

REMOÇÃO DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO COM A UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COM BIOFILME EM UMA COLUNA DE LEITO FIXO

Trabalho de Conclusão de Curso

Luma Gomes Bó

Brasília – DF

2º/2016

REMOÇÃO DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO COM A UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COM BIOFILME EM UMA COLUNA DE LEITO FIXO

Trabalho de Conclusão de Curso

Aluna: **Luma Gomes Bó**

Matrícula: **12/0017547**

Trabalho de conclusão de curso em Química Tecnológica apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientadora UnB: **Prof. Dra. Andressa Regina Vasques Mendonça**

Unidade Acadêmica/Departamento: **Instituto de Química – IQD**

Brasília – DF

2º/2016

AGRADECIMENTOS

Dedico esta monografia, em primeiro lugar, a Deus que sempre iluminou a mim e a minha família em todos os momentos de nossas vidas. Dedico aos meus familiares que sempre me deram força e coragem para que eu vencesse em momentos de dificuldades. Aos meus amigos que, ao longo da graduação, se tornaram parte da minha família e que iluminaram de maneira especial os meus pensamentos para que eu jamais desistisse de meus princípios éticos e morais. Digo ainda, aos meus amigos, que fizeram de Brasília um novo e adorável lar.

Agradeço aos meus professores por todo o conhecimento compartilhado nesses anos. O caminho teria sido muito mais difícil sem vocês. Em especial, gostaria de agradecer a professora Rosane Mansan que, além de me auxiliar na elaboração do meu trabalho, acabou por me acrescentar conhecimentos para a vida. Por último, e não menos importante, gostaria de agradecer a professora Andressa Vasques por ter me aceitado como aluna de TCC e ter compartilhado comigo seu conhecimento e trabalho visando sempre em minha formação como profissional e ser humano.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| Lista de Tabelas..... | vi |
| Lista de Figuras | vii |
| Lista de Equações..... | viii |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 12 |
| 2. OBJETIVOS..... | 15 |
| 2.1. Gerais | 15 |
| 2.2. Específicos..... | 15 |
| 3. REVISÃO DA LITERATURA | 16 |
| 3.1. Reaproveitamento de Resíduos | 16 |
| 3.1.1. O Jatobá..... | 16 |
| 3.2. Adsorção com Carvão Ativado..... | 17 |
| 3.2.1. Remoção de Fármaco por Adsorção | 17 |
| 3.3. O ácido acetilsalicílico | 19 |
| 3.4. Biofilme | 20 |
| 3.4.1. <i>Aspergillus Niger</i> | 22 |
| 3.4.2. <i>Pseudomonas Aeruginosa</i> | 23 |
| 3.4.3. Bioadsorção..... | 24 |
| 3.5. Modelagem Matemática | 25 |
| 3.5.1. Isoterma de Langmuir | 25 |
| 3.5.2. Isoterma de Freundlich..... | 26 |
| 3.5.3. Curvas de ruptura | 27 |
| 3.5.4. Análise Brunauer - Emmett -Teller (BET)..... | 27 |
| 3.5.5. Análise Barrett - Joyner - Halenda (BJH)..... | 28 |
| 4. METODOLOGIA..... | 29 |
| 4.1. Impregnação | 32 |
| 4.2. Pirólise | 32 |
| 4.3. Caracterização do Material Adsorvente | 32 |
| 4.3.1. Análise BET | 32 |
| 4.3.2. Análise BJH | 32 |
| 4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 33 |
| 4.3.4. Obtenção da Cinética e Isoterma de Adsorção | 33 |
| 4.4. Formação de Biofilme | 34 |
| 4.5. Colunas de Adsorção de Leito Fixo..... | 37 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 39 |
| 5.1. Teor de Umidade | 39 |

| | |
|---|----|
| 5.2. Granulometria | 39 |
| 5.3. Área Superficial | 39 |
| 5.4. Análise de poros (BJH) | 39 |
| 5.5. Curva de Calibração | 40 |
| 5.6. Cinética de Adsorção | 40 |
| 5.7. Ensaio de equilíbrio (isotermas) | 45 |
| 5.8. Biofilme | 46 |
| 5.8.1. Microscopia Eletrônica de Varredura | 49 |
| 5.8.2. Visualização por Lupa | 52 |
| 5.9. Colunas de Adsorção de Leito Fixo | 52 |
| 5.9.1. Curva de Ruptura | 53 |
| 6. CONCLUSÃO | 59 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 60 |
| REFERÊNCIAS | 61 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Componentes e concentrações presentes na solução alimento para o fungo <i>Aspergillus niger</i> | 35 |
| Tabela 2: Componentes e concentrações presentes na solução alimento para a bactéria <i>Pseudomonas aeruginosa</i> | 35 |
| Tabela 3: Meio mínimo para <i>Aspergillus</i> | 36 |
| Tabela 4: Análise BJH de adsorção e dessorção. | 40 |
| Tabela 5: Dados de pH na cinética de adsorção para o carvão comercial e para o carvão de Jatobá-do-cerrado. | 41 |
| Tabela 6: Dados do experimento de cinética de adsorção para o carvão comercial e para o carvão de Jatobá-do-cerrado. | 42 |
| Tabela 7: Constante de Equilíbrio e suas respectivas porcentagens de estado. | 56 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1: Síntese do AAS. | 19 |
| Figura 2: Reação de hidrólise do AAS. | 19 |
| Figura 3: Síntese da aspirina. | 20 |
| Figura 4: Processos envolvidos na formação de biofilmes (XAVIER et al., 2003) | 22 |
| Figura 5: Imagem ilustrativa do esporângio de <i>Aspergillus niger</i> | 23 |
| Figura 6: Fluxograma metodológico do trabalho. | 30 |
| Figura 7: Desenho esquemático do aparato experimental utilizado nos ensaios de coluna em leito fixo. | 37 |
| Figura 8: Curva de calibração para o ácido acetilsalicílico. | 40 |
| Figura 9: Gráfico de cinética de adsorção para o carvão comercial. | 43 |
| Figura 10: Gráfico de cinética de adsorção para o carvão de Jatobá-do-cerrado. | 43 |
| Figura 11: Porcentagem de remoção dos carvões. | 44 |
| Figura 12: Dados experimentais e ajuste Freundlich para o carvão de jatobá-do-cerrado. | 45 |
| Figura 13: Dados experimentais e ajuste Langmuir para o carvão comercial. | 46 |
| Figura 14: Crescimento de biofilme e mudança na coloração da solução para <i>Pseudomonas Aeruginosa</i> | 47 |
| Figura 15: Aparecimento da matriz do fungo <i>Aspergillus niger</i> | 47 |
| Figura 16: Carvão de jatobá-do-cerrado (granulometria 2mm) totalmente revestido por biofilme de <i>Aspergillus niger</i> (solução alimento). | 48 |
| Figura 17: Carvão de jatobá-do-cerrado (granulometria 2mm) totalmente revestido por biofilme de <i>Aspergillus niger</i> (meio mínimo). | 48 |
| Figura 18: Carvão comercial (granulometria 800 µm) parcialmente revestido por biofilme de <i>Aspergillus niger</i> (solução alimento). | 49 |
| Figura 19: Microscopia das cascas do fruto do jatobá-do-cerrado (Ampliação 700 e 2000x). | 50 |
| Figura 20: Microscopia da superfície do carvão ativado sem a presença do biofilme (Ampliação 700 e 2000x). | 50 |
| Figura 21: Duas regiões distintas da superfície do carvão ativado com o biofilme de <i>Aspergillus</i> (Ampliação 700x). | 50 |
| Figura 22: Superfície do carvão ativado com o biofilme de <i>Aspergillus</i> (Ampliação 2000x). | 51 |
| Figura 23: Superfície do carvão ativado com o biofilme de <i>Pseudomonas</i> (Ampliação 700 e 7000x). | 51 |
| Figura 24: Imagem gerada por Lupa eletrônica para a superfície do carvão mais biofilme de <i>Aspergillus niger</i> | 52 |
| Figura 25: Curva de ruptura da coluna com carvão comercial. | 53 |
| Figura 26: Curva de ruptura da coluna com carvão comercial e biofilme de <i>Aspergillus</i> | 53 |
| Figura 27: Curva de ruptura da coluna com carvão comercial e biofilme de <i>Pseudomonas</i> | 54 |
| Figura 28: Curva de ruptura da coluna com carvão de jatobá. | 54 |
| Figura 29: Curva de ruptura da coluna com carvão de jatobá e biofilme de <i>Aspergillus</i> | 55 |
| Figura 30: Curva de ruptura da coluna com carvão de jatobá e biofilme de <i>Pseudomonas</i> | 55 |
| Figura 31: Relação de equilíbrio entre os ácidos. | 57 |
| Figura 32: Mecanismo da síntese do ácido acetilsalicílico. | 57 |

Lista de Equações

| | |
|--|----|
| Equação 1: Equação de Langmuir..... | 25 |
| Equação 2: Equação de Freundlich..... | 26 |
| Equação 3: Equação de porcentagem de remoção..... | 44 |

RESUMO

Alguns micropoluentes conhecidos como contaminantes emergentes vêm despertando o interesse da comunidade científica mundial. Isso se deve ao fato de que essas substâncias são capazes de provocar danos à saúde de animais e seres humanos. Dentre os diversos grupos que compõem essa classe de contaminantes estão os fármacos, os quais são encontrados em matrizes ambientais, como estações de tratamento de efluentes e rios. Técnicas convencionais de tratamento de efluentes apresentam algumas limitações como inviabilidade técnica e econômica. Neste contexto, metodologias envolvendo processos de bioadsorção utilizando materiais naturais alternativos são desenvolvidas, pois oferecem várias vantagens como alta eficiência, baixo custo e minimização de resíduos. Neste trabalho, o adsorvente obtido a partir de cascas trituradas de jatobá-do-cerrado (*Hymenaea stigonocarpa*) foi utilizado para a remoção do ácido acetilsalicílico presente em medicamentos farmacêuticos. Carvão ativado comercial também foi utilizado para esta finalidade. Foi cultivado, para melhorar o processo de remoção, um biofilme na superfície desses carvões. Os microrganismos auxiliam na remoção, degradando o fármaco presente no meio. A capacidade máxima de adsorção foi avaliada através da construção de isotermas e cinéticas de adsorção. Os resultados de remoção foram comparados utilizando-se duas colunas em leito fixo, uma preenchida com o material adsorvente e outra com o bioadsorvente (biofiltro). As cinéticas de adsorção mostraram que tanto o carvão de jatobá-do-cerrado quanto o carvão comercial adsorveram o ácido acetilsalicílico apresentando porcentagem de remoção de 76% e 95% respectivamente.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes, ácido acetilsalicílico, carvão ativado, biofilme, leito fixo.

1. INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos naturais da biosfera mais importantes e utilizados pelos organismos vivos, pois ela é um dos principais responsáveis pela manutenção da vida. Possui enorme capacidade de dissolver outras substâncias, tais como sais minerais, matéria orgânica e gases, sendo que a sua poluição decorre da adição de substâncias que, diretamente ou indiretamente, alterem as suas características físicas e químicas (MELO *et al.*, 2012).

Devido ao crescimento populacional, o mundo, impulsionado pelo capitalismo e suas estratégias de marketing, vivencia o aumento exponencial da produção industrial para atender a demanda do mercado, causando impactos ambientais ao lançar resíduos em seus efluentes, sendo prejudiciais ao ambiente e à biota e, dessa forma, causando sérios riscos à conservação do meio ambiente e da qualidade de vida das gerações presentes e vindouras (JACOBI; BESEN, 2011).

O comprometimento ambiental promove crescente exigência, em que setores metalúrgicos, minerais e demais indústrias, tornem alvo de cobrança e fiscalização, tanto social quanto pelos órgãos competentes, em relação às emissões atmosféricas, efluentes líquidos e resíduos de poluentes. No Brasil, somente em 1980, foram criadas legislações que estabelecem os padrões de qualidade da água nos recursos hídricos, sendo que, nas décadas anteriores as legislações ambientais se preocupavam apenas com o aspecto de classificação, utilização e discussões sobre a gestão da água (ALMEIDA, 2010).

A Química Ambiental, também conhecida como Química “Verde”, representa um novo direcionamento à questão da redução dos impactos ambientais inerentes às atividades industriais. Tais tendências sinalizam para o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos que minimizem ou reduzam a geração de resíduos tóxicos, tendo como princípio a necessidade de um desenvolvimento sustentável, utilizando os recursos naturais no presente sem comprometer o uso de gerações futuras (LENARDÃO *et al.*, 2003).

Desta forma, busca-se o desenvolvimento de novas tecnologias que possam contribuir de forma significativa no tratamento de efluentes, pois o controle do resíduo gerado auxilia as indústrias em sua adequação às leis ambientais vigentes, de tal forma que seus efluentes se enquadrem nos padrões exigidos, sem onerar demasiadamente o processo produtivo (SILVA; ASSIS, 2004).

Dentre as diversas indústrias presentes hoje em dia, como as automobilísticas e alimentícias, a geração de resíduos pela indústria farmacêutica será a abordada no presente trabalho. A mesma possui uma grande importância mundial quando vista sob aspecto do tratamento de doenças; entretanto, quando abordamos a quantidade de resíduos excretados no ato de produção e a quantidade não absorvida no consumo dos medicamentos, estaríamos entrando no ponto de vista ambiental onde existe grande geração de resíduos, os quais subsequentemente entram nas estações de tratamento de esgoto (ETEs), onde são tratados, juntamente com outros constituintes orgânicos e inorgânicos do efluente (TAMBOSI, 2008).

Muitos destes resíduos não podem ser removidos completamente do efluente, portanto, podem ser encontrados em uma grande variedade de amostras ambientais, incluindo efluentes das ETEs, superfície, solo e até mesmo em água potável (RAKIC *et al.*, 2012).

Nesse sentido, a partir das informações citadas e devido a necessidade de uma maior preocupação e conscientização ambiental o presente trabalho terá como alicerce um estudo sobre a remoção de ácido acetilsalicílico (AAS) em um efluente através da adsorção/biodegradação utilizando partículas adsorventes com biofilme.

O processo de adsorção, citado a cima, pode ser realizado em sistemas não contínuos (batelada) ou em sistemas contínuos, geralmente representados por colunas de leito fixo. Em geral, a adsorção realizada em batelada é mais comum em escala laboratorial, devido à sua simplicidade de operação e ao uso de equipamentos de mais baixo custo. Nesse tipo de operação, o sólido adsorvente e o fluido que contêm o adsorvato ficam em contato durante todo o

tempo do experimento, sendo possível a obtenção de parâmetros cinéticos e o estudo das isotermas de equilíbrio (MALVESTIO, 2010). Os processos de adsorção em colunas de leito fixo e fluidizado são os mais utilizados em escala industrial por permitirem uma melhor utilização da capacidade de adsorção do adsorvente (REYNOLDS e RICHARDS, 1995). Para melhorar o processo de remoção, foi cultivado um biofilme na superfície desse adsorvente. Os microrganismos auxiliam na remoção, degradando o ácido acetilsalicílico presente no meio.

Dentro desse contexto, um sistema com uma coluna de leito fixo foi montado, porém dados cinéticos e de equilíbrio foram realizados em batelada. O material adsorvente utilizado na pesquisa foi oriundo da casca do fruto jatobá-do-cerrado, e a degradação ocorreu em leito fixo de matéria orgânica para utilização em filtragem. O trabalho tem como alicerce a remoção de ácido acetilsalicílico em meio líquido; e as colunas, com e sem a presença de biofilme, compararam efetividade da remoção.

2. OBJETIVOS

2.1. Gerais

Avaliar o processo de adsorção/biodegradação utilizando colunas de leito fixo com e sem a presença de biofilme visando a adsorção/biodegradação do contaminante emergente ácido acetilsalicílico em meio líquido.

2.2. Específicos

- Preparar o material adsorvente.
- Cultivar o biofilme ao redor das partículas adsorventes.
- Realizar ensaios cinéticos e de equilíbrio.
- Estabelecer os melhores parâmetros para o processo de adsorção/biodegradação.
- Construir o sistema de adsorção em leito fixo.
- Determinar a altura da coluna e obter curvas de ruptura.
- Obter parâmetros de operação da coluna.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Reaproveitamento de Resíduos

A agroindústria, sem dúvida, tem trazido um grande avanço para o desenvolvimento do país, mas a crescente quantidade de resíduos gerada não tem uma destinação propícia, sendo cascas, folhas e sementes considerados como lixo e são descartados sem que se tenha um aproveitamento concreto de todas as propriedades que esses materiais ainda podem oferecer (ZANARDI, 2015).

De acordo com o Art. 9º da Lei 12.305/2010 (**Política Nacional de Resíduos Sólidos**), a reutilização de resíduos tem a terceira prioridade na gestão e gerenciamento de resíduos a ser aplicada no Brasil. A partir do destaque diferencial dado a reutilização de resíduos, o presente trabalho vai enfatizar o aproveitamento dos resíduos oriundos da agroindústria, sendo possível a utilização das cascas do jatobá como material precursor na obtenção de material adsorvente e gerando assim um potencial econômico.

3.1.1. O Jatobá

O jatobá-do-cerrado é uma árvore decídua e que pode atingir até 20 m de altura, seu tronco é tortuoso com copa e ele é comumente encontrado no bioma cerrado, sendo uma planta da família *Leguminosae*, que apresenta nomes diferentes dependendo da região, como: jatobá, jutaí, jutaí-açu, jutaí-bravo, jutaí-grande, jataí, jataí-açu, jataí-grande, dentre outros. (SEGISMUNDO *et al.*, 2012).

O fruto do jatobá é um legume seco monospermico ou polispermico podendo medir de 8 a 20 cm de comprimento, sua textura é rugosa e sua cor varia de marrom-claro a marrom-escuro. Em cada fruto ocorre de uma a seis sementes. A polpa é fibroso-farinácea com sabor doce e cheiro característico. (CARVALHO, 2007).

O Jatobá é utilizado na alimentação, sendo sua polpa apreciada in natura ou sob a forma de mingau; das suas sementes também se obtêm a farinha para a produção de pães, bolos e biscoitos. Sua madeira é de excelente qualidade sendo utilizada na construção civil e naval; das cascas do tronco se retiram

resinas viscosas utilizadas na indústria de vernizes e nas áreas farmacêuticas e medicinais, pois possui propriedades reconstituintes e tônicas para o organismo (ALMEIDA *et al.*, 1998).

3.2. Adsorção com Carvão Ativado

Adsorvente natural é qualquer material que não seja produzido sinteticamente e que apresente propriedades adsorptivas de espécies químicas de origem inorgânica ou orgânica (SCHUBERT; HÜSING, 2005 apud BIAZON, 2008), entre elas, destacam-se os materiais lignocelulósicos de origem vegetal, apresentando grande quantidade de lignina e celulose na sua constituição.

Carvão ativado é todo material carbonoso poroso obtido por queimas, que sofreram processos para o aumento de sua porosidade interna. A capacidade adsorptiva de um carvão depende da sua área superficial, do tamanho e distribuição dos poros, do material usado na fabricação e do processo utilizado na ativação. Diversas variáveis devem ser observadas na adsorção, como a afinidade com o material a ser adsorvido, pH do meio, tempo de contato e quantidades de adsorvente e adsorbato (NATIVIDADE, 2009; OLIVEIRA, 2009).

O carvão ativado é um material que apresenta características propícias para a implementação em escala industrial, pois possui alta capacidade de adsorção, baixa reatividade térmica, resistência a grandes variações de pH no meio e capacidade de regeneração, entretanto é um material caro; por isso estudos sobre a capacidade de adsorção de materiais naturais e de fácil acesso têm sido feitos, como resíduos da agroindústria que são descartados como lixo (VASQUES, 2008). Neste contexto, o presente trabalho reutilizou material que seria considerado resíduo, as cascas de jatobá-do-cerrado, como adsorvente natural para a remoção de ácido acetilsalicílico.

3.2.1. Remoção de Fármaco por Adsorção

Compostos fármacos têm gerado preocupação ambiental devido ao uso excessivo dessas substâncias e principalmente pelo fato da sua incompleta remoção nos processos convencionais de tratamento de efluente, essa preocupação tem refletido no aumento no número de estudos a respeito dessa

classe de contaminantes emergentes (THOMAS *et al.*, 2009). Nos Estados Unidos, durante os anos de 2001 a 2005, cerca de 29 bilhões de doses de paracetamol foram comercializados (LI *et al.*, 2014).

Os fármacos têm sido identificados em águas residuárias, estações de tratamento de água e esgoto, solo e corpos hídricos. A preocupação relacionada à presença destes micropoluentes emergentes no ambiente é de que os tratamentos convencionais não se mostram eficientes para remoção. Diante disso, o problema envolvido no descarte e na ineficiência de tratamento destes micropoluentes é que mesmo conhecendo sua variedade de classes ainda não são claros os efeitos ambientais e os riscos à saúde pública (KÜMMERER, 2010; TONUCCI, 2014; RIVERAUTRILLA *et al.*, 2013). Fármacos, em geral, podem entrar no meio ambiente através de uma variedade de fontes, incluindo casas, hospitais, operações de alimentação e manufaturas farmacêuticas.

Na Alemanha, o ácido acetilsalicílico foi detectado nos efluentes de esgoto a 0,22 µg / L (HEBERER 2002) e o paracetamol foi detectado em águas subterrâneas, as quais são utilizadas como fonte de água potável na Califórnia, a 1,89 µg / L (LI *et al.*, 2014).

Neste contexto, uma importante iniciativa de pesquisa deve ser realizada a fim de determinar o destino e os impactos dos fármacos no meio ambiente, levando a necessidade de se investigar a aplicabilidade de tratamentos alternativos tais como sistemas de fotólise, hidrólise e/ou adsorção ao tratamento de fármacos em águas residuais.

A adsorção mostra-se eficiente, e estudos investigativos sobre a capacidade e eficiência de novos adsorventes são cada vez mais comuns (BASTA, ONDREY e MOORE, 1994). Dessa maneira, a adsorção em carvão ativado pode ser empregada como uma técnica complementar para remoção de poluentes orgânicos como fármacos de efluentes. Uma vez que a existência de anéis de benzeno ou grupos de amina na estrutura da maioria destes fármacos reforçam a sua capacidade para ser adsorvido pelo carvão ativado (CARVALHO *et al.*, 2007).

3.3. O ácido acetilsalicílico

Os salicilatos são agentes que podem ser encontrados em centenas de medicamentos de venda livre e em prescrições, vários deles são utilizados comercialmente tais como salicilato de sódio, salicilato de magnésio, salicilato de colina e magnésio. O composto mais utilizado, que quando ingerido se torna naturalmente o ácido salicílico, é o ácido acetilsalicílico. Mais de 10.000 toneladas de ácido acetilsalicílico são consumidos nos Estados Unidos a cada ano (INSEL *et al.*, 1990).

A aspirina tem uma letalidade muito maior do que o acetaminofeno ou o ibuprofeno, com 3,1 mortes por 1000 ingestões de aspirina versus 1,7 ou 0,1 por 1000 acetaminofeno ou ibuprofeno, respectivamente (T.L. LITOVITZ *et al.*, 2001).

A síntese desta substância é feita, industrialmente, pela acetilação do ácido salicílico utilizando anidrido acético em meio ácido. Quando o processo sintético é insatisfatório, observa-se produção de AAS contendo pequenas quantidades de ácido salicílico como impureza.

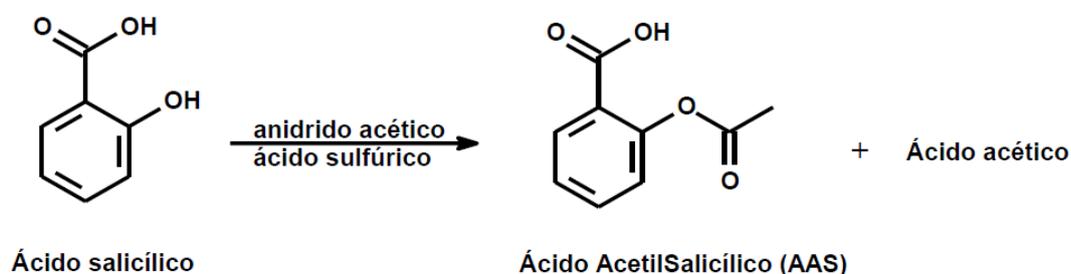


Figura 1: Síntese do AAS.

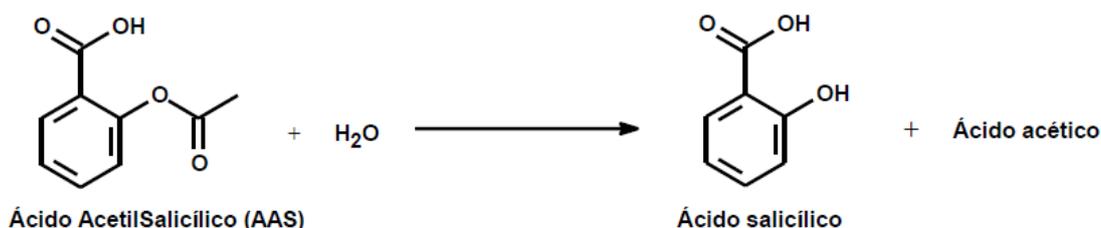


Figura 2: Reação de hidrólise do AAS.

O ácido salicílico é um composto fármaco que pode ser obtido a partir de muitas plantas, incluindo salgueiro, videoeiro e murta, embora sua síntese seja feita em larga escala a partir de fenol. A síntese do ácido salicílico envolve a combinação de vários reagentes e resulta em produtos quase puros após separação e purificação (INSEL *et al.*, 1990).

A síntese envolve a reação de hidróxido de sódio com Fenol para produzir fenato de sódio e água. O fenato de sódio reage com dióxido de carbono obtendo salicilato de sódio e finalmente, a adição de ácido sulfúrico transforma o salicilato de sódio em ácido salicílico com sulfato de sódio como subproduto. O ácido salicílico foi usado uma vez como analgésico, entretanto foi substituído por aspirina, uma vez que causa dor de estômago severa (INSEL *et al.*, 1990).

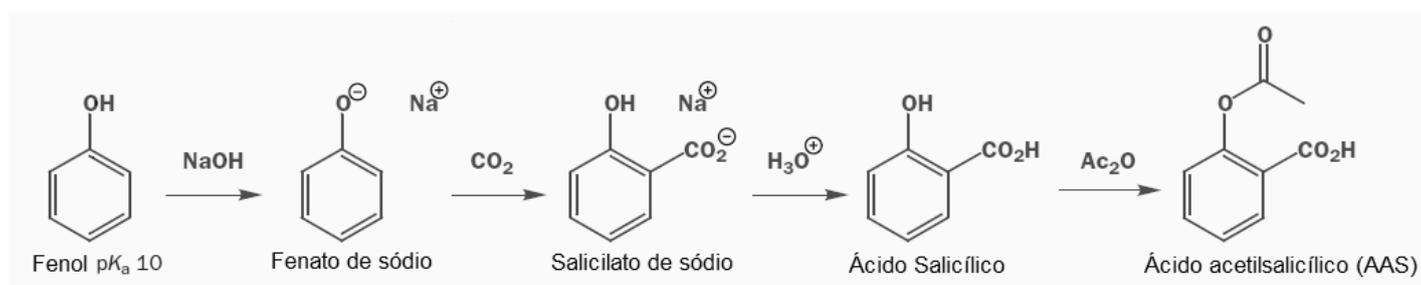


Figura 3: Síntese da aspirina.

3.4. Biofilme

Os maiores avanços na área de tratamento biológico de efluentes líquidos foram alcançados através de processos que utilizam biofilmes suportados em materiais inertes particulados que, através do processo de biodegradação, são capazes de degradar compostos tóxicos. Estes processos com biofilme aderido apresentam como vantagens: maior concentração de biomassa retida com uma atividade metabólica mais elevada; aplicação de maior carga orgânica; grande área de transferência de massa entre as fases; instalações mais compactas; sistemas mais estáveis e uma maior capacidade para tolerar poluentes recalcitrantes e tóxicos que os processos convencionais (MELLO, 2007).

Biofilme é um aglomerado de microrganismos aderidos à uma superfície por meio de polissacarídeos excretados pela célula. A formação de biofilme é um

processo natural, onde microrganismos se aderem a superfícies sólidas que estejam em contato com a água; a razão da formação dessa estrutura é a segurança e estabilidade, pois essa estrutura polissacarídica apresenta alta resistência às forças físicas e a mudanças de pH e temperatura. As células presentes nesse biofilme vivem em comunidade umas com as outras, quase como um único ser, pois a composição e propriedades físico-químicas do biofilme são constantes ao longo de toda sua extensão e todo alimento é distribuído igualmente pela estrutura, que também auxilia na obtenção de alimentos para a colônia (MELLO, 2007).

Do ponto de vista do interesse da população em geral, os biofilmes, podem ser benéficos ou prejudiciais. Como exemplo de biofilmes benéficos, pode-se citar aqueles que são utilizados em biotecnologia ambiental com grande aplicabilidade no tratamento de efluentes, removendo poluentes orgânicos e inorgânicos de águas contaminadas; na tecnologia de enzimas; nas fermentações e na produção de antibióticos. Como exemplo de não benéficos, pode-se citar a deterioração das superfícies e/ou ambiente circundante nas ciências médicas, ocasionando grande número de problemas de saúde, tais como infecções em tecidos, infecções do trato urinário, infecções e consequente rejeição de próteses, entre outras (COSTERTON *et al.*, 1995).

A formação e acumulação de biofilmes em superfícies acontecem em meios aquosos e resulta de processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem simultaneamente. Na Figura 3, estão esquematizadas as diferentes etapas de formação de biofilme. Xavier *et al.* (2003) apresentam os principais processos envolvidos na formação de um biofilme sobre uma superfície sólida em contato com um meio aquoso:

- Transporte de células livres do meio líquido para uma superfície sólida e sua subsequente fixação;
- Crescimento e divisão de células fixas devido ao consumo dos nutrientes provenientes do líquido circundante, conjuntamente com a produção e excreção de Substâncias Poliméricas Extracelulares (EPS);
- Fixação de células bacterianas flutuantes (e outras partículas), contribuindo para a acumulação do biofilme;

- Libertação de material celular segundo dois mecanismos diferentes: (a) erosão (perda de células individuais) ou (b) perda de agregados maiores.

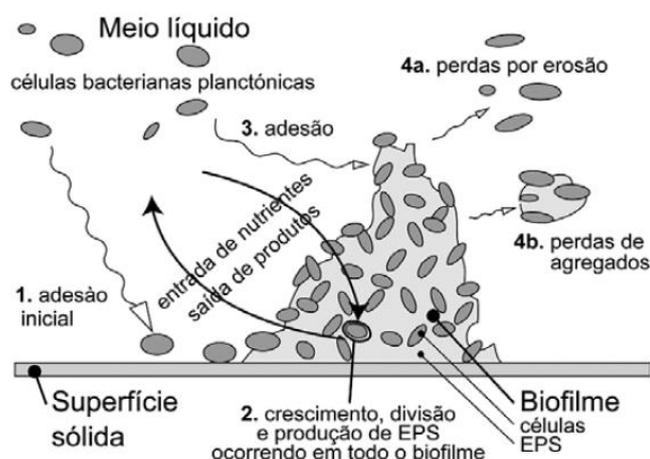


Figura 4: Processos envolvidos na formação de biofilmes (XAVIER *et al.*, 2003)

Fatores como densidade, rugosidade, porosidade, tamanho dos poros e forma da superfície também afetam a estrutura do biofilme e a velocidade de colonização microbiana no suporte (BERGAMASCO, 1996; ORTEGA *et al.*, 2001; BRANDÃO, 2002, citado em MELLO, 2007).

Muitas estirpes bacterianas, como *Micrococcus*, *Sphingomonas*, *Amycolatopsis*, *Streptomyces*, ***Pseudomonas***, *Alcaligenes*, *Pseudoramibacter*, *Rhodococcus* (CHAKRABARTY 1972, SHAMSUZZAMAN EBARNSELY 1974; HARIBABU *et al.*, 1984) e fungos, como *Sclerotinia*, *Trichosporon*, ***Aspergillus***, *Fusarium*, *Rhodotorula*, *Cryptococcus* (ANDERSON E DAGLEY 1980; KUSWANDI E ROBERTS 1992) são capazes de degradar **salicilato** através de algumas vias catabólicas.

3.4.1. ***Aspergillus Niger***

O gênero *Aspergillus*, pertencente ao reino Fungi, apresenta mais de 185 espécies encontradas nos mais diversos habitats. O grupo é caracterizado por possuir cabeças conidiais escuras, geralmente, negros com conidióforos hialinos a acinzentados e cabeças globosas. São fungos saprófitas, cosmopolitas e têm como hospedeiros uma variedade de espécies vegetais tais

como arroz, trigo, milho, algodão, sorgo, soja e café (ELIZEI, 2009 citado em COSTA, 2011). A Figura 5 representa o esporângio da espécie de *Aspergillus niger*.



Figura 5: Imagem ilustrativa do esporângio de *Aspergillus niger*.

O *Aspergillus niger* faz parte dos fungos filamentosos que constituem um grupo de microrganismos aeróbios fisiologicamente diversos. Estes fungos podem se desenvolver em meios líquidos e sólidos. Em seu ambiente natural são encontrados frequentemente em superfície de líquidos e sólidos de tal maneira que uma grande parte de suas hifas são aéreas (RODRIGUES, 2006).

3.4.2. *Pseudomonas Aeruginosa*

O gênero *Pseudomonas* constitui a família denominada Pseudomonadaceae, os membros desta família caracterizam-se como bacilos gram-negativos retos ou ligeiramente curvos, aeróbios estritos, a maioria das cepas apresentam motilidade por meio de um ou mais flagelos polares, utilizam glicose e outros carboidratos oxidativamente e em geral são citocromo oxidase positivos (KONEMAN, 2001).

As *pseudomonas* são consideradas um agente patogênico oportunista que pode causar doenças como: infecções do trato urinário, infecções no sistema

respiratório, infecções da pele e dos tecidos moles, infecções oftalmológicas, infecções ósseas e articulares e outras infecções sistêmicas.

Uma característica dessa espécie é a capacidade de produzir um pigmento azul-esverdeado (piocianina), denominado de bacilo piociânico, encontrado em pacientes com queimaduras ou fibrose cística, estes pacientes são mais propensos a transmitir a infecção por *Pseudomonas aeruginosa* devido ao estado imunodeprimidos. Esta espécie habita o solo, água e vegetais e podem ser encontradas na pele, nos Hospitais, as vias de transmissão são representadas por desinfetantes, respiradores, alimentos e água (KONEMAN, 2001).

3.4.3. Bioadsorção

A formação de biofilme na superfície de adsorventes é facilitada devido à sua grande área superficial e a superfície porosa e rugada, na qual microrganismos podem se estabilizar e colonizar. As propriedades adsorptivas do carvão causam um aumento na concentração de nutrientes na sua superfície, criando um ambiente propício ao crescimento de microrganismos, além dos poros proporcionarem um ambiente de proteção para a acomodação desses seres. A grande variedade de grupos funcionais presentes na superfície do carvão também auxilia na adesão de microrganismos, tornando o biofilme formado mais resistente à ação de desinfetantes (VASQUES, 2008).

A presença de biofilme em uma superfície adsorvente pode aumentar o valor negativo da densidade de cargas da superfície, podendo assim aumentar a sua capacidade adsorptiva, principalmente de componentes com carga positiva, como metais e outros adsorbatos ácidos. Entretanto, se esse biofilme se tornar muito denso, pode causar um efeito encapsulante no carvão, causando dificuldades para o adsorbato se difundir pelo biofilme e atingir os poros, causando uma diminuição da capacidade adsorptiva (VASQUES, 2008).

O presente trabalho terá como objetivo primário a formação do biofilme na superfície do adsorvente para que o mesmo possa ajudar na remoção de ácido acetilsalicílico, degradando o fármaco do efluente líquido.

3.5. Modelagem Matemática

Existem vários modelos que descrevem a adsorção e dessorção, dentre eles, os mais conhecidos são os modelos de Langmuir, de Freundlich, de Brunauer, Emmett, Teller (BET) e o de Barrett, Joyner, Halenda (BJH).

Um grande número de modelos de adsorção tem sido empregado para estimar a capacidade máxima de retenção, sendo, os mais comumente citados na literatura, os propostos por Langmuir e por Freundlich (SPOSITO, 1989).

Algumas informações podem ser obtidas com esse estudo de equilíbrio, como dados se o adsorvente pode ser economicamente viável e se a capacidade máxima de soluto que pode ser adsorvida. (VASQUES, 2008).

As isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como a constante de adsorção e a quantidade máxima de adsorbato que o material pode reter na superfície do adsorvente. As isotermas podem se apresentar de várias formas, cada uma fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção e natureza das forças entre o adsorvente e o soluto (SILVA, 2004 apud ALMEIDA, 2010).

3.5.1. Isoterma de Langmuir

A primeira equação teórica relacionando a quantidade de gás adsorvido à pressão de equilíbrio foi proposta por Langmuir. Dentre os diferentes modelos de adsorção, esta modelagem tornou-se muito atrativa, pois fornece um parâmetro quantitativo relacionado à máxima capacidade de adsorção e um qualitativo, que expressa a energia de ligação. Para altas concentrações de soluto, a equação prediz uma capacidade de adsorção em monocamada saturada, a qual, pode ser representada pela equação 1 (KUMAR & SIVANESAN, 2006).

Equação 1: Equação de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Onde q_e (mg/ g) representa a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio, q_m (mg/ g) representa a quantidade máxima de soluto adsorvido para a formação de uma monocamada completa, K_L a constante de equilíbrio e C_e (mg/ L) representa a concentração de equilíbrio.

O modelo de adsorção proposto considera que o adsorvente possui um número limitado de posições na superfície e que as moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados, considera-se que as moléculas serão adsorvidas apenas nos sítios livres (TAVARES *et al.*, 2003 apud ALMEIDA, 2010).

Como dito, a isoterma está associada a formação de monocamada, característico de sistemas que apresentam quimissorção como processo que controla a adsorção, onde observa-se a seletividade. No entanto, é importante ainda verificar a contribuição da fisissorção na adsorção.

3.5.2. Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida mesmo sem uma base teórica, sendo assim considerado um modelo empírico de dados que descreve resultados experimentais de adsorção. A equação de Freundlich é dada pela equação 2 (AKSU, 2001; TREYBAL, 1980). O modelo proposto admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato (MEZZARI, 2002).

Equação 2: Equação de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Onde K_F é a constante de Freundlich característica do sistema e indicadora da capacidade de adsorção, n é a constante de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção, q_e (mg/ g) é a quantidade adsorvida na fase sólida e C_e (mg/ L) é a concentração de equilíbrio na fase líquida.

3.5.3. Curvas de ruptura

A representação cinética dos dados experimentais de ensaios de adsorção na forma de curva de ruptura é característica de sistemas que operam em leito fixo. Na unidade experimental, o fluido a ser tratado (de concentração determinada) foi introduzido continuamente na coluna de adsorção (preenchido com o respectivo adsorvente) em temperatura ambiente. Essa alimentação ocorreu até que a concentração do adsorbato na saída da coluna alcançasse um valor próximo à concentração de alimentação, ou seja, até a saturação do leito, quando o sistema entra em equilíbrio.

Uma curva de ruptura (ou “curva de breakthrough”) é realizada para que seja possível encontrar o ponto de quebra, ou seja, o ponto em que a concentração de saída já tem valor apreciável e, a partir desse momento, a concentração de saída aumenta rapidamente até coincidir com a concentração de entrada.

3.5.4. Análise Brunauer - Emmett -Teller (BET)

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller, propuseram uma teoria para o fenómeno de adsorção assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir e introduzindo algumas hipóteses admitindo, nomeadamente, a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de produzir sítios de adsorção, gerando a deposição de uma camada sobre a outra. As hipóteses básicas deste modelo são (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 1989 citado em SILVA, 2013):

- Homogeneidade da superfície do sólido. O modelo não considera possíveis distorções no potencial da superfície gerado por impurezas e defeitos.
- Não considerar interações horizontais entre uma molécula e as moléculas vizinhas, na mesma camada. Consideram-se apenas as interações verticais entre o adsorvente e a molécula adsorvida.
- Todas as camadas, exceto a primeira, são tratadas de modo equivalente. O modelo não prevê um mecanismo de declínio do potencial atrativo gerado na superfície.

- A entalpia (calor) de adsorção é igual à entalpia (calor) de condensação.

3.5.5. Análise Barrett - Joyner - Halenda (BJH)

A distribuição do tamanho dos poros e sua correspondente área superficial são calculadas a partir da teoria de BJH e representa a pressão relativa (P/P_0) em equilíbrio com o sólido poroso e o tamanho dos poros onde a condensação capilar acontece. Esse modelo assume que todos os poros são de forma cilíndrica e que para obtenção dos dados utiliza-se a região da dessorção da curva para realização dos cálculos (REIS, 2013).

A base para os modelos para análise da distribuição do tamanho de poros fundamenta-se na ideia de que a condensação e evaporação do adsorbato ocorrem primeiramente no centro do poro com a formação de uma camada ou de um filme de adsorbato sobre as paredes do poro (REIS, 2013).

4. METODOLOGIA

A obtenção dos adsorventes teve início com tratamento térmico por pirólise das cascas do fruto jatobá-do-cerrado para produção do carvão, e em seguida foram iniciados os testes de adsorção. A partir da operação unitária de peneiramento uma classificação e seleção granulométrica do adsorvente foi realizada.

O biofilme foi devidamente cultivado ao redor das partículas do carvão e, para que esse biofilme fosse adaptado ao adsorvente, foi realizado um meio de cultura propício, para isso a solução alimento foi preparada. Após criação do meio propício para cultivo dos microrganismos e a adaptação do biofilme, foi possível prosseguir com os ensaios cinéticos e de equilíbrio.

A parte experimental descrita acima foi realizado seguindo o fluxograma metodológico presente na Figura 6.

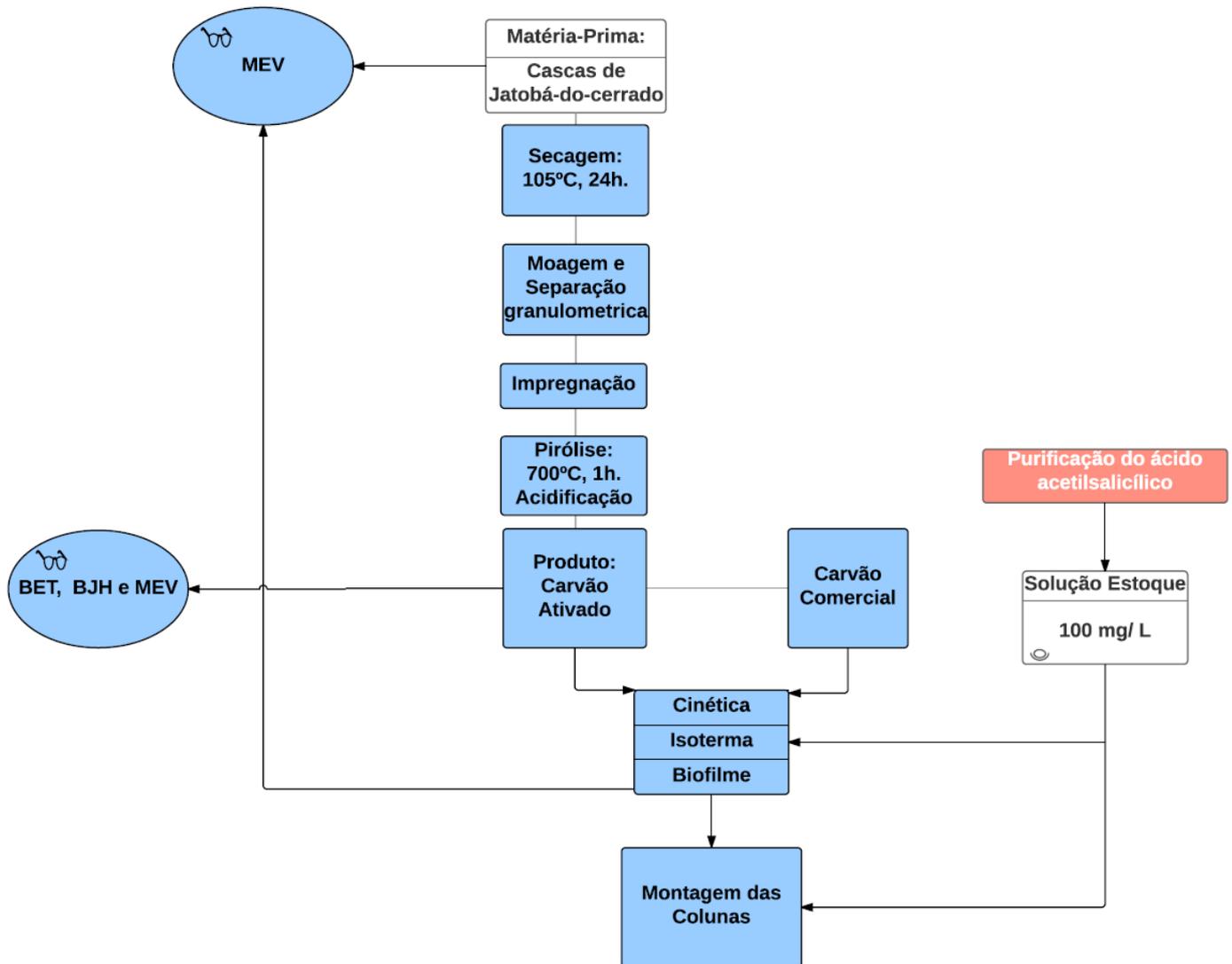


Figura 6: Fluxograma metodológico do trabalho.

Com o recebimento da matéria-prima, as sementes do fruto foram devidamente separadas das cascas e ambos foram armazenados. Após isso, foi pesada uma quantidade dessas cascas, que foram submetidas a 24 h na estufa com uma temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 1$, para determinação do teor de umidade presente nas cascas. Após esse período, as cascas foram retiradas da estufa e pesadas novamente, para fins de comparação com o peso inicial, realizando os cálculos para o teor de umidade em base úmida (% em B. U.) presente nas cascas. Após essa determinação, toda a massa de cascas foi submetida ao processo de secagem em estufa, para facilitar o processo de moagem.

Após a secagem, as cascas foram moídas no Laboratório de Materiais e Combustíveis do Departamento de Química da UnB, em um moedor Arbel, para realizar a separação granulométrica. O objetivo desse procedimento foi a diminuição do tamanho de partícula do material inicial para melhorar o contato entre o efluente e o adsorvente (aumento da área superficial específica). Na adsorção, é importante que a área de contato entre o meio com o adsorbato e o adsorvente seja maximizada, aumentando assim a eficiência do processo, mas granulometrias muito baixas podem comprometer uma coluna de adsorção, não deixando espaços para a passagem do efluente, causando uma perda de carga elevada, diminuindo a eficiência no transporte do líquido pela coluna (ZANARDI, 2015).

A granulometria de 800 μm foi escolhida para melhor comparação com o carvão comercial e foi realizado um processo de impregnação com K_2CO_3 . A impregnação com agente ativante desidratante anterior à pirólise promove a ativação do carvão, abrindo poros no mesmo após a pirólise. O material deve ser previamente impregnado com o agente ativante e em seguida é feita a ativação em altas temperaturas durante a própria pirólise. Após isso, esse agente deve ser retirado da superfície adsorvente criada por métodos de lavagem, no caso do presente trabalho foram realizadas lavagens com água morna (40°C) e solução 1M de ácido acético.

4.1. Impregnação

Seguindo essa metodologia, a massa de K_2CO_3 foi pesada e dissolvida em água destilada e, em seguida, a solução foi posta em contato com as cascas moídas, em proporção de 1:0,3 (g de casca/g de K_2CO_3). A mistura foi aquecida a $100^\circ C$ sob agitação constante até a secagem parcial desse material e consequente incorporação do ativante à matriz carbonácea. Esse material foi posteriormente posto em uma estufa a $105^\circ C$ por 24h e pirolisado (CASTRO, 2009).

4.2. Pirólise

Com o objetivo de obtenção de carvão vegetal, uma pirolise lenta foi realizada, onde as cascas, colocadas em cadinhos de porcelana fechados, foram levadas à uma mufla (EDG Equipamentos), e aquecidas até $700^\circ C$ por uma hora, com uma rampa de aquecimento de $15^\circ C/min$. Ao final do processo, o carvão obtido foi lavado com água morna ($40^\circ C$) e ácido acético 1M para desobstrução dos poros, em seguida lavado com água destilada até que o pH do fluido de lavagem estivesse entre 3-4. Em seguida ele foi deixado em uma estufa a $105^\circ C$ por 24h para secagem (CASTRO, 2009).

4.3. Caracterização do Material Adsorvente

4.3.1. Análise BET

A análise de adsorção e dessorção de nitrogênio foi realizada para determinar a área superficial dos carvões por meio do método Brunauer-Emmett-Teller (BET - Quantachrome NovWin), utilizando nitrogênio a $300^\circ C$ e banho de $77,3 K$ por 389.4 minutos.

4.3.2. Análise BJH

A análise porosa (BJH) foi realizada no Departamento de Química da Universidade de Brasília com nitrogênio a $300^\circ C$, banho a $77,3 K$ por 306,9 minutos. A densidade do líquido foi a mesma para as análises de adsorção e dessorção. Para esta caracterização foram analisadas amostras do carvão comercial e do o carvão de Jatobá-do-cerrado.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta definição da superfície de uma amostra. Devido a maneira como as imagens são geradas, elas têm uma aparência tridimensional, possibilitando avaliar a estrutura superficial de uma amostra. Realizou-se uma análise MEV para verificar a fixação dos microrganismos à matriz adsorvente.

Para análise por MEV, os carvões de jatobá-do-cerrado, cobertos com biofilmes de *Aspergillus* e *Pseudomonas*, foram fixados em solução de Karnovsky (5% de glutaraldeído mais 4% de formaldeído em tampão cacodilato de sódio 0,1 M) por duas horas a temperatura ambiente ou por 18 horas em geladeira. Após as amostras, foram fixadas por uma hora em tampão cacodilato contendo 0,5% de tetróxido de ósmio e 0,8% de ferrocianeto de potássio. Seguiu-se a desidratação em acetona (30-100%), secagem ao ponto crítico de CO₂ e deposição da camada de ouro (20nm) sobre as amostras. As amostras foram visualizadas no microscópio de varredura (Marca: JEOL JSM-7001F) do laboratório de microscopia eletrônica da UnB.

As amostras de carvão de jatobá e das cascas do jatobá não precisaram passar por esse procedimento, sendo necessária apenas a deposição da camada de ouro, a qual foi realizada para prevenir a acumulação de campos eletrostáticos devido irradiação elétrica durante a produção da imagem. Outra razão para a metalização é para melhorar o contraste (BARRETO, 2010).

4.3.4. Obtenção da Cinética e Isotherma de Adsorção

Pela cinética de adsorção, pode-se saber em média quanto tempo uma determinada quantidade de carvão leva para adsorver uma determinada quantidade de adsorbato. Para esse método, um grama de carvão foi pesado e adicionado à um erlenmeyer de 250 mL juntamente com 100 mL de uma solução estoque (100 mg/ L) de ácido acetilsalicílico.

As amostras foram colocadas sob agitação constante em uma mesa tipo shaker com temperatura controlada de 25°C e velocidade de rotação de 150 rpm.

A cada 5 minutos, alíquotas foram retiradas e mediu-se a absorvância em espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu), onde o comprimento de onda utilizado foi o de 226 nm para a faixa de pH (3-4) analisada. Com esse valor, foi possível encontrar a concentração remanescente de ácido presente na solução adsorbato em cada ponto e uma curva cinética foi obtida.

A isoterma de adsorção foi obtida visando analisar a capacidade adsortiva do carvão ativado com diferentes concentrações de ácido na solução no período de 24 h. Nesse procedimento, erlenmeyers com 30 mL de soluções de diferentes concentrações de ácido foram dispostos em uma mesa agitadora tipo shaker, e 0,3 g de carvão foram adicionados à cada um deles e estes foram deixados sob agitação constante por 24 h. Em seguida, uma alíquota de cada amostra foi retirada e submetida à análise espectrofotométrica para determinação da absorvância e com a ajuda de uma curva de calibração mensurou-se a quantidade de fármaco remanescente em cada amostra. Por meio dessa análise, também é possível quantificar, por meio de um balanço de massa, o quanto de ácido foi adsorvido pelo material adsorvente. As isotermas foram ajustadas nos modelos de Langmuir e Freundlich para modelagem dos dados experimentais.

Desta forma, as cinéticas e as isotermas foram realizadas para o carvão de jatobá e para o carvão comercial, mantendo a faixa de pH no intervalo de interesse (3-4). Após realização e análise dos dados obtidos, foi possível começar a cultivar os microrganismos na superfície desses carvões.

4.4. Formação de Biofilme

Como já mencionado no item 3.4. o biofilme é uma colônia de microrganismos envolto por uma camada polissacarídica gerada pelos próprios seres, que possui grande resistência a forças físicas, mudanças de temperatura e pH e se forma naturalmente em superfícies em contato com água contendo microrganismos.

Para que esse biofilme pudesse ser adaptado aos carvões adsorventes, primeiramente criou-se um meio de cultura propício. Para isso, preparou-se uma solução alimento a mesma encontra-se descrita na Tabela 1 para o *Aspergillus niger*.

Tabela 1: Componentes e concentrações presentes na solução alimento para o fungo *Aspergillus niger*.

| Componentes | Massa (g) |
|---------------------|------------------|
| Extrato de Levedura | 20 |
| Sacarose | 150 |
| MgSO ₄ | 0,5 |
| ZnSO ₄ | 0,1 |
| CuSO ₄ | 0,05 |
| Volume Total | 1 litro |

A Tabela 2 apresenta os componentes e quantidades para o preparo da solução para a *Pseudomonas aeruginosa*.

Tabela 2: Componentes e concentrações presentes na solução alimento para a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*.

| Componentes | Massa (g) |
|---------------------|------------------|
| Peptona | 20 |
| Cloreto de Magnésio | 1,4 |
| Sulfato de Potássio | 10 |
| Glicerol | 10 |
| Volume Total | 1 litro |

As soluções foram colocadas em placas juntamente com o carvão e as mesmas foram inoculadas com seus respectivos microrganismos. Após a inoculação, as placas eram colocadas em um shaker para o crescimento microbiológico, à 31°C.

No caso do fungo utilizado, após dois dias de crescimento, o meio em que estava os microrganismos era trocado para um meio mínimo, o qual continha somente o essencial para a vida celular. O biofilme, já presente nos carvões, ficou no meio mínimo até a posterior montagem da coluna em leito fixo. Os componentes e as quantidades necessárias para a solução do meio mínimo estão descritas na Tabela 3:

Tabela 3: Meio mínimo para *Aspergillus*.

| Componentes | Massa (g) |
|---|------------------|
| KH ₂ PO ₄ | 7 |
| K ₂ HPO ₄ | 2 |
| MgSO ₄ | 0,5 |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | 1,6 |
| Volume Total | 1 litro |

Como dito no item 2.1, em objetivos gerais, o presente trabalho, teve como intuito comparar a diferença entre as adsorções/biodegradação com diferentes microrganismos. Para isso, as amostras inoculadas assim como a troca de meio foram sempre realizadas em um sistema de fluxo afim de evitar a contaminação com outros microrganismos. O sistema de fluxo (Marca: ESCO, Class II Type A2) encontra-se no laboratório de Biologia Molecular do Departamento de Biologia da UnB.

4.5. Colunas de Adsorção de Leito Fixo

Seguindo a metodologia descrita, após a obtenção do carvão ativado (adsorvente) e do carvão adsorvente com biofilme (bioadsorvente), as colunas de adsorção foram montadas.

A coluna de adsorção foi empacotada seis vezes com diferentes condições de trabalho: duas contendo apenas o carvão (comercial e jatobá), duas contendo os carvões mais o biofilme de *Aspergillus* e outras duas contendo os carvões mais o biofilme de *Pseudomonas*. Assim, foi possível realizar uma comparação de como a criação de uma colônia de microrganismos em superfícies adsorventes pode ajudar na remoção de poluentes. A Figura 7 exemplifica o aparato experimental utilizado para os ensaios das colunas

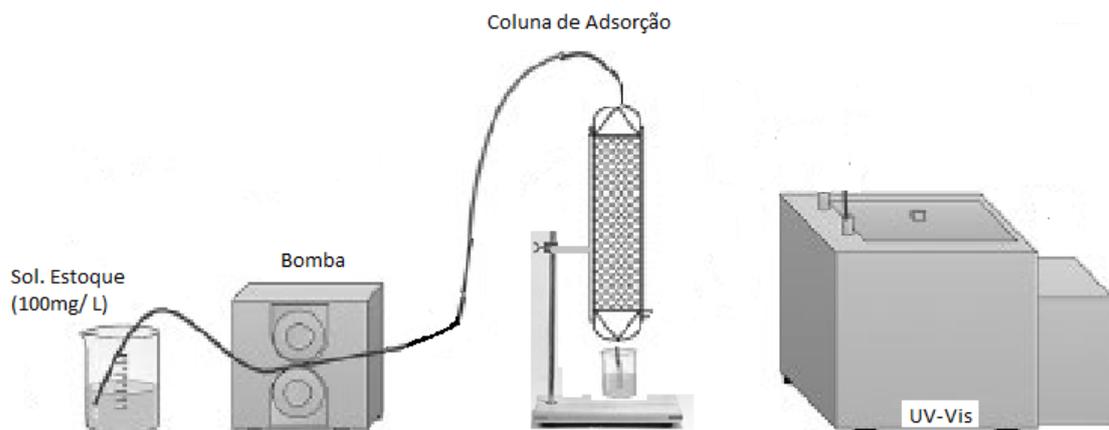


Figura 7: Desenho esquemático do aparato experimental utilizado nos ensaios de coluna em leito fixo.

Durante o processo, amostras do efluente de saída foram retiradas a cada 5 minutos e armazenadas em tubos falcon para que análises espectralfotométricas no UV-Vis posteriores pudessem ser realizadas. De posse dos resultados foi possível a obtenção das curvas de ruptura (“curva de breakthrough”).

Não foi possível conduzir os ensaios em coluna até que C/C_0 chegasse a 1,0 para a coluna empacotada com carvão ativado comercial, devido à alta capacidade de remoção do leito. Essa teve que ser interrompida em C/C_0 0,2.

Já para o ensaio utilizando o carvão ativado comercial com biofilme (CAB), as curvas de ruptura foram encerradas em C/C_0 0,3 para as *Pseudomonas* e 0,5 para os *Aspergillus* devido a grandes interferentes na leitura da absorbância, isso também aconteceu com a coluna empacotada com o carvão de jatobá (CAJ) e com o carvão ativado de jatobá com biofilme (CAJB). Assim, não foi possível a determinação do tempo de operação da coluna até completa saturação do leito.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Teor de Umidade

A média do teor de umidade das cascas de jatobá proveniente da secagem da amostra e do cálculo de umidade foi de 9,18% em base úmida.

5.2. Granulometria

As cascas moídas foram separadas de acordo com o diâmetro de partícula por uma peneira em 420 μm ; 800 μm ; 1,25 mm; 2,5 mm e 3 mm. Nesse trabalho, foi utilizada a granulometria de 800 μm , ou seja, partículas que passaram pela peneira de 1,25 mm de diâmetro, mas não passaram pela de 800 μm . Esse tamanho foi escolhido para melhor comparação com o carvão comercial visto que este continha essa granulometria.

5.3. Área Superficial

A área superficial obtida pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET - Quantachrome NovWin) foi de 640.203 m^2/g , com coeficiente de correlação de 0,9978, para o carvão comercial.

Para o carvão de jatobá-do-cerrado a área superficial obtida foi de 327.854 m^2/g .

5.4. Análise de poros (BJH)

Estudos realizados sobre a adsorção de compostos farmacêuticos em carvões ativados têm revelado que a quantidade de poluente adsorvida é diretamente proporcional ao volume de microporos (Mestre *et al.*, 2009; Cabrita, Ruiz *et al.*, 2010; Couto Jr *et al.*, 2015, Ferreira *et al.*, 2015).

Tabela 4: Análise BJH de adsorção e dessorção.

| | Carvão Comercial | | Carvão de Jatobá | |
|---------------------------------------|------------------|-----------|------------------|-----------|
| | Adsorção | Dessorção | Adsorção | Dessorção |
| Área do poro (m²/g) | 35,352 | 39,833 | 19,958 | 6,803 |
| Volume do poro (cc/g) | 0,052 | 0,051 | 0,033 | 0,009 |
| Raio do poro (Å) | 15,243 | 18,652 | 16,906 | 18,683 |

5.5. Curva de Calibração

Pelo coeficiente de correlação, percebe-se que os sistemas de medição seguem uma forte tendência linear, respeitando a lei de Beer na faixa de concentrações escolhidas para o ácido acetilsalicílico. A Figura 8 mostra essa tendência, a sua equação linear e seu respectivo R².

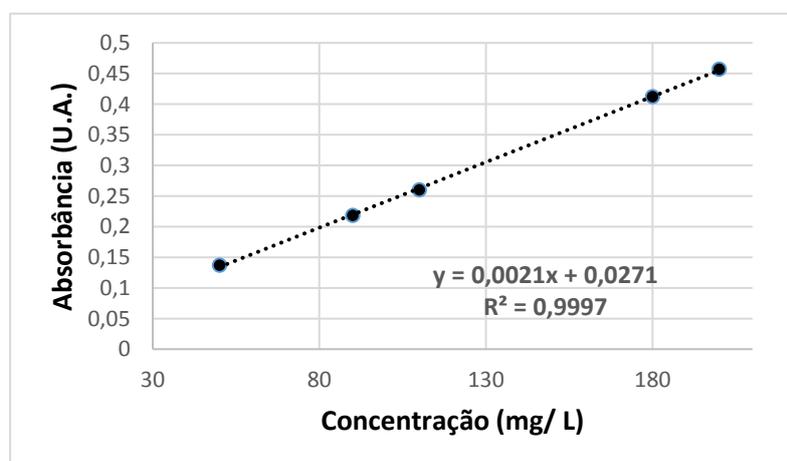


Figura 8: Curva de calibração para o ácido acetilsalicílico.

5.6. Cinética de Adsorção

Observa-se a partir dos dados cinéticos que a taxa de adsorção é mais rápida nos primeiros 60 minutos. Após este tempo, a quantidade adsorvida aumenta lentamente até o tempo de equilíbrio, de 150 minutos para as amostras do carvão de Jatobá e para o carvão comercial. O tempo de equilíbrio foi similar

encontrado nos estudos de Gomes *et al.* (2015) utilizando zeólitas na adsorção de AAS.

Observa-se na Tabela 5 a variação do pH no processo de adsorção, verificando que com o aumento do pH a eficiência de remoção de ácido acetilsalicílico diminui. A menor eficiência pode estar associada as formas em que a molécula de AAS se comporta em solução com a variação do pH e as interações entre as cargas da superfície do carvão ativado e as moléculas do AAS.

Tabela 5: Dados de pH na cinética de adsorção para o carvão comercial e para o carvão de Jatobá-do-cerrado.

| Tempo | Carvão Comercial | Carvão de Jatobá |
|-------------|------------------|------------------|
| Inicial | 3,29 | 3,53 |
| 5 minutos | 3,75 | 3,74 |
| 120 minutos | 5,46 | 3,85 |
| 150 minutos | 5,53 | 3,86 |
| 24 horas | 5,62 | 5,35 |

Em pHs abaixo de 3,8 (provável ponto de carga zero dos carvões) não há repulsão eletrostática, pois a molécula de AAS ($pK_a = 3,5$) apresenta-se na forma neutra e a superfície do carvão ativado proporciona carga positiva.

Ensaio preliminares, realizados em pHs básicos próximos a 8,0, demonstraram que nessa condição a molécula de AAS está mudando da forma neutra para aniônica, mas ainda não ocasionam repulsões eletrostáticas. Já em pH 10, por exemplo, a molécula de AAS apresenta elevada densidade eletrônica e está na forma aniônica, enquanto que a superfície do carvão ativado está carregada negativamente, gerando repulsões eletrostáticas devido as cargas negativas. Sendo assim, definiu-se trabalhar no pH da solução próximo a 4,0.

A cinética de adsorção foi obtida adicionando-se 1 g de carvão em 100 mL de uma solução de 100 mg/ L de ácido. A cinética foi conduzida durante 150 min para o carvão de jatobá e para o carvão comercial. Os resultados são apresentados na Tabela 6, os quais foram utilizados para elaboração dos gráficos presentes nas Figuras 9 e 10.

Tabela 6: Dados do experimento de cinética de adsorção para o carvão comercial e para o carvão de Jatobá-do-cerrado.

| | Carvão Comercial | Carvão de Jatobá |
|--------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Tempo (min) | Concentração (mg/ L) | |
| 0 | 104,7 | 104,7 |
| 5 | 71,4 | 90,9 |
| 10 | 53,3 | 88 |
| 15 | 39 | 74,2 |
| 20 | 23 | 60,4 |
| 30 | 15 | 51 |
| 45 | 8,4 | 46,1 |
| 60 | 7,1 | 41,9 |
| 90 | 6 | 32,9 |
| 120 | 5,8 | 28,4 |
| 150 | 5 | 24,9 |
| 1440 | 0,9047 | 7,1 |

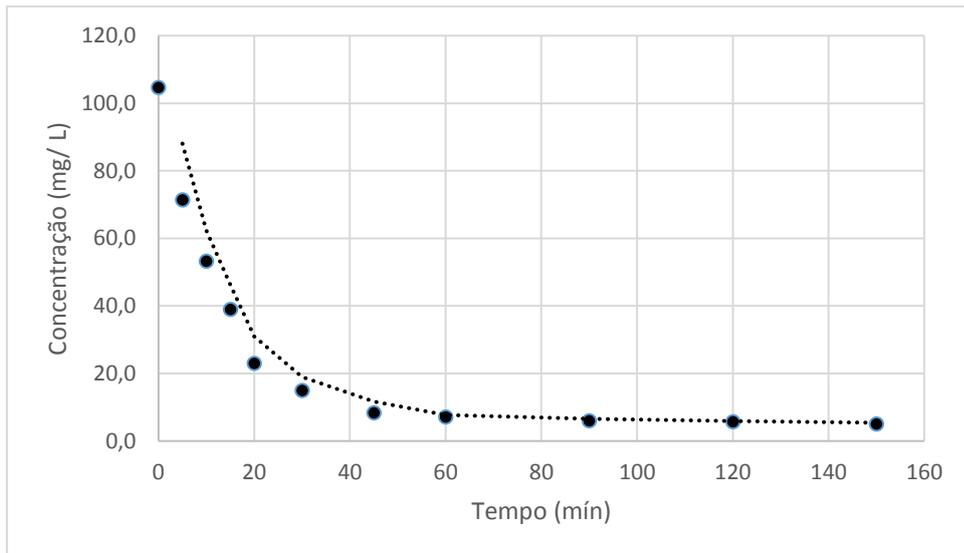


Figura 9: Gráfico de cinética de adsorção para o carvão comercial.

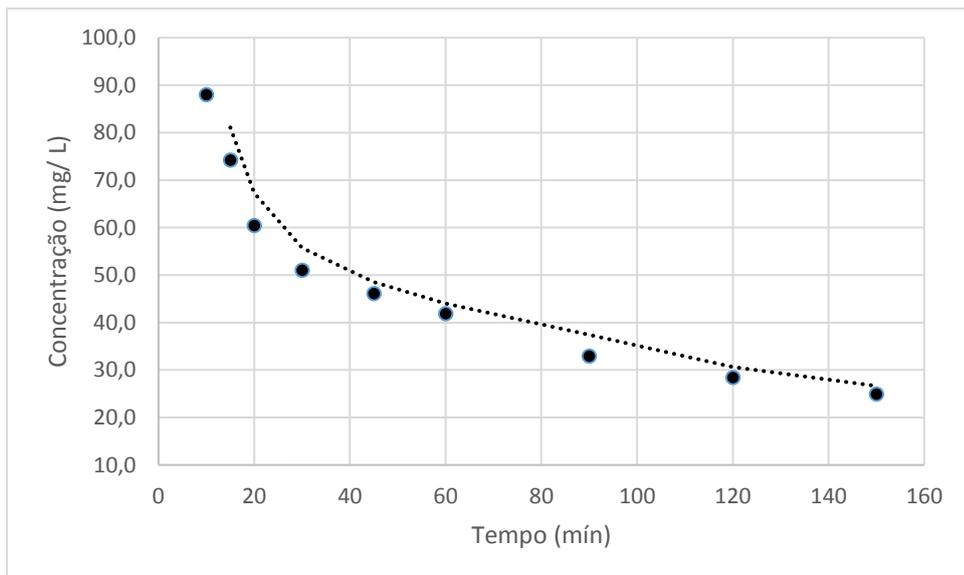


Figura 10: Gráfico de cinética de adsorção para o carvão de Jatobá-do-cerrado.

Analisando a cinética do carvão ativado, é possível concluir que o decaimento inicial da concentração é mais pronunciado quando comparada à cinética de adsorção utilizando carvão comercial e isso se deve a grande afinidade entre o soluto e o adsorvente. A porcentagem de remoção nos 30 primeiros minutos para o carvão comercial foi 29,5% maior do que quando comparado ao mesmo tempo de adsorção para o carvão do jatobá.

Através dos dados apresentados acima, foi possível comparar os dois tipos de carvão utilizados no trabalho quanto a porcentagem de remoção. O cálculo da porcentagem é dado por um balanço de massa representado pela equação (3).

Equação 3: Equação de porcentagem de remoção.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_o - C). 100}{C_o} \quad (3)$$

A Figura 11 apresenta o gráfico da porcentagem de remoção para os dois carvões estudados.

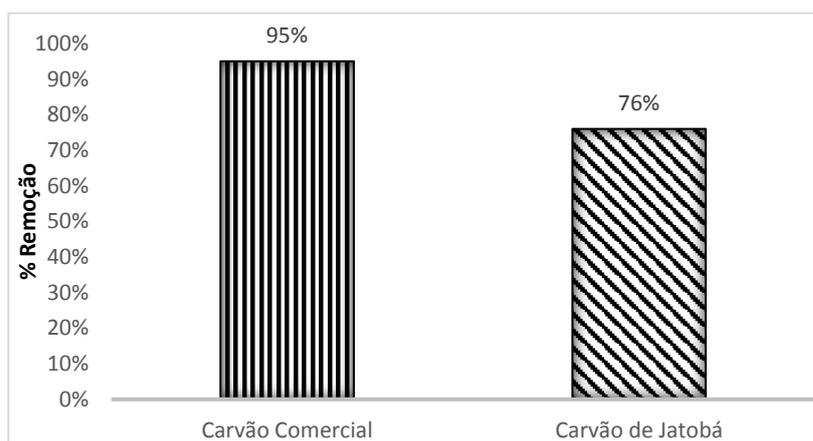


Figura 11: Porcentagem de remoção dos carvões.

É possível concluir que a maior capacidade de remoção é atribuída ao carvão ativado comercial. Isso era esperado, já que o mesmo é obtido por meio de um processo industrial com as melhores condições de operação já estabelecidas. O carvão comercial é obtido da casca do coco e passa por um processo de ativação física que proporciona uma boa abertura de poros, e isso reflete em uma área superficial específica mais elevada, 51,2% maior, quando comparada a área específica do carvão de jatobá, conforme dados apresentados no item 5.3.

5.7. Ensaios de equilíbrio (isotermas)

As isotermas foram obtidas por meio do contato de diferentes concentrações de ácido acetilsalicílico para o carvão comercial (50– 200 mg/ L) e para o carvão de jatobá (50 – 150 mg/ L) e com massas iniciais fixas de 0,3 g dos respectivos carvões com ajuste de pH (faixa de interesse 3-4) realizado com uma solução de ácido acético 1M. Os ensaios foram realizados em um shaker, onde as soluções ficaram a 25 °C durante 24 horas, sob agitação de 150 rpm. As amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis a 226 nm. As isotermas foram obtidas com o objetivo de se calcular a quantidade de AAS removido pelo adsorvente em 24 h de ensaio.

Com os resultados experimentais foram construídos os gráficos de q_e versus C_e , onde C_e =Concentração na solução no equilíbrio (mg/L) e q_e =quantidade de fármaco adsorvida por grama de adsorvente (mg/g). Os gráficos foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir (LANGMUIR, 1916) e de Freundlich (RUTHVEN, 1984). Os gráficos presentes nas Figuras 12 e 13 foram plotados abaixo:

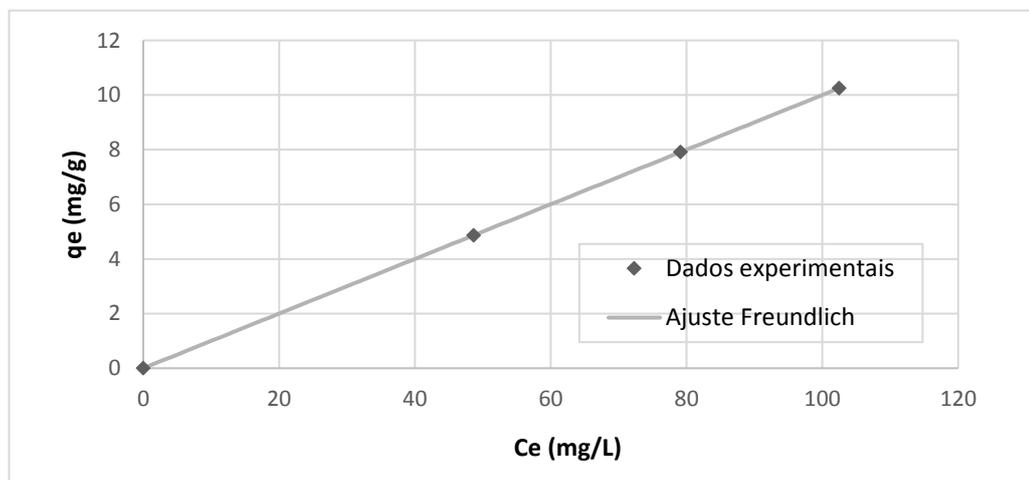


Figura 12: Dados experimentais e ajuste Freundlich para o carvão de jatobá-cerrado.

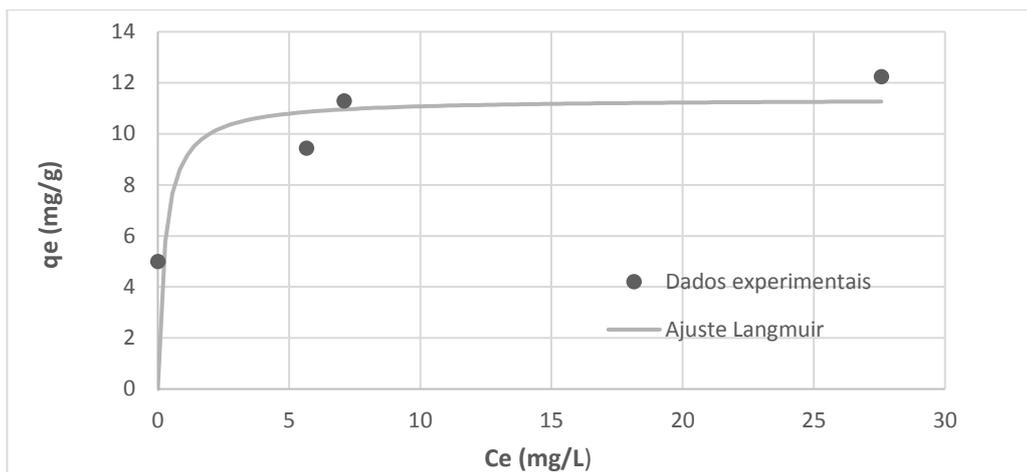


Figura 13: Dados experimentais e ajuste Langmuir para o carvão comercial.

Nesse tipo de isoterma ocorre a diminuição dos sítios de adsorção disponíveis quando a concentração da solução de AAS aumenta, tornando-se cada vez mais difícil para a molécula de AAS localizar um sítio ativo para a adsorção. Em ensaios preliminares, isotermas com $\text{pH} > 6$, não apresentaram resultados que caracterizaram uma adsorção eficiente. Este comportamento pode estar relacionado a repulsões eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato.

5.8. Biofilme

Como descrito na seção 4.3, o biofilme foi formado através de soluções alimento. Os reatores biológicos foram montados e foi possível, a olho nu, analisar a mudança de coloração, no caso das *Pseudomonas*, e a visualização da matriz do *Aspergillus*, assim como o biofilme propriamente dito do fungo. O crescimento do biofilme foi acompanhado por 7 dias e as observações de coloração e crescimento referidas acima podem ser visualizadas através das Figuras 14,15,16, 17 e 18.

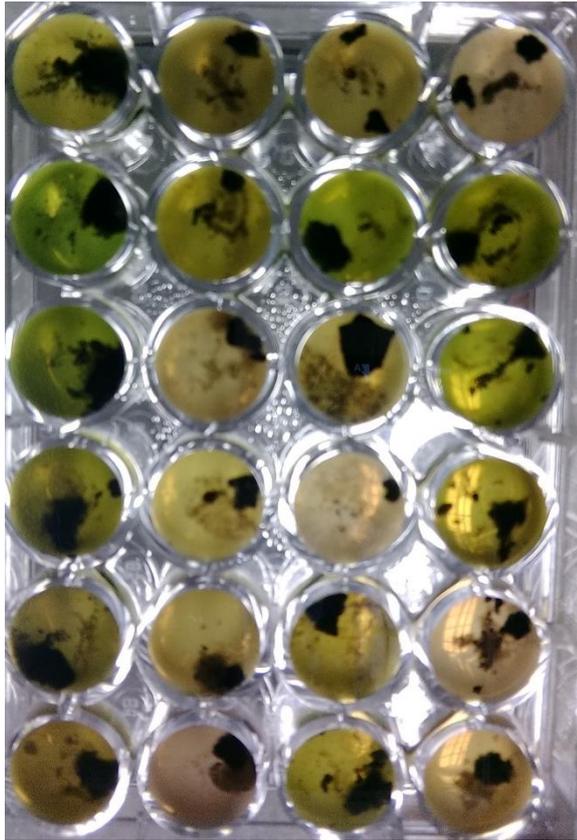


Figura 14: Crescimento de biofilme e mudança na coloração da solução para *Pseudomonas Aeruginosa*.



Figura 15: Aparecimento da matriz do fungo *Aspergillus niger*.



Figura 16: Carvão de jatobá-do-cerrado (granulometria 2mm) totalmente revestido por biofilme de *Aspergillus niger* (solução alimento).



Figura 17: Carvão de jatobá-do-cerrado (granulometria 2mm) totalmente revestido por biofilme de *Aspergillus niger* (meio mínimo).

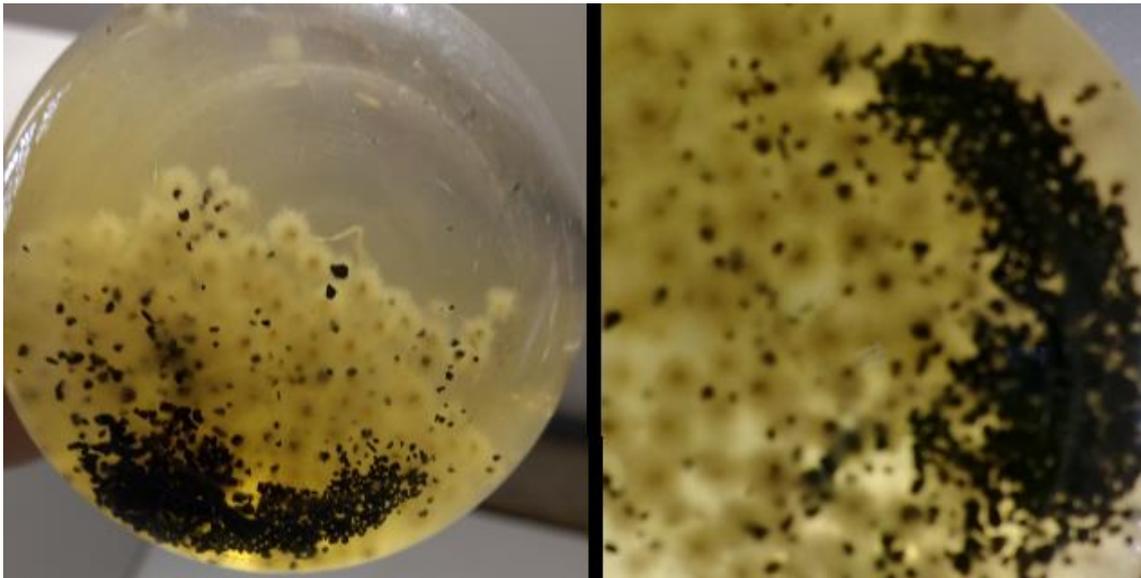


Figura 18: Carvão comercial (granulometria 800 µm) parcialmente revestido por biofilme de *Aspergillus niger* (solução alimento).

O fato de o fungo ser um microrganismo muito maior que a bactéria torna possível a visualização do biofilme a olho nu. Como mostrado nas figuras acima, o carvão onde continha a cepa de *Aspergillus* foi completamente envolvido por um biofilme do mesmo, mostrando que os carvões serviram devidamente como superfície de crescimento dos microrganismos. Após a troca da solução para o meio mínimo também foi possível visualizar o biofilme, como mostra na Figura 17; entretanto, para as *Pseudomonas* a confirmação do crescimento do biofilme se dá somente pela análise no microscópio eletrônico de varredura.

5.8.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma microscopia eletrônica de varredura foi realizada para que fosse verificada a superfície do carvão e a existência de microrganismos na mesma. Foi realizado uma análise MEV para as cascas do fruto em conjunto. As microscopias são apresentadas nas Figuras 19, 20, 21, 22 e 23.

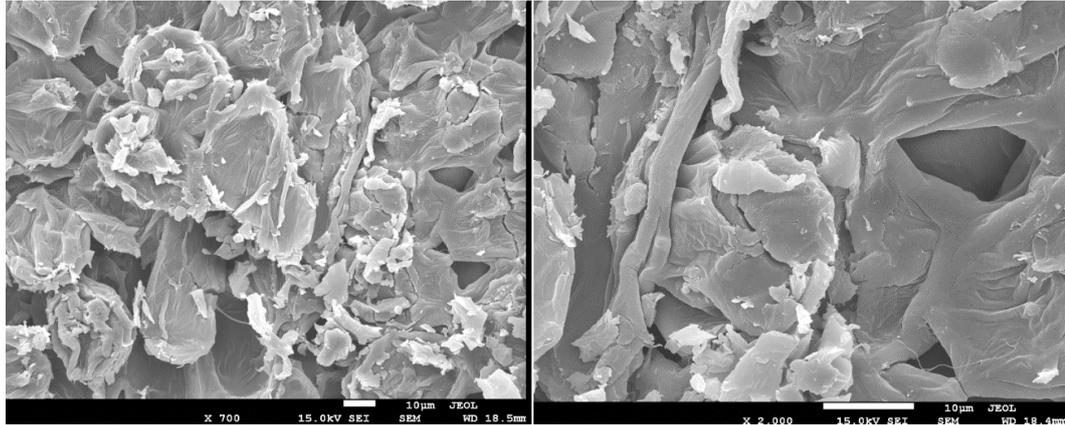


Figura 19: Microscopia das cascas do fruto do jatobá-do-cerrado (Ampliação 700 e 2000x).

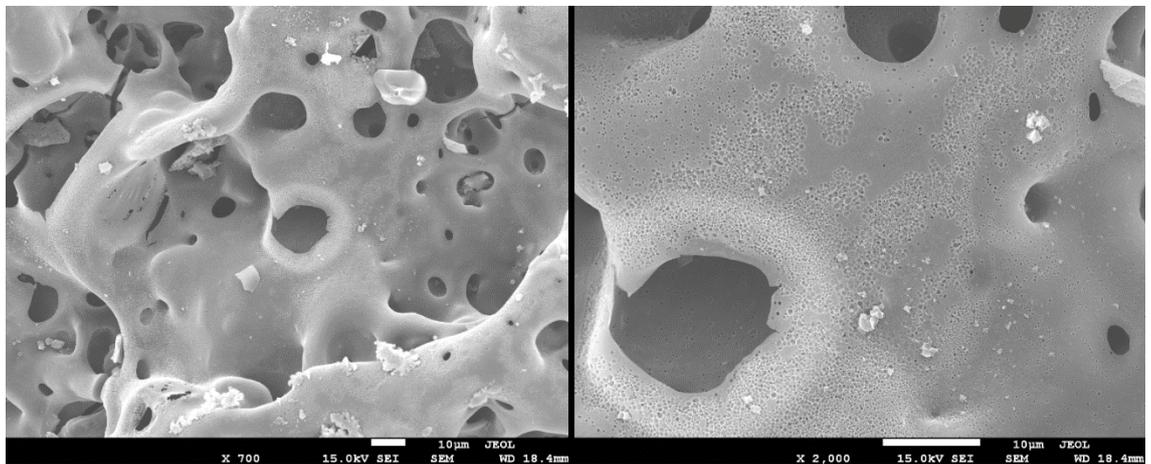


Figura 20: Microscopia da superfície do carvão ativado sem a presença do biofilme (Ampliação 700 e 2000x).

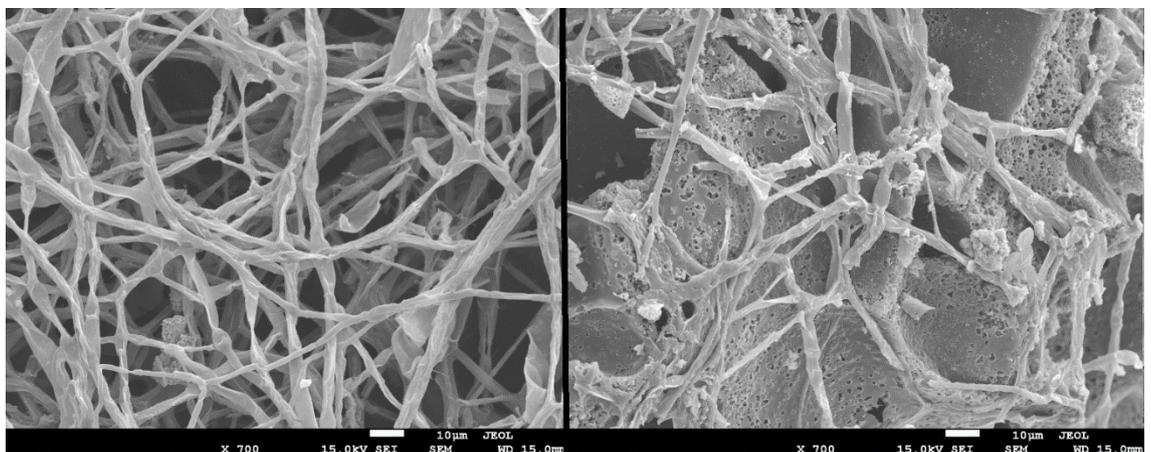


Figura 21: Duas regiões distintas da superfície do carvão ativado com o biofilme de *Aspergillus* (Ampliação 700x).



Figura 22: Superfície do carvão ativado com o biofilme de *Aspergillus* (Ampliação 2000x).

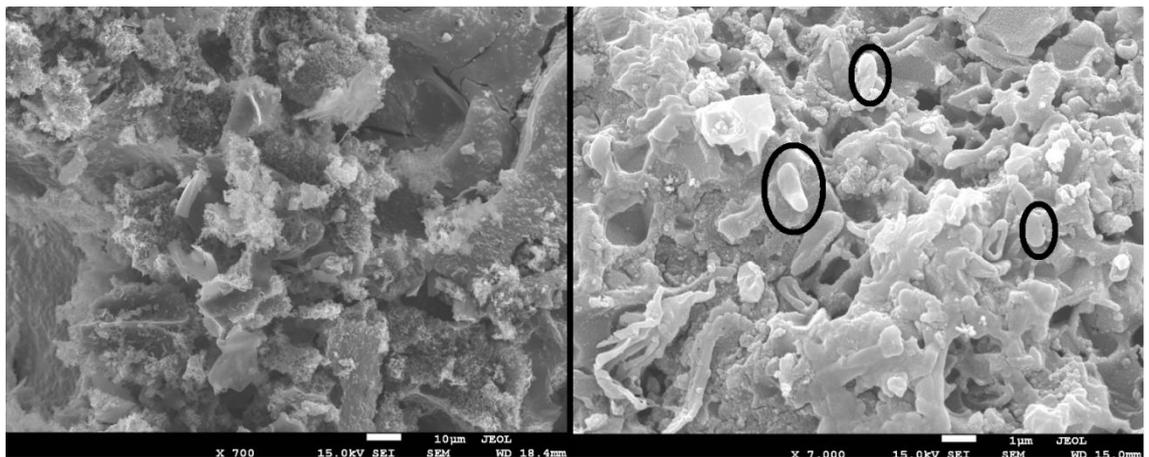


Figura 23: Superfície do carvão ativado com o biofilme de *Pseudomonas* (Ampliação 700 e 7000x).

Comparando a superfície das cascas do jatobá e do seu respectivo carvão ativado, é possível observar a formação de poros, fendas e cavidades as quais favorecem o processo adsorptivo. Já as Figuras 21, 22 e 23 indicam a presença dos microrganismos aderidos à superfície do carvão e é possível verificar, no caso dos *Aspergillus*, que este se aderiu também dentro das cavidades do carvão ocupando totalmente o espaço disponível para crescimento.

A microscopia eletrônica de varredura confirma com precisão que os biofilmes cresceram e se aderiram na superfície do carvão, confirmando que o carvão de jatobá e o comercial são bons suportes para crescimento.

5.8.2. Visualização por Lupa

Como dito na seção 3.4.1, o fungo *Aspergillus niger*, microrganismo pertencente ao reino Fungi, pode ser visível a olho nu em várias superfícies e substratos e conseqüentemente pode ser visualizado por Lupa eletrônica.



Figura 24: Imagem gerada por Lupa eletrônica para a superfície do carvão mais biofilme de *Aspergillus niger*.

Através das imagens obtidas, podemos observar a superfície do carvão, a matriz do fungo e também os seus esporângios.

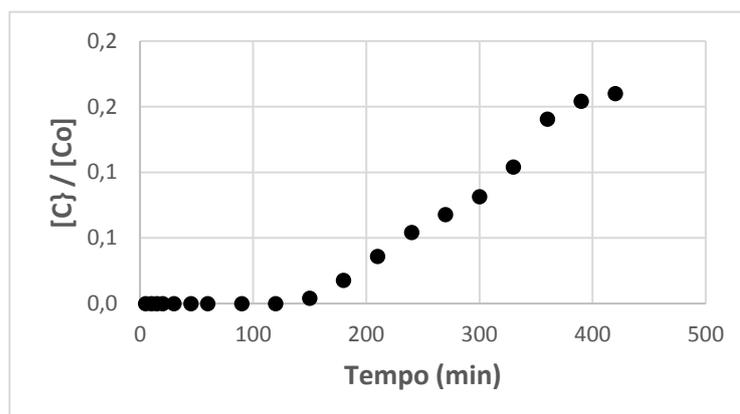
5.9. Colunas de Adsorção de Leito Fixo

Durante a filtração nas colunas, foram retiradas alíquotas a cada 5 minutos, essas amostras foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis.

Através da curva de calibração as concentrações puderam ser analisadas e curvas de ruptura foram plotadas.

5.9.1. Curva de Ruptura

As amostras coletadas para o carvão comercial com e sem biofilme passaram por uma análise de UV, sendo medida a absorbância. As concentrações de ácido na saída da coluna foram utilizadas para plotar as curvas de ruptura presentes nas Figuras 25, 26 e 27.



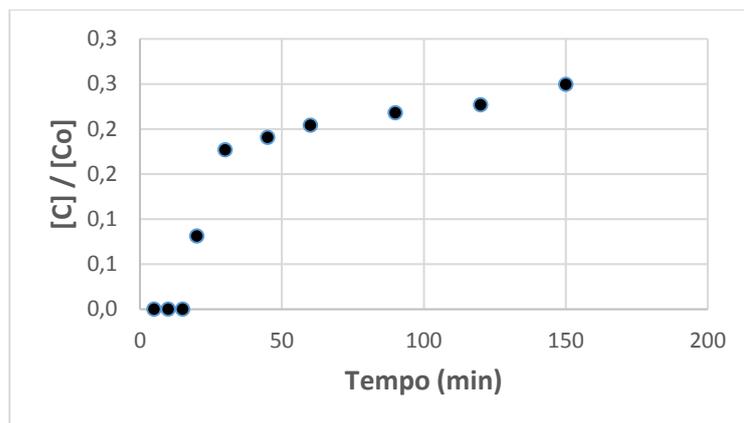


Figura 27: Curva de ruptura da coluna com carvão comercial e biofilme de *Pseudomonas*.

Comparando os valores de quantidade de ácido removida por grama de adsorvente para um tempo de operação em contínuo de 45 minutos, encontra-se, para a coluna contendo carvão ativado sem biofilme, uma capacidade adsortiva de 2,69 mg/g. Para o carvão comercial, com biofilme de *Pseudomonas*, a capacidade adsortiva no mesmo período de tempo foi de 2,18 mg/g e, para a coluna contendo carvão comercial, com o biofilme de *Aspergillus*, a capacidade adsortiva, no tempo de 45 minutos, foi de 2,04 mg/g. A vazão de leito de 1,43 mL/min foi mantida constante para as colunas com carvão comercial com e sem os biofimes.

Colunas, em leito fixo, também foram montadas para o carvão de jatobá-do-cerrado e através da leitura das absorbâncias curvas de ruptura também foram plotadas. As mesmas encontram-se nas Figuras 28, 29 e 30.

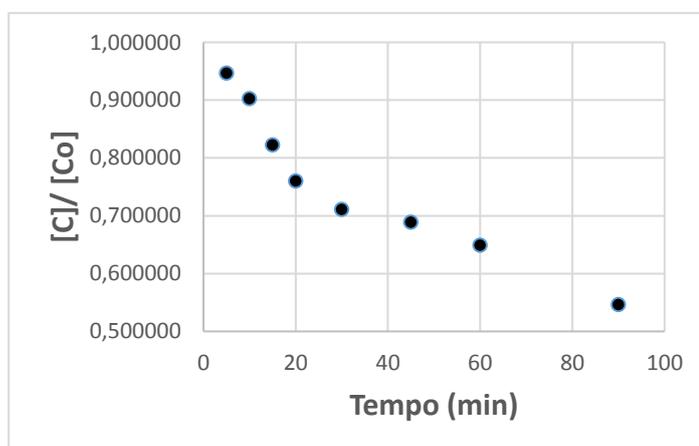


Figura 28: Curva de ruptura da coluna com carvão de jatobá.

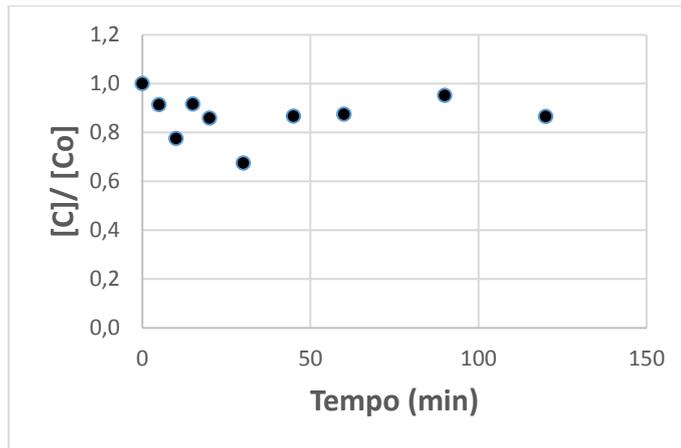


Figura 29: Curva de ruptura da coluna com carvão de jatobá e biofilme de *Aspergillus*.

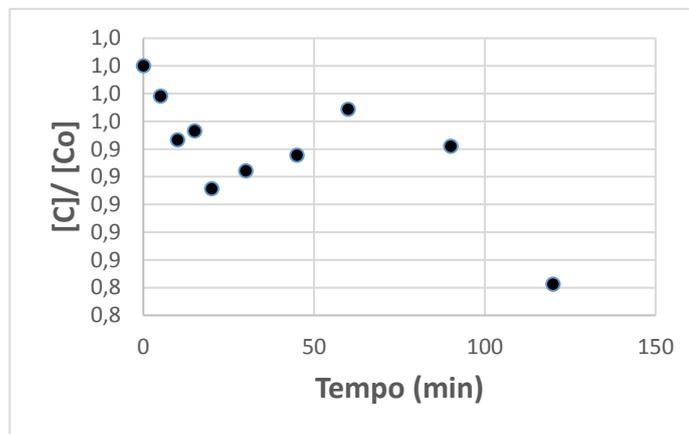


Figura 30: Curva de ruptura da coluna com carvão de jatobá e biofilme de *Pseudomonas*.

As curvas de ruptura para o carvão de jatobá-do-cerrado não apresentaram características satisfatórias na estrutura da curva. O primeiro motivo, abordado neste trabalho, é a constatação da ocorrência de caminhos preferencias no leito de adsorção, onde foram relacionados o tempo e a concentração de saída da coluna. Desta forma, como no caso da Figura 28, o termo $[C]/[Co]$ decai com o tempo, o mesmo ocorreu em GARCIA, 2014 onde foi constatada a presença dessa preferência adsortiva.

Outra hipótese, é devido as moléculas do ácido acetilsalicílico e ácido salicílico estarem em equilíbrio físico-químico na reação. O mesmo equilíbrio ocorre para o carvão comercial, mas, de certa forma, no período em que as

absorbâncias foram lidas ele não havia sido atingido, fazendo com que as curvas plotadas tivessem formatos satisfatórios. Neste contexto, este fato não admite, em sua pesquisa, comparar o melhor adsorvente utilizado, visto que, os dois apresentaram adsorver os ácidos em espectrometria de UV-Vis. Para essa análise quantitativa de remoção será necessário, em trabalhos futuros, utilizar outro método analítico de quantificação e/ou estudar sobre os tempos e velocidades de reação para o equilíbrio das reações formadas.

A Tabela 7 demonstra as variações das constantes de equilíbrio (K_{eq}) das reações e a respectiva porcentagem dos solutos de acordo com a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) das reações. Na Tabela 7, é possível observar que, quando a reação se encontra em equilíbrio, 50% de cada um dos componentes, ou seja, o ácido acetilsalicílico e o ácido salicílico, estarão nas mesmas proporções.

Tabela 7: Constante de Equilíbrio e suas respectivas porcentagens de estado.

| % Estado em equilíbrio | K_{eq} | ΔG° (kJ/mol) |
|------------------------|-------------|---------------------------|
| 50 | 1 | 0 |
| 60 | 1,5 | 1 |
| 69 | 2,2 | 2 |
| 77 | 3,5 | 3 |
| 83 | 5,0 | 4 |
| 88 | 7,5 | 5 |
| 98 | 57 | 10 |
| 99,8 | 430 | 15 |
| 99,99 | 580 000 000 | 50 |

Desta forma, não se faz possível analisar as absorvâncias dos ácidos sem considerar as oscilações oriundas das reações de equilíbrio entre as soluções. No item 3.3, as reações de síntese e hidrólise do ácido acetilsalicílico são apresentas e considerando que, como descrito no mesmo item, o ácido salicílico é o princípio ativo utilizado no caráter farmacológico, a relação entre os ácidos não se faz de outra forma senão entre o equilíbrio dos mesmos. A Figura 31 apresenta o equilíbrio entre os ácidos.

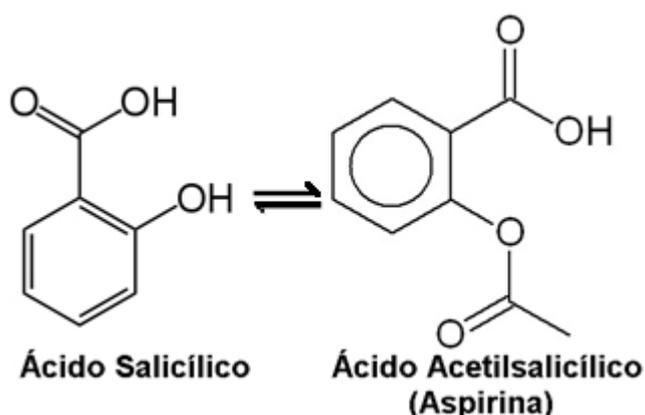


Figura 31: Relação de equilíbrio entre os ácidos.

Ainda considerando a relação de equilíbrio entre os ácidos, a Figura 32 mostra o mecanismo da síntese do ácido acetilsalicílico. Na figura, é possível ainda observar que a reação ocorre por meio de catalise ácida, nesse contexto, o pH escolhido, no presente trabalho, influencia fortemente na reação de esterificação do álcool presente no ácido salicílico.

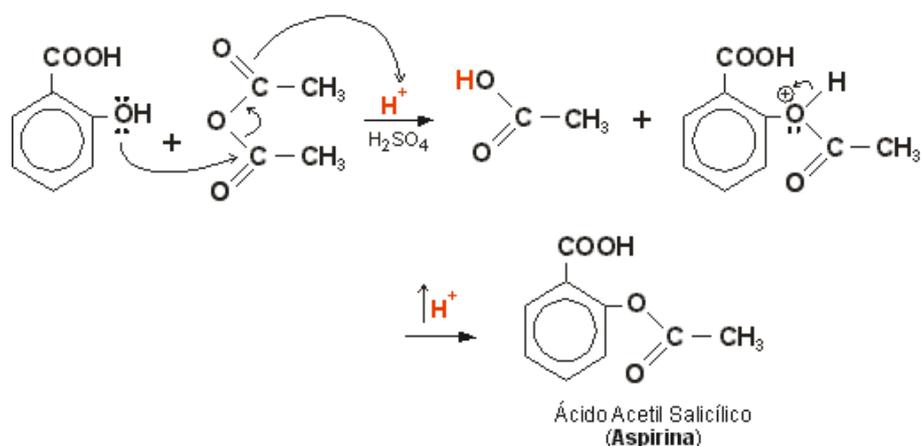


Figura 32: Mecanismo da síntese do ácido acetilsalicílico.

Como dito ainda no item 5.7, os ensaios de equilíbrio foram obtidos com o ajuste de pH realizado com ácido acético 1M. O ácido acético utilizado favorece as reações de formação de produtos e reagentes e sua quantidade adicionada interfere nas constantes e velocidades em que o equilíbrio é atingido. Dessa forma, os ácidos em estudo nesse trabalho sofrem constantes reações de hidrólise ácida e esterificação de ésteres causando diversas oscilações.

As adsorções/degradações dos ácidos foram consideradas satisfatórias de forma qualitativa e foram devidamente confirmadas no presente trabalho. A degradação obtida por *Aspergillus* e *Pseudomonas* também foi confirmada e as mesmas se mostram capazes de remover os respectivos ácidos apresentados em sistemas aquosos simples, porém testes adicionais são necessários para mostrar se essas estirpes se comportam de maneira satisfatória quando na presença de matrizes complexas.

Leite *et al*, 2007, em estudos de degradação, constatou que a estirpe de *Pseudomonas fluorescens* HK44 demonstrou ser capaz de remover ácido salicílico presente nos sistemas aquosos simples. Esses estudos tornam esta estirpe uma ferramenta promissora para a aplicação e detecção do ácido salicílico (LEITE *et al.*, 2007).

6. CONCLUSÃO

A ocorrência de micropoluentes no ambiente, tais como anti-inflamatórios não-esteróides, é relativamente um novo problema. A presença destes fármacos no ambiente apresenta um risco as águas subterrâneas, a microbiota e possíveis problemas de contaminação a população.

Apesar da via do ácido salicílico ser muito bem descrita, pouco é conhecida sobre a sua biotransformação / biodegradação.

Esse estudo mostrou formas de utilizar resíduos agroindustriais antes descartados na produção de carvão ativado para revenda em indústrias, utilizando-os em tratamento de seus efluentes. Foram encontradas metodologias para a pirólise, produção de solução alimento e purificação do medicamento assim como melhores condições para obtenção de carvões com boas propriedades adsorptivas.

A formação de biofilme em superfícies adsorventes também se mostrou muito eficiente, o biofilme reagiu muito bem a superfície do carvão ativado de jatobá-do-cerrado evitando repulsões das colônias de microrganismos. Os microrganismos se mostraram bem adaptáveis com a metodologia empregada e sua presença pode ser notada em micrografia por MEV.

A utilização de cepas de fungos mostra com maior nitidez o biofilme formado sendo assim melhor a visualização dos resultados.

O carvão funcionalizado com ácido acético aumentou a quantidade adsorvida, indicando que este tipo de tratamento químico aumenta a eficiência de remoção do AAS. Devido a isto, em pH ácido foi verificada maior quantidade adsorvida de AAS, o que não ocorreu para pH básico, devido ao fato da repulsão eletrostática.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a realização desse trabalho, notou-se que as moléculas e substâncias presentes nos tabletes de comprimidos atrapalhavam na adsorção, devido a isto, a continuação da pesquisa deve ter como alicerce a busca de um mecanismo para melhoramento da purificação do medicamento assim como a utilização de princípios ativos com alta pureza, conseguidos por empresas ou instituições.

Aumentar o tempo de adsorção das cinéticas, isotermas e tempo de vazão da coluna a uma temperatura constante, sempre verificando os valores de pH do meio, com o objetivo de caracterizar melhor o material adsorvente utilizado durante o trabalho.

Realizar cinéticas e isotermas com a presença dos microrganismos com o intuito de caracterizar o bioadsorvente, assim como realizar mais testes de degradação. Utilizar cepas de diferentes microrganismos e misturas de espécies entre os mesmos. E finalmente, quando um produto comercial for desenvolvido, realizar cálculos de viabilidade econômica para implantação desse produto no mercado.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, I.L.S. **Avaliação da capacidade de adsorção de torta de *Moringa Oleifera* para BTEX em amostras aquosas**. 2010. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C.E.B.; SANO S. M.; RIBEIRO, J.F. **Cerrado: espécies vegetais úteis**. Planaltina: **EMBRAPA- CPAC**. 1998. P. 464.

ANDERSON, J. J., & DAGLEY, S. (1980). Catabolism of aromatic acids in *Trichosporon cutaneum*. *Journal of Bacteriology*, 141(2), 534–543.

BARTON, J.R.; SIBAI, B.M. Low-dose aspirin to improve perinatal outcome. **Clin Obstet Gynecol**, v. 34, p. 251-261, 1991.

BARRETO, Marcelo Neves. Caracterização de materiais para garantir a condutividade de fraturas hidráulicamente induzidas em poços de petróleo e gás, 2010.

BASTA, N.; ONDREY, G.; MOORE, S. Adsorption holds its own: new sorbents and processes are breathing new life into a venerable unit operation. *Chemical Engineering*, v. 10, p. 39 – 43, 1994.

BERGAMASCO, R. **O uso de partículas poliméricas para adesão microbiana em tratamento biológico de resíduos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1996.

BRANDÃO, H. L. **Transferência de massa no processo de biodegradação de efluentes líquidos em reatores com biofilme**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

CABRITA, I. RUIZ, B.; MESTRE, A. S.; FONSECA, I. M.; CARVALHO, A. P.; ANIA, C.O. Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. *Chem. Eng. J.*, v. 163, n. 3, p. 249–255, 2010.

CARVALHO, A.P.; NOGUEIRA, J.M.F.; PIRES, J.; MESTRE, A.S.; Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*, v.45, p.1979- 1988, 2007.

CARVALHO, P. E. R. Jatobá-do-cerrado (*Hymenaea stigonocarpa*): Taxonomia e nomenclatura. **Circular técnica**, v. 1, p. 1-8, 2007.

CASTRO, C. S. Preparação de Carvão Ativado a Partir da Borra de Café: Uso como Adsorvente e como Suporte Catalítico Para Remoção de Poluentes Orgânicos em Meio Aquoso (2009)

CHAKRABARTY, A.M. (1972). Genetic basis of the biodegradation of salicylate in *Pseudomonas*. *Journal of Bacteriology*, 112(2), 815–822.

COSTERTON, J. W.; LEWANDOWSKI, Z.; CALDWELL, D. E.; KORBER, D. R.;

COUTO JUNIOR, O. M.; MATOS, I.; DA FONSECA, I. M.; ARROYO, P. A.; DA SILVA, E. A.; DE BARROS, M. A. S. D. Effect of solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 93, n. 1, p. 68–77, 2015.

C. PATRONO, J. MED. 330 (1994) 1287–1294.

D. HANESIAN, A.J. PERNA. The Siting, Process analysis and Design of a Manufacturing Facility Using hazardous material in a Residential Community (The manufacture of aspirin), Workbook, New Jersey Institute of Technology, Newark, New Jersey 07102 (2000) p. 65.

DE GAETANO, G., CERLETTI, C., DEJANA, E., & LATINI, R. (1985). Pharmacology of platelet inhibition in humans: implications of the salicylate–aspirin interaction. *Circulation*, 72(6), 1185–1193.

D.M. LUTOMSKI, M. BOTTORFF, K. SHANGA, CLIN. Pharmacokinet. 28 (1995) 67–92.

FERREIRA, R. C.; COUTO JUNIOR, O. M.; CARVALHO, K. Q.; ARROYO, P. A.; DE BARROS, M. A. S. Effect of Solution pH on the Removal of Paracetamol

by Activated Carbon of Dende Coconut Mesocarp. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, v. 29, n. 1, p. 9–15, 2015.

GARCIA, C. G. Montagem e operação de unidade de adsorção em leito fixo para remoção de H₂S de corrente gasosa. Dissertação de Mestrado - USP, 2014.

HARIBABU, B., KAMATH, A. V., & VAIDYANATHAN, C. S. (1984). Degradation of substituted benzoic acids by a *Micrococcus* species. *FEMS Microbiology Letters*, 21(2), 197–200.

HEBERER, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceuticals residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131, 5–17.

JACOBI, P. R.; BESEN, G. R. Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade. *Estudos avançados*, v. 25, p. 135-158, 2011.

K.A. SAGAR, M.R. SMITH, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 21 (1999) 383–392.

KÜMMERER, K. Pharmaceuticals in the Environment. *Annual Review of Environment and Resources*, v. 35, p. 5775, 2010.

KUSWANDI, K., & ROBERTS, C. F. (1992). Genetic control of the protocatechuic acid pathway in *Aspergillus nidulans*. *Journal of General Microbiology*, 138, 817–823.

KONEMAN E.W.; ALLEN S.D.; JANDA W.M.; SCHRECHENBERGER P.C.; WINN W.C. *Diagnóstico Microbiológico* 5ª Ed. Medsi, São Paulo, 2001.

LAPPIN-SCOTT, H. M. Microbial biofilmes. **Annuary Review of Microbiology**, v. 49, p. 711-745, 1995.

LEHNINGER, A.L. *Princípios de bioquímica*. 2 ed., São Paulo, Brasil, Sarvier, 1986. MELO, V. F.; ANDRADE, M.; BATISTA, A. H.; FAVARETTO, N; GRASSI, M. T.; CAMPOS, M. S. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. *Química Nova*, vol. 35, p. 22-29, 2012.

Lei 12.305/2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: <<http://www.justicaeleitoral.jus.br/arquivos/lei-12-305-2010-pnrs/view>>. Acesso em: 30/11/16

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. "Green chemistry" - Os 12 princípios de química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*, v. 26, p. 123-129, 2003.

LI, J., YE, Q., & GAN, J. (2014). Degradation and transformation products of acetaminophen in soil. *Water Research*, 49, 44– 52.

MALVESTIO, A. C. Estudo da adsorção de ácidos graxos voláteis através de troca iônica em ensaios em batelada e coluna de leito fixo. (Monografia). Escola de Engenharia de São Carlos - Engenharia Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. p. 71.

MARTINS, B. A. **Avaliação físico-química de frutos do cerrado in natura e processados para a elaboração de multimisturas.** 2006. 85f. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2006.

MELO, E. B. DE; MINNETO, A.; VIOLIN, I.; BRAGA, R. S.; ANDRADE, E.; MARIOT, S.; SCHNEIDER, D. S. L.; GODOI, M. F. DE S.; LUCCA, P. S. R. Medicamentos Similares e Saúde Pública: Controle de Qualidade Físico-Químico de Comprimidos de Similar de Ácido Acetilsalicílico do Estoque da Farmácia Básica do Município de Cascavel, PR, Brasil. **Acta Farm. Bonaerense**, v. 25, n. 3, p. 344-350, 2006.

MELLO, J. Biodegradação dos compostos BTEX em um reator com Biofilme. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

MESTRE, A. S.; PINTO, M. L.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J. M. F.; CARVALHO, A. P. Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by corkbased activated carbons. *Carbon*, v. 48, n. 4, p. 972-980, 2010.

MEZZARI, I. A., Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. Florianópolis, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2002. Dissertação de mestrado.

NATIVIDADE, G. H. Obtenção de Material Cerâmico Poroso como Suporte para Adsorvente e Formação de Biofilme (2009).

OLIVEIRA, P. S. A. Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada (2009).

ORTEGA, F.S.; ROCHA, R.M.; ZAIAT, M.; PANDOLFELLI, V.C. Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via *gelcasting* em biorreator para tratamento anaeróbio de águas residuárias. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p. 199-203, 2001. P.A. Insel, in: L.S. Goodman, A. Gilman (Eds.), *The Pharmacological Basis of Therapeutics*, 8th ed., Pergamon Press, Elmsford, 1990, pp. 638–681.

RAKIC, V.; RAJIC, N.; DAKOVIC, A.; AUROUX, A.; *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012.

REIS, D. C. N. D. S. P., Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico (Monografia), Rio de Janeiro, 2013.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. *Unit operations and processes in environmental engineering*. 2ª Edição. Boston: PWS Publishing Company, 1995.

RIVERAUTRILLA J.; SÁNCHEZPOLO M.; FERROGARCÍA, M. A.; PRADOSJOYA, G.; OCAMPOPÉRES, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, v. 93, p. 12681287, 2013.

SCHUBERT, U.; HÜSING, N. **Synthesis of Inorganic Materials**. New Jersey: Wiley, 2005. 409 p. apud BIAZON, C. L. **Utilização de adsorventes durante o processo de micro extração em fase sólida flavours de cerveja**. 2008. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SEGISMUNDO, N. R.; MOSCARDINI FILHO, E.; MATOS, J. R.; MERCURI, L. P. Avaliação do comportamento térmico do fruto de jatobá (*Hymenaea courbaril* L.). Anais do VII CBRATEC, v. 1, p. 04, 2012.

SHAMSUZZAMAN, K., & BARNSLEY, E. A. (1974). The regulation of naphthalene oxygenase in Pseudomonads. Biochemical and Biophysical Research Communications, 60, 582–589.

SILVA, C. C. G. Otimização de uma unidade de Air Stripping para remover BTEX de águas residuárias. 2004. 251 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004. apud ALMEIDA, I. L. S. Avaliação da capacidade de adsorção da torta de *Moringa oleifera* para BTEX em amostras aquosas. 2010. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

SILVA, E. R.; ASSIS, O. B. G. Avaliação de Técnica Eletroquímica na Remoção de Resíduos orgânicos em Água com Emprego de Unidade em Escala de Laboratório. Revista Engenharia Sanitária Ambiental, v. 9, p. 193-196, 2004.

SILVA, M. F. G. Remoção de compostos farmacêuticos de águas residuais por carvões activados. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) – Universidade Nova de Lisboa, 2013.

SILVA, R. V. C. A.; SILVA, M. A. P.; PEÇANHA, R. P. Avaliação De Modelos De Curva De Ruptura Para Troca Iônica Da Zeólita Y. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Fortaleza, 2016.

SILVA, T. R.; VALDMAN, E.; VALDMAN, B.; LEITE, S. G. F. Salicylic acid degradation from aqueous solutions using Pseudomonas Fluorescens HK44: Parameters studies and application tools. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

TAMBOSI, J. L.; *Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.*

TAVARES, C. R. G.; VEIT, M. T.; COSSICH, E. S.; GOMES-DA-COSTA, S. M.; GONZALES, A. M. Isotermas de adsorção de cobre (II) sobre biomassa

fúngica morta. **Anais do IV EBA**, v. 1, p. 24-31, 2003 apud ALMEIDA, I. L. S. **Avaliação da capacidade de adsorção da torta de *Moringa oleifera* para BTEX em amostras aquosas**. 2010. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

THOMAS, O.; LE BOT, B.; MOMPÉLAT, S.; Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Envir. Intern.*, v.35, p.803-814, 2009.

T.L. LITOVITZ, W. KLEIN-SCHWARTZ, S. WHITE, D.J. COBAUGH, J. YOUNISS, J.C. OMSLAER, A. DRAB, B.E. BENSON, AM. J. Emerg. Med. 19 (2001) 699–707.

TONUCCI, M. C. Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos. 2014. 109 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, 2014.

VASQUES, A. R. Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo (2008)

VERBERNE, M. C., VERPOORTE, R., BOL, J. F., MARCADO-BLANCO, J., & LINTHORST, H. J.M. (2000). Overproduction of salicylic acid in plants by bacterial transgenes enhances pathogen resistance. *Nature Biotechnology*, 18, 779–783.

XAVIER, J. B.; PICIOREANU, C.; ALMEIDA, J. S.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes. **Boletim de Biotecnologia**. n. 76, p. 2-13, 2003.

WARHURST. A. M.; FOWLER, G. D.; MCCONNACHIE, G. L.; POLLARD, J. T. Pore structure and adsorption characteristics of steam pyrolysis carbons from *Moringa oleifera*. *Carbon*, v. 35, p. 1039–1045, 1997.