegradation of the analgesic naproxen by *trametes versicolor* and identification of intermediates using hplc-dad-ms and nmr. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 7, p. 2159-2166, 2010.

MARTINS, M. L. *et al.* Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME): fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, [s. n.], v. 4, n. 1, p. 35-51, 2012.

MELO, S. A. S. *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MEYBECK, M.; HELMER, R. An introduction to water quality. In: CHAPMAN, D. **Water quality assessment**. Cambridge: University, 1992. 585 p.

MONTAGNER, C. C., JARDIM, W. F. Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 22, n. 8, p. 1452-1462, 2011.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju**: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção, aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

OJEDA, C. B., ROJAS, F. S. Separation and preconcentration by dispersive liquid-liquid microextraction procedure: recent applications. **Chromatographia**, New York, v. 74, n. 9-10, p. 651-679, 2011.

PÁDUA, V. L. (coord.). **Remoção de micro-organismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 391 p.

RAGASSI, Bruna. *et al.* Monitoramento e remoção de anti-inflamatórios em estação de tratamento de esgoto com lagoas de estabilização. **RBCIAMB**, [s. n.], n. 53, p. 1-12, 2019.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. Chicago: University of Illinois, 2004.

REZAEI, M. *et al.* Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1116, n. 1-2, p.1-9, 2006.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. Poli (Tereftalato de Etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 19, n. 2, 2009, p. 121-132.

SALOMÃO, G. R. *et al.* Diclofenac removal in water supply by adsorption on composite low-cost material. **Environmental Technology**, London, v. 1, p. 1-17, 2019.

SANTOS, L. H. M. L. M. *et al.* Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 175, n. 1-3 p. 45-95, 2009.

SHARMA, B. M. *et al.* Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 646, n. 1, p. 1459-1467, 2019.

SILVA, C. P.; OTERO, M.; ESTEVES, V. Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: A review. **Environmental Pollution**, Barking, v. 165, p. 38-58, 2012.

SILVA, J. P. **Uso do poli (tereftalato de etileno) no pós-tratamento de água para a remoção de fármacos residuais.** 2013. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual Paulista, UNESP, Ilha Solteira, 2013.

SOVIZI, M. R. Investigation on decomposition kinetic of naproxen and celecoxib. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 102, n. 30 p. 285-289, 2010.

STUMPF, M. *et al.* Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of The Total Environment**, [s. n.], v. 225, n. 1-2, p. 135-141, 1999.

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), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TANOUE, R. *et al.* Uptake and tissue distribution of pharmaceuticals and personal care products in wild fish from treated-wastewater-impacted streams. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 49, n. 19, p. 11649-11658, 2015.

TEMES, T. A. *et al.* Determination of estrogens in sludge and sediments by liquid extraction and GC/MS/MS. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 74, n. 14, p. 3498-3504, 2002.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, New York, v. 32, n. 11, p. 3245-3260, 1998.

TOXICOLOGY DATA NETWORK - TOXNET. Naproxen. **HSDB**. [S. l.: s. n.], 2009. Disponível em: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+3369>. Acesso em: 10 nov. 2018.

VIENO, N. M.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from sewage treatment plant and in the recipient water. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 39, n. 21, p. 8220-8226, 2005.

VIENO, N., SILLANPÄÄ, M. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant: a review. **Environment International**, New York, v. 69, p. 28-39, 2014.

ZWIENER, C.; FRIMMEL, F. H. Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 309, n. 1, p. 201-211, 2003.