



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
*TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA*



Estudo da Regeneração por Solvente de Carvão Ativado Saturado com Ácido Acetilsalicílico

Autor: Gabriele Langer Cabral

Orientadora: Liliana Amaral Féris

Co-orientadora: Cassandra Bonfante de Carvalho

Porto Alegre, dezembro de 18

SUMÁRIO

Sumário	iii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	2
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Contaminação de Recursos Hídricos por Fármacos	3
2.2 Ácido Acetilsalicílico	5
2.3 Processos de Tratamento de Efluentes	7
2.3.1 Processo de Adsorção	7
2.4 Regeneração de Carvão Ativado	9
2.4.1 Regeneração térmica	10
2.4.2 Regeneração química	11
2.4.3 Regeneração microbiológica	14
2.4.4 Regeneração por ultrassom	14
2.5 Regeneração por Solventes	14
2.5.1 Acetona e Etanol como Solventes para Regeneração	16
3 Materiais e Métodos	17
3.1 Materiais	17
3.2 Procedimento Experimental	17
4 Resultados e Discussão	21
4.1 Estudo de adsorção	21
4.2 Regeneração com acetona	21
4.3 Regeneração com etanol	23
4.4 Comparação entre as soluções	24
4.4.1 Escolha da concentração de solvente	24
4.4.2 Escolha do solvente	26
4.5 Proposta de Processo de tratamento de efluentes contendo AAS	28
5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	29
6 Referências	30

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a minha mãe, que desde sempre me incentivou a ter foco e determinação em todos os aspectos da vida. Mamis, obrigada por sempre estar do meu lado, me apoiar e me dar forças para seguir firme, independente do quão difícil eu achasse que seria o próximo obstáculo, sempre acreditando em mim. O teu amor incondicional foi o que me sustentou durante todo esse período. Obrigada pela paciência e pela tua dedicação. Te amo a vida.

Agradeço à Prof.^a Liliana Féris, minha orientadora, por me receber tão carinhosamente e ter me dado a oportunidade de realizar este trabalho no LASOP. Agradeço também a Cassandra, minha co-orientadora, por todo o auxílio e sempre a enorme disposição em tirar as minhas dúvidas e pela direção dada durante todo o trabalho.

Agradeço aos amigos que engenharia me proporcionou, principalmente a Daniela Feijó e o Norton Farias. Sou grata por ter tido vocês como grandes companheiros durante esses cinco anos, do exato primeiro dia até o último. Com vocês cresci, pessoal e profissionalmente, e dei muita, mas muita risada. Vocês fazem os dias mais leves, amo vocês.

Agradeço a todos os meus amigos que sempre estiveram ao meu lado, mesmo que eu tivesse que sumir de vez em quando para estudar. Saber que eu continuaria tendo vocês aqui quando as semanas loucas passassem me dava uma motivação extra. Obrigada lindos da minha vida, Isabelle, Taís, Bruna, Fernanda e Robert.

Agradeço, por fim, todas as pessoas que fizeram parte do meu crescimento e contribuíram positivamente durante o período de graduação.

RESUMO

Poluentes emergentes, ou micro-poluentes, vem sendo detectados em corpos hídricos devido ao seu incorreto descarte, tanto por falta de regulamentação quanto pelo recente conhecimento sobre os efeitos que causam no meio ambiente e na saúde humana a longo prazo. Fármacos são classificados como micro-poluentes, e dentre os mais frequentemente encontrados estão os anti-inflamatórios não esteroides, como o ácido acetilsalicílico, um dos medicamentos mais utilizados no mundo desde o início de sua comercialização, em 1899. Esses compostos são estáveis e não são eficientemente removidos de águas residuais pelos sistemas convencionais de tratamento, sendo necessária a aplicação de processos avançados, como a adsorção com carvão ativado, capaz de remover eficientemente compostos orgânicos. No entanto, para que esse processo seja econômica e ambientalmente viável, o carvão ativado deve ser regenerado com a finalidade de sua reutilização. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo estudar a regeneração por solvente de carvão ativado saturado com ácido acetilsalicílico (AAS) durante ciclos de sorção-regeneração e avaliar a eficiência desse processo com os solventes escolhidos, acetona e etanol, em duas proporções com água destilada, 100% e 50%. Os experimentos consistiram em 5 ciclos de sorção-regeneração com as quatro soluções de solventes sob agitação, reutilizando as soluções de um ciclo para o outro. Os resultados evidenciaram que nos primeiros ciclos a regeneração aumenta a capacidade de remoção do fármaco pelo sólido adsorvente, e que mesmo após 5 ciclos a menor eficiência de regeneração encontrada foi de 82%, para a acetona e água destilada (1:1). Com os resultados obtidos conclui-se que a técnica de regeneração de carvão ativado comercial saturado com AAS se mostrou eficaz para os solventes estudados, bem como para as diferentes proporções utilizadas. Ainda, a acetona 50% foi escolhida como a melhor solução por apresentar menor custo e maior capacidade de recuperação do solvente.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Molécula do AAS.....	5
Figura 2.2 - Processo de regeneração de carvão ativado.....	9
Figura 2.3 - Principais técnicas para regeneração de CA utilizados em processos de adsorção.....	10
Figura 2.4 – Princípios da extração sólido-líquido. Fonte: Adaptado de Prado (2018).....	15
Figura 3.1 - Diagrama esquemático do sistema utilizado no ensaio de adsorção/regeneração.	18
Figura 3.2 - Curva de calibração do AAS por espectrofotometria UV/Visível.....	19
Figura 4.1 - Eficiência de regeneração do carvão ativado saturado com aspirina por 5 ciclos consecutivos de adsorção/regeneração para acetona 100%.....	21
Figura 4.2 - Eficiência de regeneração do carvão ativado saturado com aspirina por 5 ciclos consecutivos de adsorção/regeneração para acetona 50%.....	22
Figura 4.3 - Eficiência de regeneração do carvão ativado saturado com aspirina por 5 ciclos consecutivos de adsorção/regeneração para etanol 100%.....	23
Figura 4.4 - Eficiência de regeneração do carvão ativado saturado com aspirina por 5 ciclos consecutivos de adsorção/regeneração para etanol 50%.....	24
Figura 4.5 - Comparação entre duas proporções, 100% e 50%, de dois diferentes solventes, acetona (a) e etanol (b) durante 5 ciclos de adsorção/regeneração. ..	25
Figura 4.6 - Comparação entre acetona 50% e etanol 50% durante 5 ciclos de adsorção/regeneração.	27
Figura 4.7 - Diagrama esquemático do processo de tratamento de um efluente carregado com AAS por adsorção com carvão ativado, regenerado consecutivamente por solvente, com recuperação do solvente.	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classes de compostos e fármacos comumente encontrados na água.	4
Tabela 2 - Informações sobre o AAS.	6
Tabela 3 - Composição das soluções de regeneração utilizadas.....	20
Tabela 4 - Análise de variância para o 5º ciclo de sorção-regeneração em duas diferentes proporções, 100% e 50%, para a acetona (a) e para o etanol (b) ($\alpha=0,05$).....	26
Tabela 5 - Análise de variância para o 5º ciclo de sorção-regeneração para acetona 50% e etanol 50% ($\alpha=0,05$).	27

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Absorbância

a – Coeficiente angular de reta

C – Concentração de soluto (mg.L^{-1})

C_o – Concentração inicial da solução (mg.L^{-1})

C_f – Concentração final da solução (mg.L^{-1})

g – Gramas

h – Horas

K - Kelvin

kcal – Quilocalorias

L – Litro

m - Metro

mL - Mililitro

mg – Miligrama

min – Minutos

ng – Nanograma

nm – Nanômetro

t – Tempo (min)

R – Remoção de adsorbato do adsorvente

R_i – Remoção de adsorbato do adsorvente no ciclo i

R_o – Remoção de adsorbato do adsorvente original

R^2 – Coeficiente de determinação

UV – Ultravioleta

α – Significância nos testes estatísticos

μg – micrograma

$^{\circ}\text{C}$ – Graus Celsius

$\cdot\text{OH}$ – Radical hidroxila

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS – Ácido acetilsalicílico
- AINE – Anti-inflamatório não esteroide
- ANOVA - *Analysis of variance* – Análise de variância
- ANVISA – Agência nacional de vigilância sanitária
- CA – Carvão Ativado
- CAC – Carvão Ativado Comercial
- ER – Eficiência de Regeneração
- ETE – Estação de tratamento de esgoto
- ETA – Estação de tratamento de água
- POA - Processo oxidativo avançado
- pH - Potencial de hidrogênio
- rpm - Rotações por minuto

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a má administração dos recursos naturais têm afetado diretamente o meio ambiente. A indústria, a agricultura e a população em geral consomem elevados volumes de água e, dessa forma, diversos componentes são liberados em oceanos, mares e lagos, gerando passíveis ambientais e alterando o ciclo da água. Conseqüentemente, o impacto sob a vida selvagem e a saúde humana se tornou uma preocupação mundial (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011).

Existe uma gama de poluentes que são descartados nos corpos hídricos, como detergentes, pesticidas, fármacos, hidrocarbonetos aromáticos e metais pesados. Entre eles estão novos compostos, denominados poluentes emergentes, que vem surgindo e sendo detectados em diversas matrizes ambientais (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011).

Os poluentes emergentes são compostos não regulamentados, cujos efeitos no meio ambiente, na vida aquática e na saúde humana a médio e longo prazo ainda são desconhecidos ou pouco compreendidos (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011). Os micro poluentes, como também são chamados, incluem fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios esteroides, produtos químicos industriais, pesticidas, entre outros (LUO *et al.*, 2014).

Estudos acerca desses poluentes englobam sua detecção em esgotos, águas superficiais e subterrâneas, efluentes hospitalares e até mesmo na água potável; os efeitos que podem causar na saúde e meio ambiente, como desregulação endócrina e resistência bacteriana; e os métodos de tratamento visando a sua remoção (DEL VECCHIO, 2016; FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; LUO *et al.*, 2014; PRUDEN *et al.*, 2006; VERLICCHI *et al.*, 2010).

Os fármacos constituem uma parcela considerável no que diz respeito ao descarte de efluentes que contenham poluentes emergentes (FENG *et al.*, 2013). Dentre a classe de fármacos mais frequentemente encontrada em corpos de água estão os anti-inflamatórios não esteroides (AINE), devido ao seu alto consumo diário e baixo custo (GÓMEZ-OLIVÁN *et al.*, 2014). Destaca-se o ácido acetilsalicílico (AAS), pertencente à classe dos AINE, como sendo um dos fármacos mais produzidos e consumidos no mundo (ALYGIZAKIS *et al.*, 2016; HE *et al.*, 2015).

As estações de tratamento de água e de efluentes não foram projetadas para a eliminação de poluentes emergentes, de forma que estes podem se manter na água mesmo após a remoção de outros poluentes, como material particulado, nutrientes e patógenos. A eficiência de remoção dos micropoluentes apresenta grande variação, não sendo suficiente, nas plantas convencionais, dependendo da localidade e do fármaco em si (DE CARVALHO, 2016; LUO et al., 2014). A implementação de processos terciários, como a adsorção, permite a remoção de uma grande variedade de compostos da água, uma vez que é um processo inespecífico. A adsorção é um processo simples, de baixo custo e que não gera compostos tóxicos como subprodutos de reação.

No que se refere aos sólidos adsorventes, a grande capacidade do carvão ativado (CA) em remover diferentes compostos faz dele um material adequado para purificação de correntes gasosas e líquidas, como em tratamentos de efluentes hospitalares e domésticos (RAKIĆ et al., 2015). Durante o processo de adsorção, os poluentes se acumulam na superfície do CA e, gradualmente, sua capacidade de adsorção diminui, até a completa saturação (AHMED, 2016).

Para tornar esse processo ambiental e economicamente atrativo, os poluentes retidos devem ser removidos do material saturado e, assim, a capacidade adsorvente do CA recuperada. Dessa maneira, a técnica de regeneração do CA deve ser realizada a fim de diminuir o descarte de sólidos contaminados e os custos do tratamento. A regeneração por solventes apresenta altas eficiências para a recuperação do CA, sendo os principais utilizados o metanol, o etanol e a acetona (SALVADOR et al., 2015).

1.1 Objetivos

O objetivo geral do presente estudo consiste em avaliar a capacidade de regeneração do carvão ativado saturado com ácido acetil salicílico, a fim de possibilitar sua aplicação na remoção de fármacos por adsorção.

Os objetivos específicos constituem-se em:

- Realizar estudo bibliográfico sobre os solventes passíveis de serem aplicados na regeneração de carvão ativado saturado com ácido acetilsalicílico;
- Estudar a regeneração do carvão ativado com os solventes encontrados no estudo da literatura;
- Avaliar a eficiência de ciclos de sorção-regeneração por solventes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo tem como objetivo apresentar fundamentos teóricos para auxiliar na compreensão deste trabalho. São abordados tópicos sobre a interação dos fármacos com o meio ambiente, os métodos de tratamento de efluentes que contenham fármacos, com enfoque na técnica de adsorção, e os conceitos importantes para o estudo da regeneração de sólidos adsorventes, em especial a regeneração de carvão ativado por solventes.

2.1 Contaminação de Recursos Hídricos por Fármacos

Os efluentes hospitalares são relevantes fontes de poluentes emergentes, como os fármacos. Em águas residuais hospitalares, a concentração média desses compostos corresponde de 2 a 150 vezes a concentração média encontrada em águas residuais urbanas, além de conterem uma maior variedade de componentes. São encontrados em concentrações de ng.L^{-1} à $\mu\text{g.L}^{-1}$, sendo um fator que dificulta não só a detecção e análise dos mesmos como também o tratamento do efluente (LUO et al., 2014; VERLICCHI et al., 2010).

Os fármacos são, em geral, planejados para que tenham estabilidade e meia vida prolongada. Além disso, são altamente polares e hidrofílicos, permanecendo em fase aquosa em baixas concentrações. Recentes estudos avaliaram a capacidade de bioacumulação e a ocorrência de magnificação trófica de fármacos, que podem levar ao acúmulo desses compostos em organismos aquáticos, como peixes e algas, e também no corpo humano, causando efeitos perceptíveis e talvez irreversíveis (DE OLIVEIRA, 2016; GIL; MATHIAS, 2005; HAMDY EL NAJJAR et al., 2014; WONG et al., 2018).

Como efeitos adversos pela presença de fármacos na natureza, têm-se: a diminuição da eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; alterações no sistema reprodutivo de aves, peixes, pássaros e mamíferos; feminização de peixes machos e alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos (LI, 2014). No corpo humano pode ocorrer a redução da produção de espermatozoides, o aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata e endometriose (GUEDES MANIERO; MAIA BILA; DEZOTTI, 2008).

Em sua maioria, os princípios ativos dos fármacos são apenas parcialmente metabolizados pelo corpo, ou seja, após o seu uso, são excretados e liberados na

água em sua forma original e metabólitos (VERLICCHI et al., 2010). Além disso, os efluentes hospitalares são geralmente descartados no sistema de esgoto municipal, e são tratados juntamente com o esgoto doméstico nas estações de tratamento de água (ETA's) e de esgoto (ETE's) convencionais. Essa prática não é considerada uma solução adequada, uma vez que as estações de tratamento não são projetadas para a remoção desses micro poluentes (CHONOVA et al., 2016; VERLICCHI et al., 2010).

Diversos estudos analisaram a presença de fármacos em matrizes aquosas e variados compostos foram encontrados, como mostrado na Tabela 1, onde estão classificados conforme sua ação farmacológica (DEL VECCHIO, 2016; LI, 2014).

Tabela 1 - Classes de compostos e fármacos comumente encontrados na água.

Classe	Fármacos mais encontrados
Anti-inflamatórios e analgésicos	Paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno, naproxeno e diclofenaco
Antidepressivos e antiepilépticos	Benzodiazepinas e carbamazepina
Reguladores lipídicos	Fibratos
Beta-bloqueadores	Atenolol, propranolol e metropolol
Anti-histamínicos	Ranitidina e famotidina
Hormônios	17- α -etinilestradiol e 17- β -estradiol
Antibióticos	Tetraciclinas, betalactamas, penicilinas, quinolonas, sulfonamidas, fluoroquinolonas, cloranfenicol e derivados de imidazol

Fonte: Del Vecchio (2016)

Há mais de 30 milhões de pessoas utilizando diariamente anti-inflamatórios não esteroides (AINEs) - classe que inclui aspirina, paracetamol, naproxeno, diclofenaco, entre outros - os quais estão entre os medicamentos mais utilizados mundialmente, junto com analgésicos e antibióticos. Desde a invenção da aspirina (ácido acetilsalicílico) em 1899 mais de 100 novos AINEs já haviam sido desenvolvidos e comercializados até 2013 (FENG et al., 2013).

SANTOS et al. (2013) detectaram a presença de pelo menos 71 fármacos em efluentes provenientes de diferentes tipos de hospitais localizados em Coimbra,

Portugal. Nos hospitais especializados em pediatria e maternidade, mais de 50% estão na classe de analgésicos e anti-inflamatórios. Agentes de contraste de raio-X, como iopromida, representam 65% dos efluentes de universidades e hospitais generalizados, chegando a $611,43 \text{ ng.L}^{-1}$ em um dos efluentes analisados. Em resumo, analgésicos e anti-inflamatórios, antibióticos e agentes de contrastes de raio-X estão entre os grupos com a maior concentração encontrada. O paracetamol, por exemplo, já foi encontrado em concentrações de $329,852 \text{ ng.L}^{-1}$ no efluente de um hospital norueguês (THOMAS et al., 2007).

Não há, ainda, legislações específicas para o monitoramento, controle e limitação máxima dos poluentes emergentes no Brasil e no mundo. Contudo, pode-se citar a Resolução CONAMA nº 358, de 29 de abril de 2005, que se refere ao tratamento e à disposição final de resíduos hospitalares brasileiros (DE OLIVEIRA, 2016). Em âmbito internacional a Agência Europeia de Medicamentos estabeleceu limites de segurança de no máximo 10 ng/L para fármacos em corpos hídricos e o Parlamento Europeu (2008) determinou alguns padrões de qualidade para uma minoria de micropoluentes (como nonilfenóis, bisfenol A e ftalatos) (LUO et al., 2014). Países europeus vêm implementando sistemas de tratamento de resíduos dedicados para efluentes hospitalares e os estudos de tratamentos alternativos sustentáveis tem aumentado nos últimos anos (CHONOVA et al., 2016; VERLICCHI et al., 2010).

2.2 Ácido Acetilsalicílico

O ácido acetilsalicílico (AAS), conhecido comercialmente como aspirina, é um fármaco da família dos salicilatos e da classe dos AINEs. Sua estrutura molecular está apresentada na Figura 2.1 e suas principais informações estão descritas na Tabela 2.

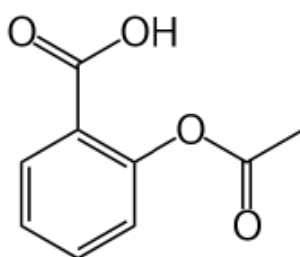


Figura 2.1 - Molécula do AAS

Tabela 2 - Informações sobre o AAS.

Nome comercial	Aspirina
Nomenclatura IUPAC	Ácido 2-acetoxibenzoico
Fórmula Química	C ₉ H ₈ O ₄
Massa molar (g.mol ⁻¹)	180,16
Registro CAS	50-78-2
Aspecto	Pó cristalino

Fonte - Sigma-Aldrich FISPQ.

Felix Hoffman foi o químico responsável por sua síntese em 1897, em busca da redução dos efeitos colaterais causados pelo ácido salicílico (AS), utilizado como anti-inflamatório e analgésico. Através da acetilação do AS, obtém-se um produto com o mesmo princípio de funcionamento, porém com os efeitos colaterais diminuídos. Em 1899 a aspirina, como foi batizada pela Bayer, começou a ser distribuída para farmácias na forma de pó e, no ano seguinte, foram lançados os primeiros comprimidos com 500 mg de ácido acetilsalicílico. A aspirina permaneceu por mais de 90 anos como um dos medicamentos mais utilizados mundialmente (GARZA-CAMPOS *et al.*, 2016; GÓMEZ-OLIVÁN *et al.*, 2014).

Como medicamento, possui funções anti-inflamatórias, analgésicas, antipiréticas e coagulantes. Tem como mecanismo de ação a inibição da atividade enzimática, mais especificamente da ciclo-oxigenase, e conseqüentemente da produção de prostaglandinas, iniciada no organismo quando em processos inflamatórios ou de dor (B. CANTABRANA, J.R. PEREZ VALLINA, L. MENÉNDEZ, 1995; CLISSOLD, 1986).

A aspirina tem sido detectada em todo o mundo em quantidades significativas nos efluentes domésticos (1,51 µg.L⁻¹), em águas superficiais (0,001-0,5 µg.L⁻¹) e ETAs (>15 µg.L⁻¹). O seu metabólito ativo, o ácido salicílico, foi encontrado em concentrações entre 4,15 µg.L⁻¹ e 59,65 µg.L⁻¹ em sistemas de esgoto municipal da Espanha (GÓMEZ-OLIVÁN *et al.*, 2014; HEBERER, 2002). Portanto, estudos de métodos alternativos de tratamento e a suas respectivas viabilidades são fundamentais para limitar a presença desse fármaco no ambiente.

2.3 Processos de Tratamento de Efluentes

O processo convencional de tratamento de efluentes geralmente é dividido em duas etapas: tratamento primário, no qual sólidos em suspensão e material graxo são removidos, e tratamento secundário, que utiliza rota biológica para remoção de material biodegradável. No entanto, para a remoção de fármacos, se faz necessário o tratamento terciário, que visa à remoção de poluentes específicos, não-biodegradáveis e recalcitrantes. Dentre as técnicas existentes, destacam-se as membranas de filtração, os processos oxidativos avançados e a adsorção (DEL VECCHIO, 2016; FENG *et al.*, 2013; RAKIĆ *et al.*, 2015).

2.3.1 Processo de Adsorção

A adsorção é uma operação unitária em que um ou mais componentes (adsorbatos) são concentrados em uma superfície ou interface (adsorvente). Este processo pode ocorrer entre diferentes interfaces, como líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou sólido-líquido. Devido ao alto grau de purificação de correntes líquidas que pode ser atingido com este processo, é usualmente empregado como tratamento terciário na remoção de poluentes da água e de efluentes. Ainda, pode ser realizado em grande escala, tornando-se uma operação de uso crescente pela indústria (FÉRIS, 2001).

A adsorção pode ser química (quimiossorção) ou física (fisissorção). Na quimiossorção ocorrem fortes ligações químicas entre as moléculas ou íons de adsorbato e os sítios ativos do adsorvente, através da troca ou compartilhamento de elétrons. Termodinamicamente, o calor da adsorção é da mesma ordem dos calores de reação. Na fisissorção, no entanto, a energia de adsorção é baixa, de mesma ordem de grandeza que entalpia de condensação, uma vez que resulta de forças de London e van der Waals. Neste caso, não há sítios específicos para a adsorção da molécula e é passível de acontecer em multicamadas. (RAKIĆ *et al.*, 2015) Dessa forma, a adsorção física é mais adequada para ciclos de sorção/dessorção (ZANELLA, 2012).

Este processo, além de depender do mecanismo pelo qual acontece (físico ou químico), é influenciado principalmente pelas propriedades do adsorvente e do adsorbato, pela natureza do solvente, pela temperatura e pelo pH do sistema. A temperatura e o pH do sistema afetam o processo através da constante da velocidade

de adsorção, da solubilidade e da carga na superfície do adsorvente, afetando as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorbato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Quanto ao adsorbato, a sua massa molar, a solubilidade, o tamanho da molécula e a natureza dos grupos funcionais são características que afetam o processo de adsorção. A solubilidade determina as interações hidrofóbicas e determinará por quem o adsorbato terá maior afinidade, se pelo solvente ou pelo material adsorvente (PRADO, 2018).

Por sua vez, as características do sólido adsorvente que influenciam na adsorção são a área superficial, a estrutura dos poros, as características químicas da superfície e a distribuição granulométrica. Quanto maior a área superficial, maior o número de sítios ativos que poderão adsorver o poluente e os poros com diâmetro superior ao das moléculas do adsorbato terão maior efetividade no processo (SALVADOR *et al.*, 2015)

Sendo a adsorção relacionada com as características do sólido adsorvente, a eficiência do processo e a sua viabilidade dependem da escolha do mesmo. Os materiais mais comumente utilizados são as zeólitas, a alumina ativada, as sílicas mesoporosas e o carvão ativado. Ainda, estes sólidos podem ser regenerados após sua saturação, de forma a operar em ciclos e viabilizar a operação e diminuir o descarte (FOUST *et al.* 1982).

O carvão ativado (CA), por exemplo, possui uma alta área superficial e é apolar, sendo hidrofóbico e organofílico, que o torna um excelente sólido para a adsorção de fármacos. Nos estudos de DEL VECCHIO (2016) índices de remoção 97% de ácido acetilsalicílico foram atingidos utilizando carvão ativado comercial. Além disso, o carvão ativado pode ser regenerado de forma eficiente por diversas técnicas (CABRERA-CODONY; GONZALEZ-OLMOS; MARTÍN, 2015; GUO *et al.*, 2011; MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018; SALVADOR *et al.*, 2015).

2.4 Regeneração de Carvão Ativado

O principal objetivo da regeneração é a recuperação da capacidade adsorvente do sólido sem modificação porosa ou perda de massa do mesmo (HÜBNER; FÉRIS, 2018). Pode ser dividida em duas vertentes: dessorção e decomposição. A Figura 2.2 ilustra o mecanismo de cada vertente para o processo de regeneração.

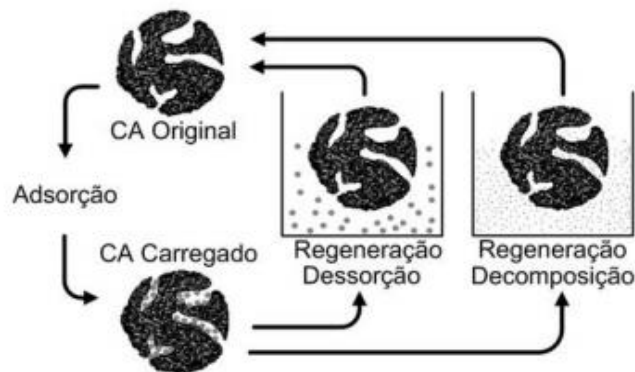


Figura 2.2 - Processo de regeneração de carvão ativado.

Na regeneração por dessorção o objetivo é apenas a transferência dos compostos adsorvidos no CA através do transporte desses, de uma fase (superfície do CA) para outra. Esta não é uma tecnologia interessante para compostos perigosos ou recalcitrantes, uma vez que pode gerar passivos ambientais. No entanto, tem como vantagem a facilidade e rapidez do processo, a alta eficiência de regeneração do CA e a possível recuperação de compostos de interesse.

A regeneração por decomposição, por sua vez, além de recuperar a superfície do CA, pode destruir o contaminante adsorvido. A decomposição desse acontece diretamente na superfície ou após ter sido transferido para a solução. Por esse método, é desejável degradar por completo as substâncias adsorvidas ou transformá-las em compostos menos tóxicos (LIM; OKADA, 2005).

Como mostra a Figura 2.3, o método de regeneração por dessorção pode ser classificado em térmico e não-térmico enquanto o processo por decomposição é dividido entre eletroquímico, microbiológico, químico e ultrassom.

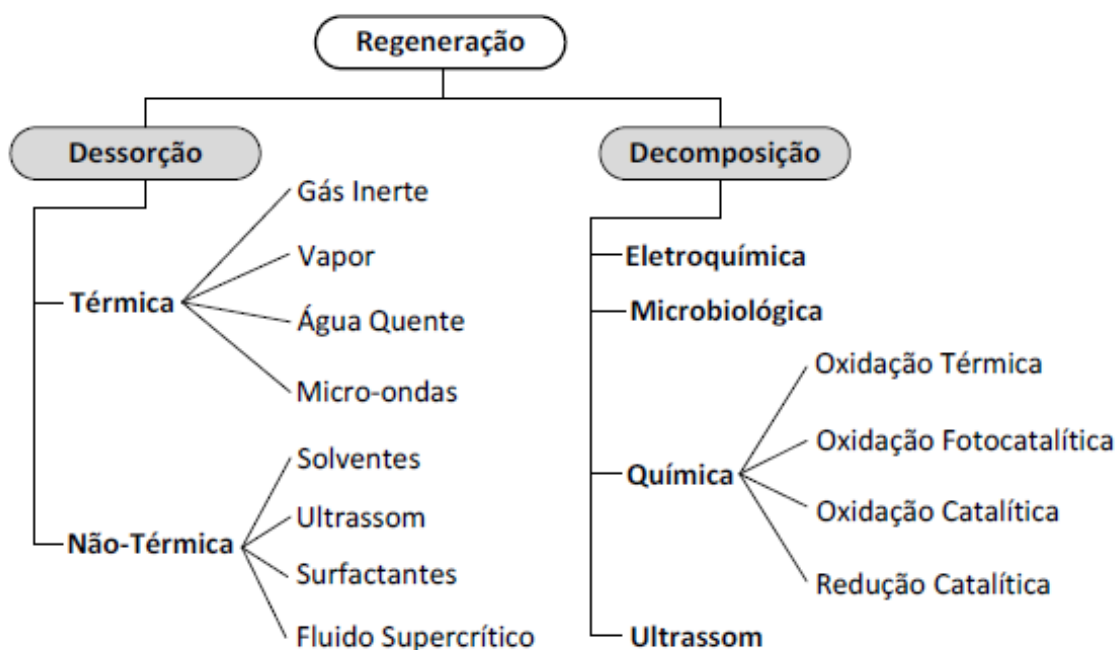


Figura 2.3 - Principais técnicas para regeneração de CA utilizados em processos de adsorção.
Fonte: Zanella, 2014.

2.4.1 Regeneração térmica

Regeneração térmica convencional

A regeneração térmica, tanto em atmosfera inerte quanto oxidante, é o método de regeneração mais utilizado devido a sua simplicidade e elevada eficiência. No entanto, há algumas desvantagens que devem ser consideradas: i) a técnica pode modificar as propriedades do CA, podendo alterar também as propriedades adsorventes; ii) os custos energéticos devido às altas temperaturas; iii) as perdas de 10% a 20% de massa do carvão devido ao atrito, queima e lavagens. Estes problemas aumentam concomitantemente com o número de ciclos (BERENGUER et al., 2010).

BATISTA *et al.*, (2016) analisaram a regeneração térmica de CA saturado com cafeína sob atmosfera inerte durante 1h em três diferentes temperaturas, 400°C, 500°C e 600°C. Os melhores resultados obtidos foram na maior temperatura, em torno de 95% de eficiência de regeneração em 2 ciclos.

Regeneração por micro-ondas

A irradiação por micro-ondas é uma tecnologia emergente e vem sendo utilizada em diferentes campos da indústria devido suas vantagens, entre elas, segurança, velocidade e aquecimento seletivo quando comparada ao aquecimento convencional (ZHANG et al., 2012).

Considerando que carvão ativado é um bom absorvedor de micro-ondas devido aos elétrons π deslocalizados, YAGMUIR et al. (2017) testaram essa técnica para dois diferentes tipos de carbono ativado, saturados com fenol e p-nitrofenol (PNP). O estudo foi realizado em um forno micro-ondas convencional por 30 segundos, atingindo, no final deste período, uma temperatura de 530°C para o CA produzido de descarte de chá e 585°C para o CA comercial (CAC). Ainda, a amostra regenerada foi misturada com água destilada fervente por 150 min. Observaram um aumento de remoção inicial do fenol com CAC, de 76,2% para 98,5% após a regeneração, que se manteve alta (93,3%) mesmo após 4 ciclos de regeneração. Para o CA de descarte de chá, verificaram que não houve mudanças significativas na capacidade de adsorção com a regeneração, que se manteve entre 70 e 80%, aproximadamente. Para a adsorção de PNP com CAC, a remoção foi de 99,02% e aumentou para 99,66% no terceiro ciclo de regeneração, provavelmente devido a um aumento na área superficial do CAC.

2.4.2 *Regeneração química*

Regeneração por solvente

O carvão ativado pode ser regenerado de forma efetiva através do uso de solventes. De modo geral é um método simples e que consome pouca energia (SAMONIN et al., 2013), já que consiste no tratamento de um adsorvente com produtos químicos em temperaturas geralmente abaixo de 110 °C. Além disso, não promove atrito ou mudança na superfície e estrutura química do CA. Há uma queda, no entanto, na capacidade de adsorção do CA com os ciclos. Ainda, existe também a possibilidade de recuperar os adsorbatos do solvente, assim como reciclar o solvente utilizado.

GUO et al., (2011) realizaram o estudo no qual n-pentano, diclorometano e éter etílico removeram eficientemente compostos orgânicos provenientes do tratamento de

águas residuais de processos de coqueamento e recuperaram parte da capacidade adsortiva do carvão ativado. Ainda, n-pentano demonstrou-se como o melhor solvente avaliado, provavelmente devido à maior dessorção de estéres da estrutura interna do CA, permitindo diversos ciclos de regeneração. Atingiu-se 98,27% de eficiência de regeneração sob as condições de 25°C durante 20 minutos de processo, 300 minutos de secagem do carvão ativado. Observaram que quanto maior o tempo de secagem do CA, maior foi a eficiência de regeneração encontrada, devido a evaporação da mistura de água e solvente da superfície do mesmo.

Regeneração com fluídos supercríticos

A utilização de fluídos supercríticos para regeneração de CA é uma tecnologia com vantagens que incluem menor consumo de energia, alta seletividade e melhor preservação da superfície do CA (HEIDARI; LOTFOLLAHI; BASERI, 2013). CO₂ é o composto mais comumente aplicado pois pode promover um ambiente inerte e dissolver/extrair diversos compostos orgânicos, além de permitir que a dessorção seja realizada na mesma temperatura da adsorção, geralmente inferiores a 100 °C (SALVADOR et al., 2013).

A água no estado supercrítico também apresenta propriedades interessantes SALVADOR et al., (2013) estudaram a regeneração de CA saturado com fenol, em pressões de 260 bar e temperaturas entre 400 e 500 °C, avaliando a influência do tempo e da temperatura. Concluíram que o processo é altamente eficiente e que o CA pôde ser regenerado diversas vezes sem perda de capacidade adsortiva. Ainda, para tempos maiores do que 3 minutos e temperaturas acima de 450 °C, a capacidade do CA regenerado aumentou.

Regeneração eletroquímica

Compostos orgânicos podem ser totalmente decompostos, seja por (a) conversão eletroquímica, em que compostos não biodegradáveis são transformados em biodegradáveis, seja por (b) combustão eletroquímica, em que os contaminantes são totalmente mineralizados. Na regeneração eletroquímica a superfície do CA é

regenerada com mínima modificação de sua estrutura porosa, e apresenta a vantagem de ser um processo de fácil controle (ZANELLA, 2015).

WANG et. al. (2009) estudaram a regeneração do CA saturado com compostos orgânicos utilizando ânodos de SnO_2/Ti e solução 5% de Na_2SO_4 . Avaliaram que a intensidade da corrente aplicada tem influência na capacidade adsorptiva do CA regenerado. Como parte dos resultados, observaram que mesmo após 5 ciclos, a capacidade de adsorção do CA regenerado era equivalente ao do CA primário. A eficiência de regeneração (ER) aumenta com um aumento do tempo de regeneração, e tem um valor máximo em condições ótimas. Quanto maior a densidade de corrente, mais rapidamente ocorre o processo de dessorção, até um determinado limite. Porém, quanto menor a densidade de corrente, menor é a taxa de decréscimo da ER, sendo mais de 90% após 10 ciclos em 200 Am^{-2} , enquanto a ER é reduzida para 78% em 4 ciclos a 2533 Am^{-2} .

Regeneração por processos de oxidação avançada

Os processos oxidativos avançados (POAs) são uma alternativa para a regeneração do carvão ativado, com baixo custo energético, podendo ser operado *in situ* e em condições ambientes (CABRERA-CODONY; GONZALEZ-OLMOS; MARTÍN, 2015). Neste processo, radicais livres são gerados, principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), de alto poder oxidante e capaz de promover a degradação de compostos presentes na solução. Esses radicais podem ser gerados por reações com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e/ou ozônio (O_3), por exemplo. Ainda, quando combinados com outras técnicas, como aplicação de ultravioleta (UV) ou catalisadores metálicos e semicondutores, a geração deste radical é geralmente aumentada (DE OLIVEIRA, 2016).

Cabrera et. al. (2015) estudaram a regeneração de CA exaurido com octametilciclotetrasiloxano (D4), utilizando O_3 , H_2O_2 e H_2O_2 com sais ferrosos, este último conhecido como reação de Fenton. Nos resultados para a ozonização, obtiveram, após ensaios entre 5 e 60 min, uma eficiência de regeneração entre 20 a 40%, com pouca influência do tempo de tratamento, não sendo, desta forma, um processo de alta viabilidade. Para as reações com H_2O_2 , obtiveram uma ER máxima de 45%, em uma solução 0.3% m/v. Ao utilizar sais de ferro (Fe^{+2}) depositados sobre o CA, observaram um decaimento na capacidade inicial de adsorção do D4 com o CA,

de 1732 para 1136m g g⁻¹. Quanto à eficiência de regeneração, atingiu-se 92.1%, 77.2% e de 46.3% para o primeiro, segundo e terceiro ciclo, respectivamente, com uma solução 1% m/v de H₂O₂. Atribuíram esse decaimento à lixiviação do ferro no carbono, às modificações na estrutura do CA e/ou o acúmulo de D4.

2.4.3 Regeneração microbiológica

A regeneração microbiológica vem sendo utilizada para a recuperação da capacidade adsorptiva do carvão ativado, através do contato deste com uma população microbiana capaz de metabolizar os componentes adsorvidos após sua dessorção no caldo fermentativo (HUTCHINSON; ROBINSON, 1990).

AKTAS et. al. (2010) avaliaram a dessorção de 2-nitrofenol a 25°C, em pH 7, com adição de fenol como substrato de crescimento. Houve uma dessorção de 89,8% para o 2-nitrofenol e de 82,3% para o fenol em um estudo de 10 dias de aeração.

2.4.4 Regeneração por ultrassom

A tecnologia de ultrassom é promissora para a regeneração do carvão ativado. Age através do fenômeno de cavitação, isto é, pela formação, crescimento e colapso implosivo de microbolhas em um líquido. O colapso dessas bolhas cria condições extremas, como temperaturas altíssimas e pressões dentro da interface local que podem atingir 100 atm, causando o colapso da bolha e aumento térmico do adsorvente, separando os contaminantes da superfície deste (YAO, 2016).

LIM et. al. (2005) estudaram a viabilidade da regeneração do CA saturado com tricloroetileno (TCE) em 20kHz e obtiveram cerca de 64% de dessorção em 1 hora de ensaio. Neste mesmo ensaio, constataram que o TCE dessorvido na fase aquosa foi rapidamente degradado pela radiação.

2.5 Regeneração por Solventes

A regeneração de carvão ativado utilizando solventes baseia-se na imersão do CA esgotado nos solventes regeneradores. Esta técnica segue os princípios da extração sólido-líquido, como pode ser visto na Figura 2.4. Conforme o mecanismo da dessorção, o líquido irá solubilizar o adsorbato, liberando os sítios ativos do CA, para que o mesmo recupere sua capacidade adsorvente.

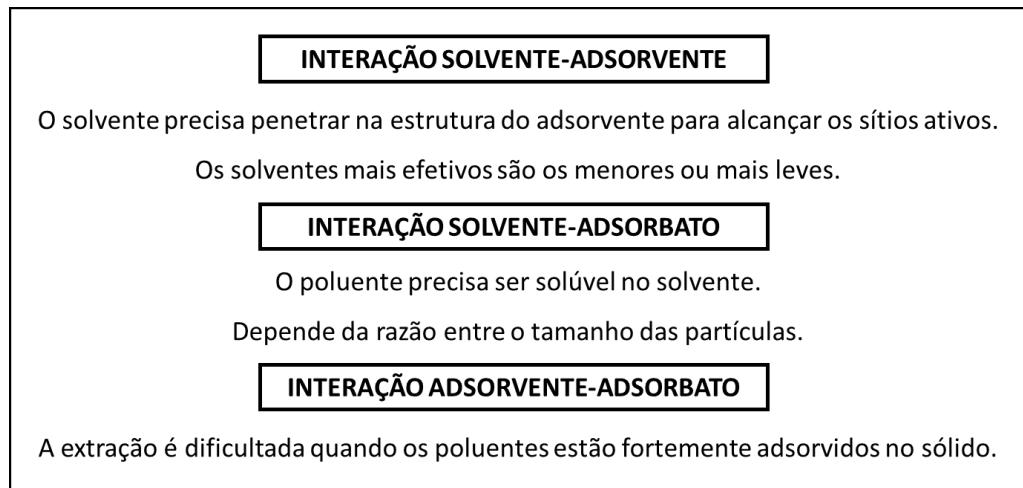


Figura 2.4 – Princípios da extração sólido-líquido.

Fonte: Adaptado de Prado (2018).

A extração depende diretamente da interação entre solvente, adsorvente e adsorbato. O solvente, por exemplo, deve conseguir penetrar na estrutura do sólido adsorvente, alcançando os sítios ativos, onde o adsorbato é geralmente retido. Quanto menor e mais leves forem as moléculas do solvente, melhor será a eficiência de regeneração, uma vez que elas serão capazes de alcançar os microporos mais profundos. Considerando a interação entre o solvente e o adsorbato, quanto maior a solubilidade do poluente no solvente, maior será a eficiência da extração. Ainda, quanto maior for a interação entre o adsorvente e o adsorbato, mais difícil será essa extração.

Metanol, etanol e acetona são os solventes mais utilizados para a regeneração de carvão ativado, uma vez que satisfazem as condições para extrair os adsorbatos mais comuns e apresentam altas eficiências de regeneração. Após a escolha do solvente, o uso do mesmo diluído com água é frequentemente analisado, como uma solução para melhoras ambientais e redução de custos (SALVADOR et al., 2015).

GUO et al., (2011) descreveram as seguintes vantagens desta técnica: (1) possibilidade de recuperação de substâncias de interesse a partir do líquido regenerado; (2) a reativação do sólido adsorvente pode ser operada na mesma torre de adsorção/regeneração; (3) é um processo simples de ser implementado; (4) menor perda de CA dentre os processos de regeneração. No entanto, há algumas desvantagens, listadas a seguir: (1) o solvente pode dessorver vários contaminantes além do poluente de interesse; (2) a regeneração não é completa, uma vez que os poros do carbono podem ser preenchidos por ar, afetando a taxa de recuperação; (3) é necessário encontrar métodos para recuperar os solventes orgânicos.

HUBNER et. al (2018) estudaram a regeneração do CA esgotado com cafeína, utilizando ácido clorídrico, amônia e dois solventes orgânicos, acetato de etila e etanol. O acetato de etila foi escolhido devido ao amplo uso como agente de extração e o etanol devido à excelente solubilização da cafeína. Encontraram que a combinação de acetato de etila, etanol e água (2:1:1) foi a mais eficiente na recuperação da capacidade de adsorção e em repetidas regenerações do CA, atingindo 57% de remoção de cafeína após 7 ciclos de adsorção/regeneração. A eficiência de regeneração permaneceu próxima a 100% quando novas soluções de solventes eram utilizadas. Com estes resultados, avaliou que a redução na capacidade de adsorção está altamente relacionada com a saturação do solvente, indicando que devem ser substituídos quando a capacidade de adsorção é reduzida. Avaliou também que não há influência do pH na interação carbono-cafeína, uma vez que ambos ácido e base obtiveram os menores índices de dessorção.

2.5.1 Acetona e Etanol como Solventes para Regeneração

Solventes orgânicos possuem boas capacidades de extração e são utilizados para regeneração do carvão ativado saturado com fármacos. O etanol e a acetona mostram bons índices de dessorção (COONEY; NAGERL; HINES, 1983; HÜBNER; FÉRIS, 2018; SUTLKNO; HIMMELSTELN, 1983).

Cooney et. al. (1983) testaram diversos solventes, entre eles acetona e etanol, como agentes de regeneração do carvão ativado saturado com fenol. Obtiveram 88,3% de dessorção com etanol e de 85,7% para acetona, sendo o segundo e o terceiro solventes com melhor índice de dessorção entre todos estudados, respectivamente. Os experimentos foram conduzidos após ensaios de adsorção com 100 mL de solução fenólica 2 g.L^{-1} e utilizando 50 mL de solvente durante 30 min para a regeneração.

A eficiência do processo depende da solubilidade do adsorbato no solvente escolhido. Quando a solubilidade do adsorbato é maior no solvente do que em água, os contaminantes são transferidos da superfície do sólido para o solvente. A solubilidade do ácido acetilsalicílico em etanol, acetona, propileno glicol e propanol foi estudada por Maia et. al. (2008). As maiores solubilidades encontradas, em fração molar, foram para a acetona (0,114) e para o etanol (0,093), respectivamente, a 310 K.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, os equipamentos e a metodologia utilizados na realização dos experimentos. Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.1 Materiais

O ácido acetilsalicílico (AAS) (pureza > 99%) utilizado como adsorbato nos ensaios de adsorção foi obtido pela Sigma-Aldrich. Uma solução-mãe foi preparada na concentração de 400mg L⁻¹, utilizando o reagente P.A. e água destilada.

O sólido adsorvente utilizado foi o carvão ativado comercial de origem vegetal, da marca Dinâmica, com granulometria de 14 a 24 mesh-tyler (diâmetro entre 0,71 e 1,17 mm) e área superficial 737.142 m²/g, obtida através da análise BET realizada.

Para a etapa de regeneração do carvão ativado, os solventes utilizados foram álcool etílico (95%, CAS N° 64-17-5) e acetona (99,5%, CAS N° 67-64-1 e ONU N° 1090), puros e em soluções com água destilada na proporção de 1:1.

3.2 Procedimento Experimental

O procedimento experimental, representado esquematicamente na Figura 3.1, é realizado em ciclos de adsorção/regeneração, isto é, primeiro realiza-se a adsorção do poluente pelo sólido adsorvente e em seguida realiza-se a regeneração desse com os solventes escolhidos. Para completar o ciclo, uma nova adsorção é realizada. Com os dois processos de adsorção é possível avaliar, então, a eficiência de regeneração do sólido adsorvente, através da relação entre as remoções atingidas nas adsorções prévia e posterior à regeneração.

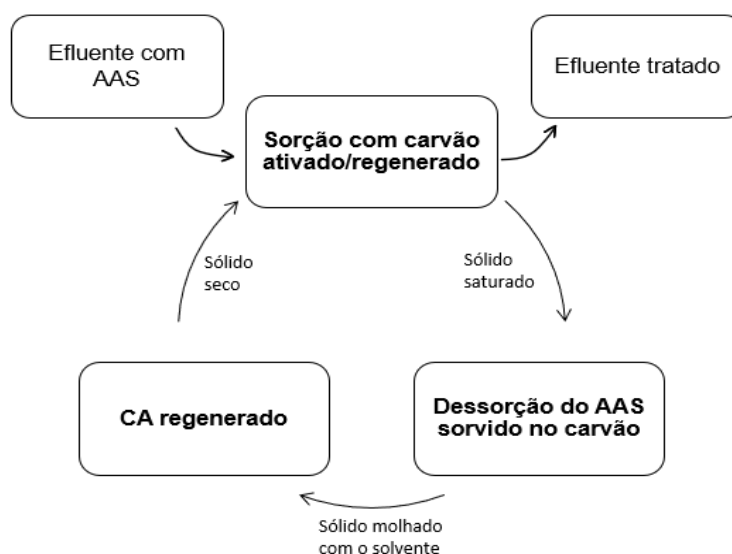


Figura 3.1 - Diagrama esquemático do sistema utilizado no ensaio de adsorção/regeneração.

Para medição da concentração do AAS antes e após os ensaios de adsorção, utilizou-se um espectrofotômetro Thermo Scientific, modelo Genesis 10S UV-Vis, ajustado ao comprimento de onda de 224 nm, característico do AAS. A remoção foi determinada pela diferença entre a concentração inicial de AAS e a concentração final após a adsorção (Equação 3.1), e a eficiência de regeneração, por sua vez, comparando a razão de remoção entre a adsorção realizada com a primeira (Equação 3.2).

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_f}{C_0}\right) \cdot 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

$$ER (\%) = \frac{R_i}{R_0} \cdot 100 \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde R é a remoção; C_0 a concentração inicial da solução antes da adsorção em mg.L^{-1} ; C_f a concentração após a adsorção em mg.L^{-1} ; ER é a eficiência de regeneração; R_i a remoção de AAS do CA regenerado no ciclo i e R_0 a remoção de AAS do CA antes de ser regenerado.

Pela Lei de Beer-Lambert (SKOOG, 2015) é possível relacionar a absorbância com a concentração do soluto (Equação 3.3).

$$C = \frac{A}{a} \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde C é a concentração do soluto em mg.L^{-1} ; A é a absorbância medida em 224 nm; a é o coeficiente angular da curva de calibração.

Para isso, deve-se construir uma curva de calibração, afim de obter uma equação de reta, utilizada para obter a concentração das soluções através das suas respectivas absorbâncias. A curva foi construída a partir de soluções padrão de AAS nas concentrações aproximadas de 5, 10, 15, 20 e 30 mg.L⁻¹, como pode ser visto na Figura 3.2.

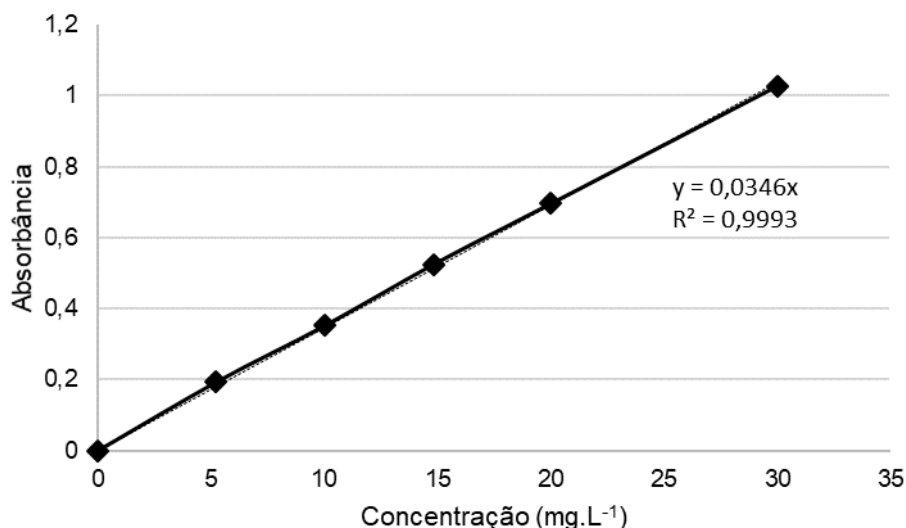


Figura 3.2 - Curva de calibração do AAS por espectrofotometria UV/Visível.

A reta obtida por regressão linear, com coeficiente de ajuste R^2 no valor de 0,9993, obedece à equação 3.4.

$$A_{224nm} = 0,0346 * C \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde A_{224nm} é a absorbância no comprimento de onda de 224 nm; C é a concentração de AAS em solução em mg.L⁻¹.

Os ensaios de adsorção que precedem os de regeneração foram realizados nas melhores condições experimentais encontradas no estudo de remoção de ácido acetilsalicílico por adsorção de Del Vecchio (2016), sendo o carvão ativado utilizado em ambos estudos o mesmo. Dessa forma, as condições para adsorção foram em pH $4,5 \pm 0,1$ (pH natural da solução sintética), concentração de sólido adsorvente de 5 g L⁻¹, concentração de soluto de 20 mg.L⁻¹ e tempo de residência de 40 min em agitador.

Dessa forma, experimentalmente, prepararam-se as soluções nas concentrações desejadas a partir da solução mãe de AAS, adicionou-se 0,5 g de carvão ativado e ambos foram colocados em fracos Schott, submetidos a agitação de 28 ± 2 rpm, pelo

tempo determinado. O equipamento utilizado foi o agitador de Wagner modelo MA160, da marca Marconi.

Após o processo de adsorção seguiu-se para a etapa de regeneração do carvão ativado. Para isso, realizou-se a filtração da suspensão, separando a fase sólida (carvão ativado) da fase líquida (solução empobrecida em soluto), e dessa foram realizadas as medidas de absorvância a fim de determinar a C_f . Todo o carvão ativado era retornado para os frascos Schott e a estes eram adicionados 100 mL das soluções de regeneração, descritos na Tabela 3. Os recipientes eram então submetidos a agitação por 60 min, na velocidade de 28 ± 2 rpm.

Tabela 3 - Composição das soluções de regeneração utilizadas.

	Composição	Denominação
Solução 1	Acetona	Acetona 100%
Solução 2	Etanol	Etanol 100%
Solução 3	Acetona e Água (1:1)	Acetona 50%
Solução 4	Etanol e Água (1:1)	Etanol 50%

Ao final, a solução de dessorção era filtrada e guardada para reutilização no seguinte ciclo. A fase sólida era retornada para o frasco schott para secagem do mesmo, em temperatura ambiente, até que o próximo processo de adsorção fosse realizado.

Assim como nos estudos de Guo et al. (2011) e Hubner et al. (2018) escolheu-se realizar este procedimento por 5 ciclos consecutivos. Dessa forma, 6 adsorções foram concluídas e 5 processos de regeneração (dessorções), sempre com o mesmo carvão ativado e o mesmo solvente.

Cada experimento foi realizado em duplicata. A comparação entre os resultados foi analisada estaticamente pelo teste de variância ANOVA fator único, análise do valor-p, com a ferramenta *Excel*, considerando um nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$).

Após os 5 ciclos, a massa de carvão ativado remanescente foi pesada, bem como a quantidade de solvente restante, para análise de perdas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente, com o objetivo de avaliar a eficiência da técnica de regeneração por solventes bem como a escolha do melhor solvente entre os analisados.

4.1 Estudo de adsorção

Os ensaios de adsorção com o carvão original sob as melhores condições de adsorção encontradas por Del Vecchio (2016) resultaram em $76,9\% \pm 1$ de remoção de aspirina. Este valor foi considerado como suficiente para continuar as pesquisas sob essas condições experimentais para os ensaios de adsorção.

4.2 Regeneração com acetona

A habilidade de regeneração de carvão ativado saturado com AAS utilizando acetona foi investigada em duas proporções, 100% solvente e 50% solvente com 50% água destilada, avaliando-se a eficiência de regeneração (ER) em cada ciclo até que 5 ciclos fossem concluídos. A Figura 4.1 apresenta os resultados obtidos para acetona 100% e a Figura 4.2 para a acetona 50%. O estudo de ambas concentrações é importante para avaliar a possibilidade de diminuir o uso de solventes, reduzindo a quantidade de efluentes tóxicos, desenvolvendo a sustentabilidade do processo.

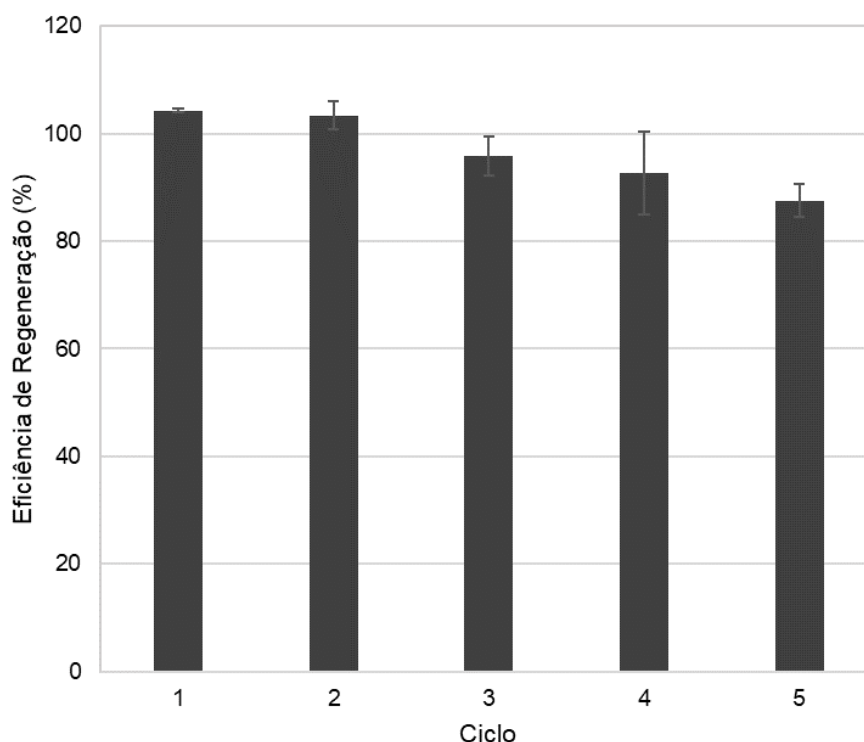


Figura 4.1 - Eficiência de regeneração do carvão ativado saturado com aspirina por 5 ciclos consecutivos de adsorção/regeneração para acetona 100%.

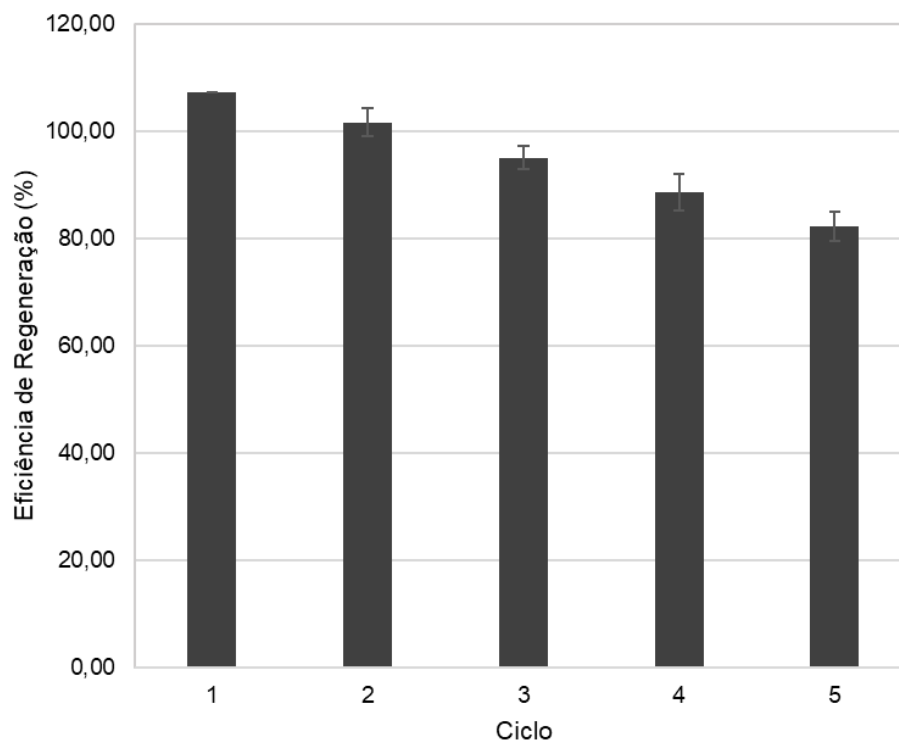


Figura 4.2 - Eficiência de regeneração do carvão ativado saturado com aspirina por 5 ciclos consecutivos de adsorção/regeneração para acetona 50%.

Conforme a Figura 4.1 e a Figura 4.2, observa-se uma gradual, mas moderada, perda de eficiência de regeneração, isto é, o carvão ativado remove menos poluentes do meio em comparação ao seu estado original. Na técnica empregada, ocorre apenas a dessorção do poluente, de forma que há um aumento de concentração de AAS no solvente ciclo após ciclo. Como consequência, a capacidade de dessorção diminui. Nos estudos de Hubner et. al. (2018) e de Zanella (2015) esse comportamento também foi observado.

Além disso, em ambos os casos, percebe-se também que as duas primeiras regenerações apresentam, respectivamente, ER de 104% e 103% para acetona pura e de 107% e 102% para acetona e água destilada (1:1), indicando que o solvente inicialmente auxilia na adsorção do adsorbato. Isso provavelmente ocorre devido a uma restauração da superfície porosa, o que libera mais sítios ativos após a lavagem com solvente e conseqüentemente aumenta a sua capacidade de adsorção.

Resultados similares foram obtidos por HE et al., (2012) nos seus estudos de regeneração de carvão ativado saturado com caramelo e outras impurezas utilizando NaOH como solvente de regeneração. A área superficial do CA original e do CA regenerado foram analisadas por BET e verificado um aumento de $1058 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para $1359 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ após tratamento com solvente (NaOH 10%). Nos estudos de Da'na et.

al (2017) também foi observado um aumento na remoção após a regeneração, influenciado por uma alteração no pH e assim nas forças atrativas, que contribuíram com o aumento da adsorção.

4.3 Regeneração com etanol

Os procedimentos de sorção-regeneração foram também realizados para o etanol, sendo igualmente avaliadas duas proporções, 100% e 50%. Os resultados obtidos podem são apresentados na Figura 4.3 e na Figura 4.4, respectivamente.

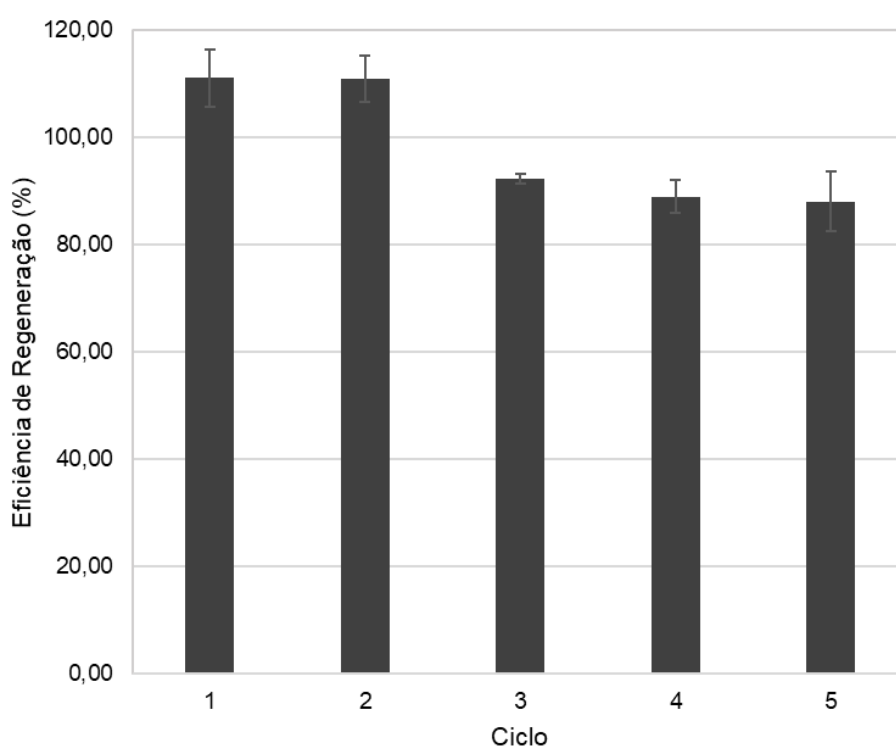


Figura 4.3 - Eficiência de regeneração do carvão ativado saturado com aspirina por 5 ciclos consecutivos de adsorção/regeneração para etanol 100%.

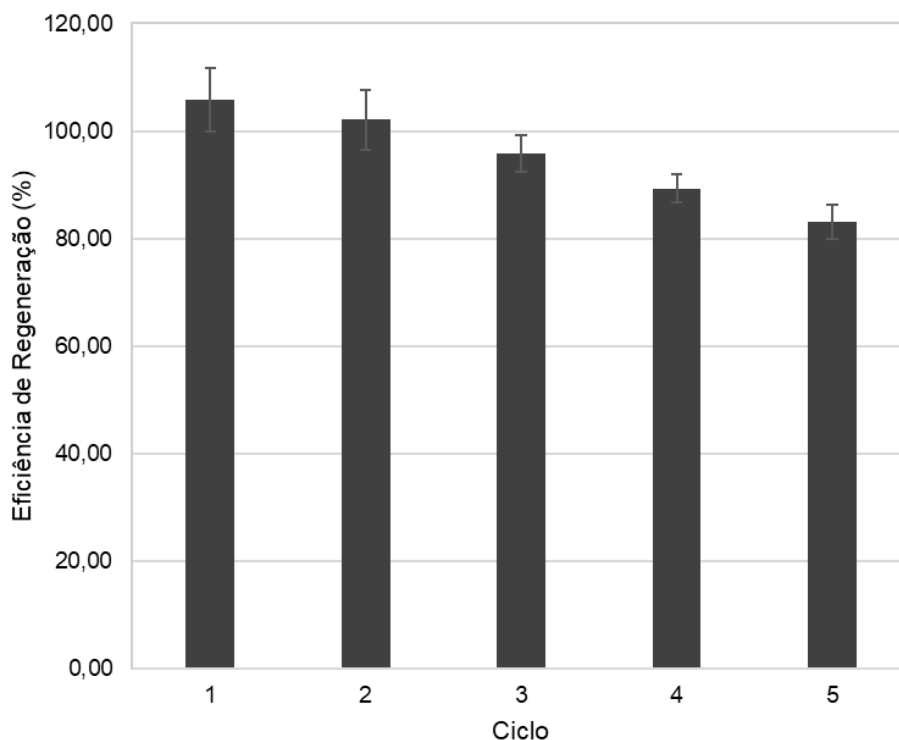


Figura 4.4 - Eficiência de regeneração do carvão ativado saturado com aspirina por 5 ciclos consecutivos de adsorção/regeneração para etanol 50%.

Observa-se que o etanol apresenta comportamento similar ao da acetona, indicando que ambos os solventes influenciam o CA da mesma maneira. Isto é, o etanol também melhora a capacidade adsorvente do sólido, com a ER de 111% para o solvente puro e de 106% para o solvente e água destilada (1:1) no primeiro ciclo de regeneração, e de 111% e 102% no segundo ciclo, com diminuição gradual da capacidade de adsorção devido acúmulo do adsorbato na solução de regeneração ciclo após ciclo.

O menor valor da ER ao longo dos ciclos também é influenciado pelas perdas que ocorreram durante o procedimento experimental, tanto de solvente – em torno de 25% do 1º ao 5º ciclo – quanto de massa de CA – média de 6% - para as quatro soluções de regeneração testadas.

4.4 Comparação entre as soluções

4.4.1 Escolha da concentração de solvente

Foi escolhido o estudo de duas concentrações para cada solvente com o objetivo de analisar a possibilidade de um menor uso desses, diminuindo tanto o custo do processo quanto a geração de efluentes contaminantes.

Ao comparar a proporção de solventes através da Figura 4.5 tanto para a acetona quanto para o etanol, percebe-se que não existem diferenças representativas. Para verificar se há, de fato, diferenças significativas entre o uso do solvente puro ou em solução com água destilada na proporção 1:1, realizou-se testes de variância (ANOVA – fator único) no *software* Excel. As análises foram realizadas para os 5 ciclos de sorção-regeneração individualmente com os valores de ER das duplicatas para cada um, com uma significância (α) igual a 0,5.

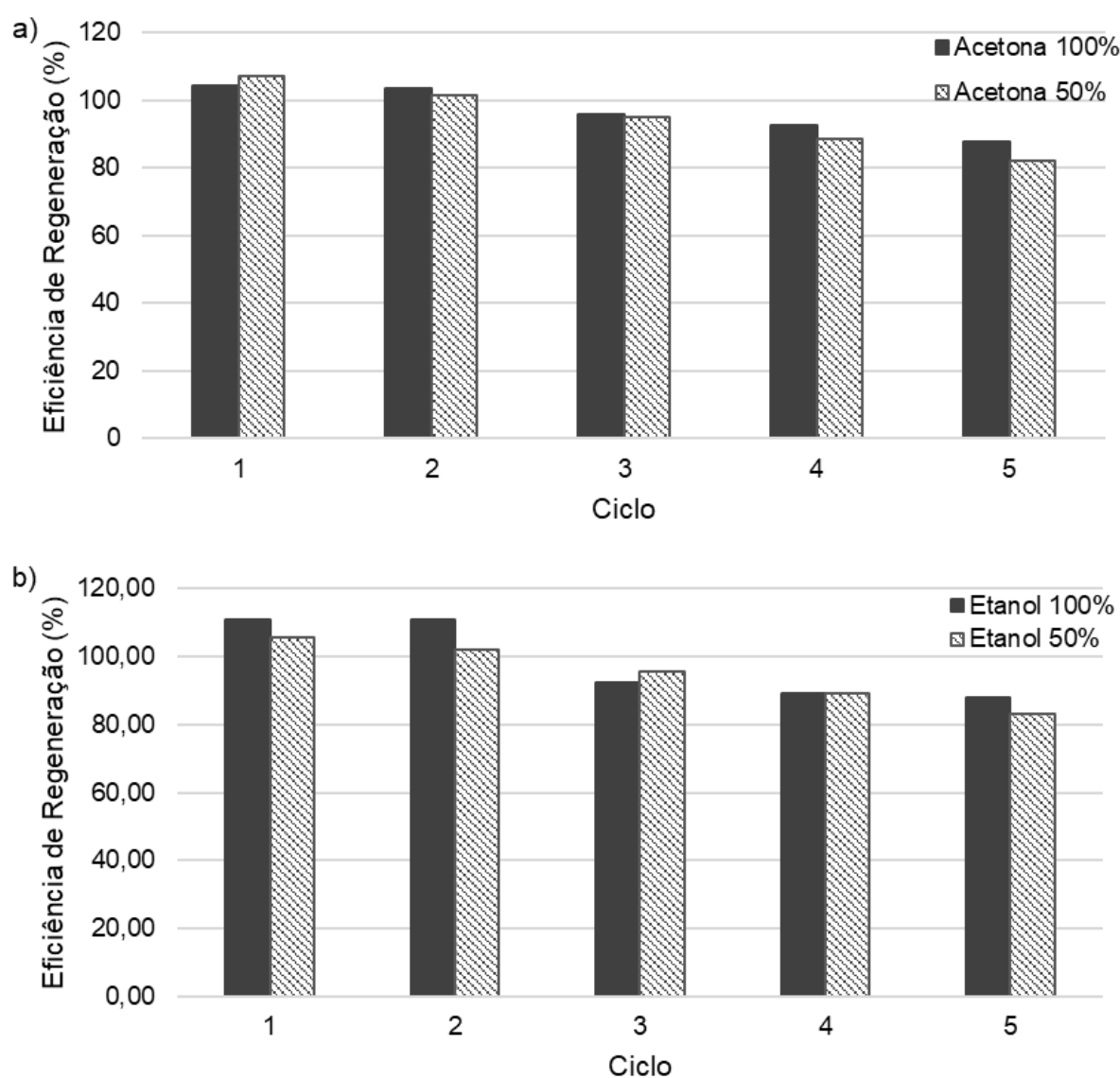


Figura 4.5 - Comparação entre duas proporções, 100% e 50%, de dois diferentes solventes, acetona (a) e etanol (b) durante 5 ciclos de adsorção/regeneração.

É possível verificar na Tabela 4 o resultado do teste para o último ciclo, cujo valor- p é superior ao valor definido para a significância α . Nesse caso, não se rejeita a

hipótese nula e não há evidências para afirmar que a concentração tenha efeito significativo, para ambos os solventes. Resultados análogos a esse foram obtidos para ciclos anteriores.

Tabela 4 - Análise de variância para o 5º ciclo de sorção-regeneração em duas diferentes proporções, 100% e 50%, para a acetona (a) e para o etanol (b) ($\alpha=0,05$).

a) Acetona

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,00258475	1	0,002585	3,920632	0,186244	18,51282
Dentro dos grupos	0,00131854	2	0,000659			
Total	0,00390328	3				

b) Etanol

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,00250868	1	0,002509	1,230501	0,382828	18,51282
Dentro dos grupos	0,00407749	2	0,002039			
Total	0,00658617	3				

Conclui-se, então, que ambas as proporções apresentam capacidade semelhantes de recuperar a habilidade de adsorção do CA testado. É interessante, dessa forma, trabalhar com o solvente diluído, afim de diminuir os custos do processo e ser mais ambientalmente correto, como também foi observado por HE et al., (2012) em seus estudos.

4.4.2 Escolha do solvente

Os solventes testados se mostraram eficientes para regenerar o CA estudado. Nos ensaios de adsorção com CA regenerado pela acetona 50%, obteve-se como R_0 77,4% e como última remoção encontrada R_5 , obteve-se 63,1%. Nos ensaios realizados para o etanol 50%, obteve-se um R_0 de 77,5% e como última remoção, um R_5 de 64,6%. A Figura 4.6 apresenta a comparação entre esses dois solventes nas suas menores concentrações, na dessorção do AAS da superfície do adsorvente nas condições testadas.

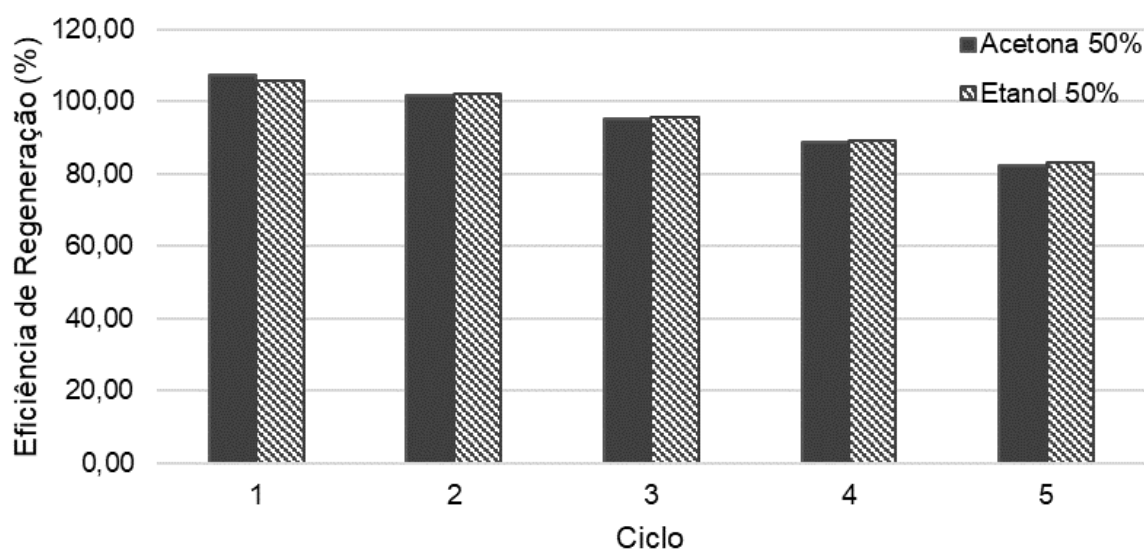


Figura 4.6 - Comparação entre acetona 50% e etanol 50% durante 5 ciclos de adsorção/regeneração.

Com os resultados experimentais obtidos, não há distinção entre a acetona ou etanol como solvente de regeneração. A fim de confirmar isso, realizou-se o teste ANOVA – fator único, comparando a acetona 50% e o etanol 50% com significância (α) de 0,05 para os 5 ciclos de sorção-regeneração.

Tabela 5 - Análise de variância para o 5º ciclo de sorção-regeneração para acetona 50% e etanol 50% ($\alpha=0,05$).

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítica
Entre grupos	5,7803E-05	1	5,78E-05	0,066787	0,820238	18,51282
Dentro dos grupos	0,00173095	2	0,000865			
Total	0,00178875	3				

Como o valor-P mostrado na Tabela 5 é maior do que α , cujo resultado é análogo para os demais ciclos, infere-se que não há estaticamente diferenças significativas entre os dois solventes, e dessa forma, a escolha deve ser baseada em outras propriedades, como volatilidade, custo e possibilidade de recuperação.

A acetona possui ponto de ebulição em 53,1°C sob 1 atm, enquanto que o etanol 75,5°C, sendo assim, a acetona mais volátil e com maior probabilidade de perdas por evaporação, porém essa maior perda não foi observada durante o procedimento experimental realizado. Ambos líquidos são completamente miscíveis em água e com pontos de ebulição diferente dessa, podendo ser separados através de destilação, sem formação de azeótropo na mistura acetona/água (XIE et al., 2018), porém há formação de azeótropo em 95,5wt% na mistura etanol/água (HAN; CHEN, 2018). Ainda, o litro da acetona tem um custo de R\$84,00 enquanto que o do etanol de

R\$133,00. A acetona é mais fácil de recuperar e tem um custo inicial menor, sendo assim, o solvente escolhido para regeneração do CA.

4.5 Proposta de Processo de tratamento de efluentes contendo AAS

O presente capítulo tem como objetivo propor o tratamento de efluentes contendo AAS. A Figura 4.7, mostra a proposta, onde uma corrente de entrada referente ao efluente contendo a AAS seria tratada através de um processo de adsorção com carvão ativado. Após esse tratamento, segue uma corrente de saída de efluente e um processo de regeneração do CA com solventes adequados, para que esse sólido adsorvente possa ser reutilizado, diminuindo os custos do processo e o descarte de resíduos. O solvente contendo o AAS é também guardado para posterior reutilização. Após secagem deste CA, ele pode ser novamente utilizado para o tratamento da água, repetindo-se o ciclo até que um índice de remoção limite de AAS pelo CA seja atingido, deixando de ser um processo eficaz. Neste momento, o CA esgotado com AAS passa a ser um resíduo e deve ser classificado de acordo com normas ambientais (NBR 1004:2004) e adequadamente disposto. O solvente deve passar por um processo, como destilação, para a sua separação da água e do micropoluente. Assim, o solvente pode ser reutilizado e o volume de descarte da solução aquosa contendo todo o AAS desorvido do CA, pode ser diminuído.

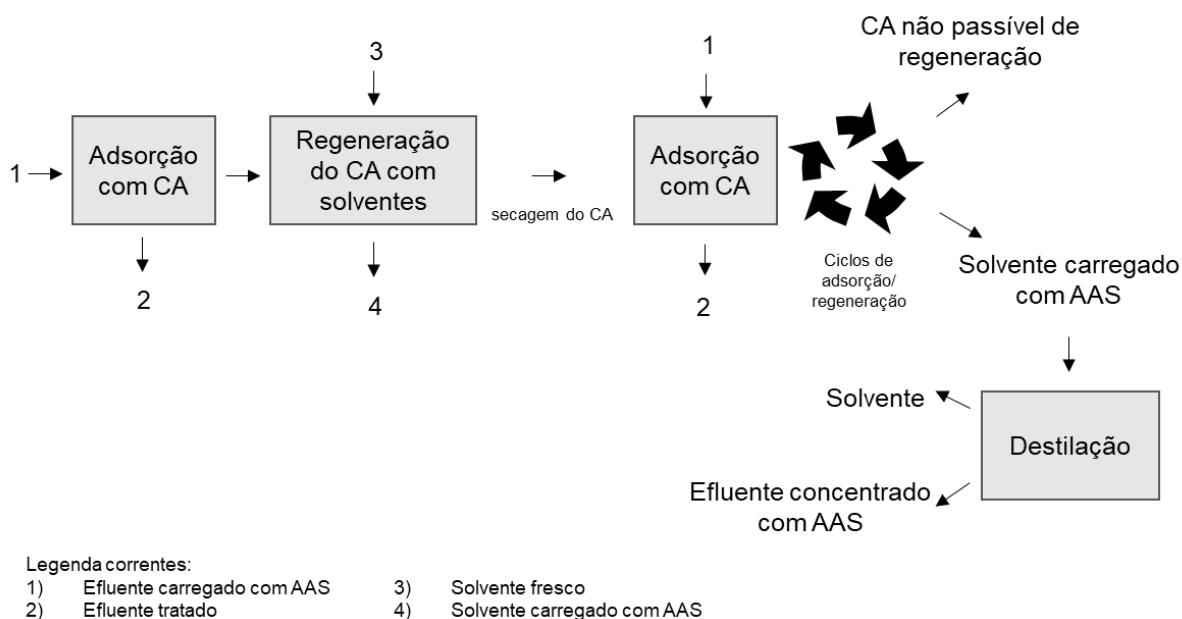


Figura 4.7 - Diagrama esquemático do processo de tratamento de um efluente carregado com AAS por adsorção com carvão ativado, regenerado consecutivamente por solvente, com recuperação do solvente.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho teve como objetivo estudar a regeneração por solvente de carvão ativado saturado com ácido acetilsalicílico.

Neste estudo, foram utilizadas quatro soluções de solvente, utilizando dois solventes diferentes, acetona e etanol, em duas proporções, 100 e 50%. Definiu-se avaliar a eficiência de regeneração em 5 ciclos de sorção-regeneração ou até que o processo continuasse interessante quando comparado ao descarte imediato do adsorvente. Durante os 5 ciclos, a menor ER obtida entre as 4 soluções foi de 82%.

Diante dos resultados obtidos no presente trabalho, todas as soluções se mostraram igualmente eficientes para a regeneração do CA. Concluiu-se que a acetona 50% (mistura de acetona e água destilada na proporção 1:1) é a melhor escolha de solvente, por apresentar eficiência semelhante as demais soluções, porém menor custo e maior capacidade de recuperação do solvente. Dessa forma, a técnica de regeneração de CA por solvente se mostrou eficaz e capaz de proporcionar a reutilização deste sólido adsorvente saturado com fármacos como o ácido acetilsalicílico.

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se citar:

- Estudar outras proporções de solvente, a fim de reduzir a quantidade de acetona e de etanol;
- Avaliar a influência da temperatura no processo de regeneração por solvente;
- Avaliar a influência do tempo de regeneração na eficiência do processo.
- Avaliar a área superficial do carvão ativado antes e após a regeneração por solvente;
- Estudar e regeneração por solvente de carvão ativado para ciclos aplicados ao tratamento de um efluente real;
- Realizar estudos utilizando outras técnicas para o carvão ativado saturado com ácido acetilsalicílico;

6 REFERÊNCIAS

- AHMED, M. J. Preparation of activated carbons from date (*Phoenix dactylifera* L.) palm stones and application for wastewater treatments: Review. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 102, p. 168–182, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.010>>
- AKTAŞ, Ö.; ÇEÇEN, F. Adsorption and cometabolic bioregeneration in activated carbon treatment of 2-nitrophenol. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 177, n. 1–3, p. 956–961, 2010.
- ALYGIZAKIS, N. A.; GAGO-FERRERO, P.; BOROVA, V. L.; PAVLIDOU, A.; HATZIANESTIS, I.; THOMAIDIS, N. S. Occurrence and spatial distribution of 158 pharmaceuticals, drugs of abuse and related metabolites in offshore seawater. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 541, p. 1097–1105, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.145>>
- B. CANTABRANA, J.R. PEREZ VALLINA, L. MENÉNDEZ, A. H. Spasmolytic and Calmodulin Inhibitory Effect of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Vitro. [s. l.], v. 57, n. 15, p. 1411–1416, 1995.
- BATISTA, M. K. S.; MESTRE, A. S.; MATOS, I.; FONSECA, I. M.; CARVALHO, A. P. Biodiesel production waste as promising biomass precursor of reusable activated carbons for caffeine removal. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 51, p. 45419–45427, 2016.
- BERENQUER, R.; MARCO-LOZAR, J. P.; QUIJADA, C.; CAZORLA-AMORÓS, D.; MORALLÓN, E. Comparison among chemical, thermal, and electrochemical regeneration of phenol-saturated activated carbon. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 3366–3372, 2010.
- CABRERA-CODONY, A.; GONZALEZ-OLMOS, R.; MARTÍN, M. J. Regeneration of siloxane-exhausted activated carbon by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 285, p. 501–508, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.053>>
- CHONOVA, T.; KECK, F.; LABANOWSKI, J.; MONTUELLE, B. Science of the Total Environment Separate treatment of hospital and urban wastewaters : A real scale comparison of effluents and their effect on microbial communities. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 542, p. 965–975, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.161>>
- CLISSOLD, S. P. Aspirin and Related Derivatives of Salicylic Acid. **Drugs**, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 8–26, 1986.
- COONEY, D. O.; NAGERL, A.; HINES, A. L. Solvent regeneration of activated carbon. **Water Research**, [s. l.], v. 17, n. 4, p. 403–410, 1983.
- DA'NA, E.; AWAD, A. Regeneration of spent activated carbon obtained from home filtration system and applying it for heavy metals adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 3091–3099, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.022>>

DE CARVALHO, C. B. Degradação e Mineralização do corante Acid Black 210 por Processos Oxidativos Avançados. 2016. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, [s. l.], 2016.

DE OLIVEIRA, F. Remoção de paracetamol em solução aquosa via processos oxidativos avançados (fenton e foto-fenton). 2016. Trabalho de Conclusão em Engenharia Química. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, [s. l.], 2016.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, [s. l.], v. 214, n. 6, p. 442–448, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>>

DEL VECCHIO, P. Remoção de ácido acetilsalicílico por adsorção. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, [s. l.], 2016.

FENG, L.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; RODRIGO, M. A.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 228, p. 944–964, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.061>>

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, [s. l.], v. 76, n. 2, p. 122–159, 2006.

FÉRIS, L. A. **Aproveitamento de Subprodutos do Beneficiamento de Carvão Mineral na Remoção de Poluentes por Sorção-Flotação FAD**. 2001. Tese de doutorado em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2001.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1982.

GARZA-CAMPOS, B.; BRILLAS, E.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; EL-GHENYMY, A.; GUZMÁN-MAR, J. L.; RUIZ-RUIZ, E. J. Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 319, p. 34–42, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.050>>

GIL, E. S.; MATHIAS, R. O. Classificação E Riscos Associados Aos Resíduos Químico – Farmacêuticos. **Revista Eletrônica de Farmácia**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 87–93, 2005.

GÓMEZ-OLIVÁN, L. M.; GALAR-MARTÍNEZ, M.; ISLAS-FLORES, H.; GARCÍA-MEDINA, S.; SANJUAN-REYES, N. DNA damage and oxidative stress induced by acetylsalicylic acid in *Daphnia magna*. **Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology**, [s. l.], v. 164, p. 21–26, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cbpc.2014.04.004>>

GUEDES MANIERO, M.; MAIA BILA, D.; DEZOTTI, M. Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 407, n. 1, p. 105–115, 2008. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.011>>

GUO, D.; SHI, Q.; HE, B.; YUAN, X. Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 186, n. 2–3, p. 1788–1793, 2011. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.068>>

HAMDI EL NAJJAR, N.; TOUFFET, A.; DEBORDE, M.; JOURNEL, R.; KARPEL VEL LEITNER, N. Kinetics of paracetamol oxidation by ozone and hydroxyl radicals, formation of transformation products and toxicity. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 136, p. 137–143, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.004>>

HAN, D.; CHEN, Y. Combining the preconcentration column and recovery column for the extractive distillation of ethanol dehydration with low transition temperature mixtures as entrainers. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [s. l.], v. 131, n. August, p. 203–214, 2018.

HARO, N. K. Remoção dos fármacos Atenolol, Paracetamol e Ampicilina por adsorção em carvão ativado. 2017. Tese de doutorado em Engenharia Química. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, [s. l.], 2017.

HE, W.; LÜ, G.; CUI, J.; WU, L.; LIAO, L. Regeneration of spent activated carbon by yeast and chemical method. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 659–664, 2012. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60232-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60232-2)>

HE, Y.; HUANG, W.; CHEN, R.; ZHANG, W.; LIN, H.; LI, H. Anodic oxidation of aspirin on PbO₂, BDD and porous Ti/BDD electrodes: Mechanism, kinetics and utilization rate. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 156, p. 124–131, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.036>>

HEBERER, T. Occurrence , fate , and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment : a review of recent research data. [s. l.], v. 131, p. 5–17, 2002.

HEIDARI, A.; LOTFOLLAHI, M. N.; BASERI, H. Regeneration of Activated Carbon Loaded with Cyclohexane Using Supercritical Carbon Dioxide: Experimental Results and Modeling. **Chemical Engineering and Technology**, [s. l.], v. 36, n. 2, p. 315–322, 2013.

HÜBNER, J. V. M.; FÉRIS, L. A. Solvent Regeneration of Exhausted Activated Carbon Used for Caffeine Removal from Aqueous Solution. In: 2018, **Anais...** [s.l: s.n.]

HUTCHINSON, D. H.; ROBINSON, C. W. A microbial regeneration process for granular activated carbon-II. regeneration studies. **Water Research**, [s. l.], v. 24, n. 10, p. 1217–1223, 1990.

LI, W. C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 187, p. 193–201, 2014.

LIM, J. L.; OKADA, M. Regeneration of granular activated carbon using ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 277–282, 2005.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 473–474, p. 619–641, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>>

MAIA, G. D.; GIULIETTI, M. Solubility of acetylsalicylic acid in ethanol, acetone, propylene glycol, and 2-propanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, [s. l.], v. 53, n. 1, p. 256–258, 2008.

MCQUILLAN, R. V.; STEVENS, G. W.; MUMFORD, K. A. The electrochemical regeneration of granular activated carbons: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 355, n. 2010, p. 34–49, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.079>>

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, CE. Editora UFC, 2014.

PRADO, E. W. Estudo da regeneração por solvente de carvão ativado saturado com paracetamol. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, [s. l.], 2018.

PRUDEN, A. M. Y.; PEI, R.; STORTEBOOM, H.; CARLSON, K. H. Antibiotic Resistance Genes as Emerging Contaminants : Studies in Northern Colorado †. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 40, n. 23, p. 7445–7450, 2006.

RAKIĆ, V.; RAC, V.; KRMAR, M.; OTMAN, O.; AUROUX, A. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 282, p. 141–149, 2015.

SALVADOR, F.; MARTIN-SANCHEZ, N.; SANCHEZ-HERNANDEZ, R.; SANCHEZ-MONTERO, M. J.; IZQUIERDO, C. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 202, n. C, p. 277–296, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.019>>

SALVADOR, F.; MARTIN-SANCHEZ, N.; SANCHEZ-MONTERO, M. J.; MONTERO, J.; IZQUIERDO, C. Regeneration of activated carbons contaminated by phenol using supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 74, p. 1–7, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2012.11.025>>

SAMONIN, V. V.; PODVYAZNIKOV, M. L.; SOLOV'EV, V. N.; KISELEVA, V. L.; KHRYLOVA, E. D.; SPIRIDONOVA, E. A. Study of the possibility of regeneration of activated carbon spent in water treatment processes using the chemical regeneration and thermal reactivation. **Russian Journal of Applied Chemistry**, [s. l.], v. 86, n. 8, p. 1220–1224, 2013. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1134/S1070427213080119>>

SANTOS, L. H. M. L. M.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; DELERUE-MATOS, C.; PENA, A.; BARCELÓ, D.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Science of the Total Environment Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters : Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 461–462, p. 302–316, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.077>>

SUTLKNO, T.; HIMMELSTELN, K. J. Desorption of Phenol from Activated Carbon by Solvent Regeneration. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 420–425, 1983.

THOMAS, K. V.; DYE, C.; SCHLABACH, M.; LANGFORD, K. H. Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works. **Journal of Environmental Monitoring**, [s. l.], v. 9, n. 12, p. 1410–1418, 2007.

VERLICCHI, P.; GALLETI, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. **Journal of Hydrology**, [s. l.], v. 389, n. 3–4, p. 416–428, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.06.005>>

WANG, L.; BALASUBRAMANIAN, N. Electrochemical regeneration of granular activated carbon saturated with organic compounds. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 155, n. 3, p. 763–768, 2009.

WONG, S.; LEE, Y.; NGADI, N.; INUWA, I. M.; MOHAMED, N. B. Synthesis of activated carbon from spent tea leaves for aspirin removal. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 1003–1011, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.11.004>>

XIE, S.; SONG, W.; FU, C.; YI, C.; QIU, X. Separation of acetone: From a water miscible system to an efficient aqueous two-phase system. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 192, n. August 2017, p. 55–61, 2018.

YAGMUR, E.; TURKOGLU, S.; BANFORD, A.; AKTAS, Z. The relative performance of microwave regenerated activated carbons on the removal of phenolic pollutants. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 149, p. 1109–1117, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.188>>

YAO, Y. Enhancement of mass transfer by ultrasound: Application to adsorbent regeneration and food drying/dehydration. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v. 31, p. 512–531, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.039>>

ZANELLA, O. ADSORÇÃO DE NITRATO EM CARVÃO ATIVADO MODIFICADO COM CaCl₂ E POSTERIOR REGENERAÇÃO. 2012. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, [s. l.], 2012.

ZANELLA, O. Proução de carvão ativado a partir do engaço da uva e estudo da regeneração eletroquímica do mesmo em um reator desenvolvid em escala laboratorial. 2015. Tese de Doutorado em Engenharia Química. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, [s. l.], 2015.

ZHANG, L.; JIANG, H.; MA, C.; YONG, D. Microwave regeneration characteristics of activated carbon for flue gas desulfurization. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, [s. l.], v. 40, n. 11, p. 1366–1371, 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1872581313600043>>