REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES DE ÁGUAS RESIDUAIS POR ADSORÇÃO: UM REVIEW

Cesar Vinicius Toniciolli Rigueto[1], Ingridy Alessandretti[2], Aline Dettmer[1,2]

[1] Universidade de Passo Fundo (UPF), Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária (FAMV), Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA)
cesartoniciolli@gmail.com
[2] Universidade de Passo Fundo (UPF), Faculdade de Engenharia e Arquitetura (FEAR), Curso de Engenharia Química

Esse trabalho objetivou realizar uma revisão bibliométrica e bibliográfica acerca do uso da técnica de adsorção para remoção de contaminantes emergentes de águas residuais, destacando os principais materiais adsorventes, parâmetros do processo e resultados promissores reportados em estudos recentes. A análise bibliométrica mostrou que o interesse pelo tema remoção do diclofenaco de águas residuais é crescente, e a China é o país que mais publica trabalhos sobre essa temática. Os contaminantes emergentes mais reportados em estudos de adsorção foram: Cafeína, Diclofenaco, Carbamazepina, Ciprofloxacina, Acetaminofeno / Paracetamol, Amoxicilina, Tetraciclina e Atenolol. De forma geral, o uso de carvões ativados de fontes comerciais ou residuais proporcionaram boas capacidades de adsorção e/ou remoção na maioria dos fármacos estudados.

Palavras-chave: Fármacos; Material adsorvente; Capacidade de adsorção.

INTRODUÇÃO

Os contaminantes emergentes (CE) podem ser classificados como fármacos e produtos de higiene pessoal (PPCP's), pesticidas, corantes, plastificantes, entres outros (Rigueto et al., 2021b). Os PPCP's vêm ganhando destaque devido a detecção destes em águas superficiais, residuais e de consumo, no qual a presença desses tem causado uma preocupação, devido a seus danos à saúde humana e ao ecossistema (Nguyen et al., 2020).

A presença dos CE em recursos hídricos pode ocorrer por meio de processos industriais, hospitais, estações de tratamento de efluentes, excreção pela urina e fezes de humanos e animais e pelo descarte incorreto em pias de banheiro ou como resíduos sólidos (Sousa et al., 2018). Os poluentes emergentes são encontrados nas águas em concentrações de ng L^{-1} e μg L^{-1} (Quesada et al., 2019), como nos estudos de Rivera-Jaimes et al. (2018), que detectou concentrações em média de 430, 313, 231 ng L^{-1} para o acetaminofeno, diclofenaco e ibuprofeno, respectivamente, na cidade de Cuernavaca no México em águas superficiais.

Os efeitos dos CE nos seres vivos ainda não são bem compreendidos, contudo diversas pesquisas vêm sendo realizadas, devido esses compostos apresentarem persistência e bioacumulação no meio ambiente (Streit et al., 2021). Os estudos de Fatima et al. (2020), avaliaram o efeito do paracetamol na cianobactéria *Nostoc muscorum*, o qual mostrou potencial tóxico, causando estresse oxidativo e diminuição do crescimento. Os efeitos do diclofenaco e da carbamazepina em um mosquito *Chironomus riparius* foram avaliados pelo estudo de Nieto et al. (2017), o qual verificaram uma diminuição do crescimento e reprodução dps mesmos.

Além do uso de águas superficiais, as águas residuais para irrigação de culturas já é uma realidade, dessa forma, Santiago et al. (2016) estudaram a absorção de produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal por culturas vegetais (acelga, ervilha, nabo coentro, alface, manjericão e couve), verificando que todas as culturas vegetais avaliadas absorveram os três compostos testados (atenolol, ofloxacina e diclofenaco), com destaque para ervilha e o nabo, que foram as safras que apresentaram os maiores níveis médios dos três PPCP's.

Uma das técnicas que pode ser utilizada para remover os CE é a adsorção, que consiste na tranferência de massa de uma fase líquida a qual contém os contaminates (adsorbato) para uma fase sólida (adsorvente). A adsorção destaca-se por pelo baixo custo, alta eficiência, e fácil operação, possibilitando a recuperação e reúso do material ao fim do processo de tratamento. Os principais adsorventes utilizados são provenientes de materiais carbonáceos, sílicas e zeólitas, no entanto, resultados promissores tem sido reportados em estudos empregandos materiais de fontes residuais (Dotto e McKay, 2020).

Nesse contexto, esse trabalho teve por objetivo realizar uma revisão bibliográfica sobre o uso da

técnica de adsorção para remoção de contaminantes emergentes de águas residuais, destacando os resultados mais promissores reportados em estudos recentes, além de apresentar correlações bibliométricas acerca do tema em estudo.

MATERIAL E MÉTODOS

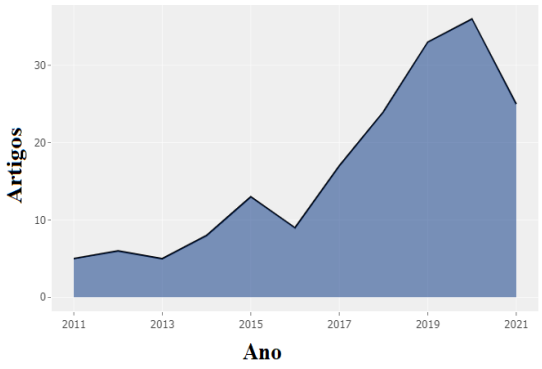
O levantamento dos artigos foi realizado por meio da busca de termos específicos na base de dados Scopus. Foram inseridos os termos "ADSORPTION" AND "EMERGING CONTAMINANTS" AND "WASTEWATER", que estavam presentes nos títulos, resumos e/ou palavras-chave dos trabalhos, totalizando 247 artigos. Os resultados obtidos na busca preliminar na base de dados Scopus foram explorados por meio da ferramenta “Bibliometrix” do software RStudio® versão 1.4.1106, em que período de busca foi limitado de 2010 a 2021, apenas com artigos experimentais (reviews, trabalhos de conferência e livros e capítulos foram excluídos da análise), totalizando 181 artigos. A partir dessas publicações, foi possível sistematizar o estado da pesquisa, e produzir discussões e correlações sobre a adsorção de contaminantes emergentes de águas residuais.

ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA

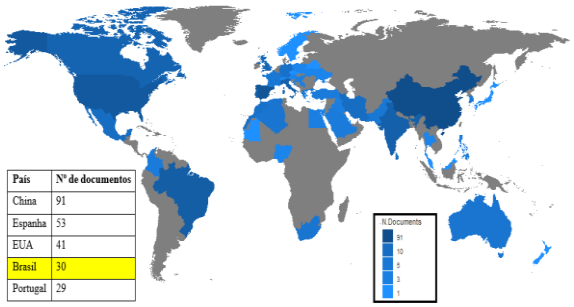
Pela análise bibliométrica, observa-se que o interesse pelo tema remoção de contaminantes emergentes é crescente, com taxa de crescimento anual de 17,46%. Além disso, nota-se que um crescimento acentuado de publicações ocorreu no ano de 2016, com maior pico atingido em 2020 (Figura 2a). O país que mais publica artigos voltados para temática de estudo é a China, seguida da Espanha, EUA, Brasil e Portugal (Figura 2b). No entanto, na Figura 2c, verifica-se que grande parte dos autores são afiliados da Universidade do Aveiro (Portugal), seguido pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Brasil) e Universidade de Tsinghua (China), sugerindo parcerias entre essas instituições ou países.

Na nuvem de palavras gerada com as 50 palavras mais citadas nas palavras-chave dos artigos analisados (Figura 2d), fica evidente que os principais contaminantes emergentes que tiveram sua remoção objetivada pela técnica de adsorção, foram: carbamazepina, ciprofloxacina, diclofenaco, paracetamol/ acetaminofeno, amoxicilina, cafeína, tetraciclina e atelonol, portanto, os tópicos dessa revisão foram definidos levando em consideração a adsorção de cada um desses contaminantes emergentes destacado na nuvem de palavras, gerada a partir da análise bibliométrica.

a)

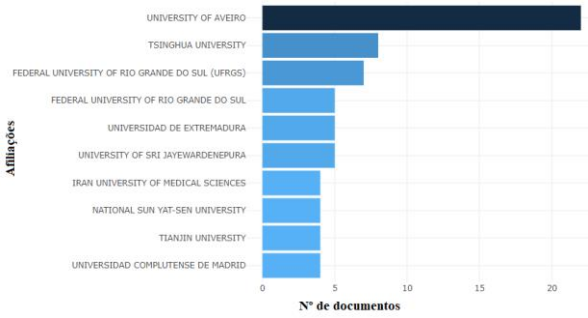


b)



País	Nº de documentos
China	91
Espanha	53
EUA	41
Brasil	30
Portugal	29

c)



d)



Figura 2. a) Produção científica global anual de artigos relacionados a adsorção de contaminantes emergentes, b) Produção científica de artigos por país, c) Principais afiliações dos autores dos artigos analisados, d) Nuvem de palavras com as 50 palavras mais citadas nas palavras-chave dos artigos analisados

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir são apresentados os tópicos da revisão, definidos conforme a nuvem de palavras palvras da Figura 2d.

Como exemplificado na Figura 3, os contaminantes emergentes de diversas origens podem estar presentes não apenas em águas residuais, mas também contaminar águas superficiais.

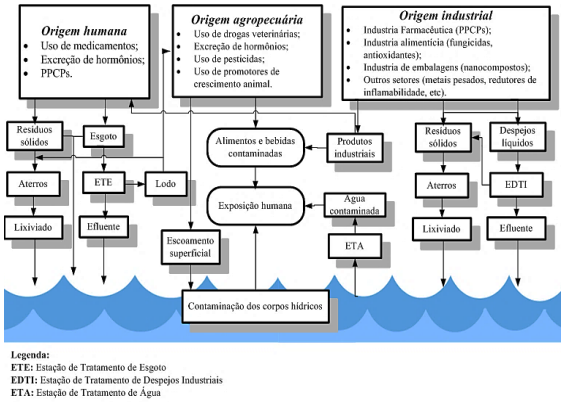


Figura 3. Contaminação e exposição humana aos contaminantes emergentes

Cafeína

A cafeína (CFN) é um alcalóide pertencente à família das metilxantinas, e presente naturalmente em cafés, chás, chocolates e refrigerantes, e tem efeito estimulante no sistema nervoso central, que causa uma redução temporária da sonolência (Mersal, 2012; Buerge et al., 2003).

No entanto, cerca de 5% da cafeína ingerida é excretada na urina e, e pode atingir os sistemas hídricos por meio das estações de tratamento esgoto, descarte de alimentos, bebidas e medicamentos. Atualmente, a cafeína tem sido detectada em águas superficiais, em que a maioria dos estudos reportam concentrações na faixa de ng - µg L^{-1} (Rigueto et al., 2020).

Com relação aos efeitos que a constante exposição da cafeína aos organismos vivos, estudo utilizando peixes como modelo experimentais, mostraram que a cafeína pode interferir nos mecanismos de biotransformação, diminuir a atividade locomotora em doses mais altas e atuar como estimulante em doses mais baixas (Santos-Silva et al., 2018; Ladu et al., 2015).

Portanto, a remoção da CFN de sistemas aquáticos tem se tornado foco para pesquisadores e agências governamentais em todo mundo. A Tabela 1 apresenta estudos recentes que utilizaram a técnica de adsorção para remoção de cafeína.

Na maioria dos estudos abordando remoção de cafeína por adsorção (Tabela 1), soluções com meio ácido-neutro foram usadas para garantir que o pH seja menor que a alta constante de dissociação da cafeína (pKa=10,4).

Tabela 1. Estudos de remoção de cafeína por adsorção.

Adsorvente	Cap. Ads. (mg g^{-1})	Rem. (%)	Principais parâmetros		Ref.
			Tipo de solução	pH	
Carvão ativado	271,00[a]	-	ST	3	Sotelo et al. (2012)
Saponitas modificadas	88,00[a]	-	ST	6	Marçal et al. (2015)
Grafeno	-	85	ER	7,5	Yang et al. (2017)
Carvão ativado de folhas vegetais	272,30[a]	-	ST	6,2	Cunha et al. (2018)
Biochar	0,396[b]	-	ER	7,9	Yanala e Pagilla (2020)

[a] Capacidade máxima de adsorção em monocamada estimada pelo modelo de Langmuir, [b] Capacidade calculada a partir do modelo de Thomas de segunda ordem, Cap. Ads. = Capacidade de adsorção, Rem.= Remoção, ST= Sintética, ER= Efluente real.

A adsorção de cafeína é mais acentuada na faixa de pH de 5–8. Em um pH mais básico, os íons hidroxila, que estão presentes em concentrações mais altas, tendem a competir com a cafeína pela sorção em locais ácidos (Rigueto et al., 2020).

Além disso, nota-se que a maioria dos materiais utilizados para remoção de cafeína foram carbonáceos (grafeno, carvões comericais ou obtidos de fontes residuais e biochar).

Diclofenaco

O diclofenaco (DCF), comumente disponível nas formas de sais de sódio ou potássio, ambos classificados como antiinflamatórios não esteroidais (AINEs), usados como analgésicos para aplicação em humanos ou animais, para tratamento de inflamação e dores (Van Tran et al., 2020; Álvarez et al., 2015).

Este fármaco pode estar presente em águas superficiais e de consumo, uma vez que é liberado na urina, juntamente com seus metabolismos ou através do descarte indevido em pias de banheiro e efluentes

dos setores farmaceutico e hospitalar (Sousa et al., 2018).

No Brasil, por exemplo, a presença de DCF foi detectada em águas superificias do rio Jundiaí em São Paulo-SP, com 364 ng L^{-1}, represa Billings em São Paulo-SP, com concentrações médias de 8,1 - 394,5 ng L^{-1}, nas águas dos ribeirões Pinheiros (96 ng L^{-1}) e Anhumas (115 ng L^{-1}) em Campinas-SP, e no rio Iguaçu (285 ng L^{-1}) em Curitiba-PR (Kramer et al., 2015; Montagner e Jardim, 2011; Almeida e Weber, 2005).

A Tabela 2 apresenta estudos recentes que utilizaram a técnica de adsorção para remoção de diclofenaco.

Tabela 2. Estudos de remoção de diclofenaco por adsorção.

Adsorvente	Cap. Ads. (mg g^{-1})*	Rem. (%)	Principais parâmetros		Ref.
			Tipo de solução	pH	
Carvão ativado	333,00	-	ST	-	Coimbra et al. (2016)
	88,00	-	ER	7,8	
Rolha granulada	-	100	ST	6	Mallek et al. (2018)
Pó de *Ziziphus mauritian* L.	-	88	ST	4	Qureshi et al. (2019)
Esferas de gelatina	36,65	-	ST	8,1	Rigueto et al. (2021a)

* Capacidade máxima de adsorção em monocamada estimada pelo modelo de Langmuir, Cap. Ads. = Capacidade de adsorção, Rem.= Remoção, ST= Sintética, ER= Efluente real.

Em relação ao efeito do pH na adsorção do diclofenaco, nota-se que foi utilizada uma ampla faixa de pH (Tabela 2), abrangendo as zonas ácida e básica de acordo com cada estudo. A carga do diclofenaco é controlada pelo valor da constante de dissociação (pKa=4,15). Assim, em pH<pKa, as moléculas de DCF são carregadas positivamente, enquanto em pH> pKa, essas moléculas são carregadas negativamente. Vale ressaltar que o ponto de carga zero (pH_{PZC}) de cada material adsorvente desenvolvido também é um parâmetro que definirá a melhor faixa de pH a ser utilizada, bem como os mecanismos que irão reger a adsorção, uma vez que, a superfície do o adsorvente é carregado positivamente quando pH<pHpzc e carregado negativamente quando pH>pHpzc (De Rossi et al., 2021).

Na Tabela 2, ainda nota-se que tanto o carvão ativado, quanto materiais residuais como rolha granulada e pó de folhas de *Ziziphus mauritian L*. Carbonizadas, fornecendo boas capacidades de adsorção e remoções, resctivamente, amplicando a possibilidade de aplicações de materiais de fontes alternativas.

Carbamazepina

A carbamazepina (CBZ) é um anticonvulsivo comumente prescrito e altamente recalcitrante à degradação biológica, sendo um fármaco usado como um indicador de influências antropogênicas em ambientes aquáticos. Foi relatado que a CBZ causa defeitos congênitos, retardo e deformidade física em espécies de peixes em concentrações na faixa de mg L^{-1}, no entanto, em concentrações encontradas em afluentes (na faixa de ng L^{-1}), nenhum efeito fisiológico foi observado (Kent e Tay, 2019).

A Tabela 3 apresenta estudos recentes que utilizaram a técnica de adsorção para remoção de carbamazepina.

Tabela 3. Estudos de remoção de carbamazepina por adsorção.

Adsorvente	Cap. Ads. (mg g^{-1})	Rem. (%)	Principais parâmetros		Ref.
			Tipo de solução	pH	
Carvão a partir de polpa de papel	93,00	-	ST	-	Oliveira et al. (2018)
	80,00	-	ER	7,3	
Rolha granulada	-	50	ST	6	Mallek et al. (2018)
Reator de lodo granular aeróbio	0,044	-	ST	-	Qureshi et al. (2019)
Carvão ativado granular de lodo	24,00	-	ST	-	Jaria et al. (2019)
	10,00	-	ER	7,7	

* Capacidade máxima de adsorção em monocamada estimada pelo modelo de Langmuir, Cap. Ads. = Capacidade de adsorção, Rem.= Remoção, ST= Sintética, ER= Efluente real.

A adsorção de carbamazepina por carbonáceos como grafeno, é mediada por interações π-π, interações eletrostáticas e efeitos hidrofóbicos, dependendo da proximidade das moléculas de ligação. Além disso, seu valor de pKa=13,9 tem influencia no processo, pois em valores de pH<pKa, a carbazepina estará presente na forma protonada, facilitando sua captação pelos grupamentos negativos do material (Bhattacharya et al., 2020).

Observa-se ainda que nos ensaios com efluentes reais, as capacidades de adsorção foram inferiores, se comparadas com as soluções sintéticas (monocomponente). Essa redução ocorre, uma vez

que, em sistemas multicomponentes quanto mais semelhantes forem a estrutura molecular e as propriedades físico-químicas dos outros adsorbatos competidores presentes no meio aquoso, maior será a competição (Lerman et al., 2013).

Ciprofloxacina

A ciprofloxacina (CIP) é um antibiótico fluoroquinolona mais prescrito do mundo, usado para tratar infecções articulares, ósseas, urinária, de pele e respiratórias (Antonelli et al., 2020). A CIP e seus metabólitos são excretados por meio da urina e fezes ao meio ambiente, e assim é possível serem detectados em concentrações de ng em águas subterrâneas e residuais (Ahsiq et al., 2019; Al-Omar, 2005).

Este medicamento mesmo em concentrações infímas, persiste no meio ambiente, o que pode causar resistência bacteriana, reduzindo a eficácia do fármaco (Zhang et al., 2015). Outro ponto negativo, é inibição do crescimento de lodo ativado em estações de tratamento de efluentes, o que reduz a eficiência da etapa de biodegradação (Cao et al., 2017).

A Tabela 4, apresenta estudos recentes, utilizando a adsorção para remoção da ciprofloxacina, com destaque para materias a partir de fontes resíduais como a partir de Jerivá e resíduos sólidos urbanos.

Tabela 4. Estudos de remoção de ciprofloxacina por adsorção.

Adsorvente	Cap. Ads. (mg g^{-1})*	Rem. (%)	Principais parâmetros		Ref.
			Tipo de solução	pH	
Alumina	-	53	ST	7,5	Duan et al. (2018)
Biochar de resíduos sólidos urbanos	167,36[b]	-	ST	5	Ashiq et al. 2019
Carvão ativado a partir de Jerivá	317,70[a]	-	ST	7	Carvalho et al. 2019
Polieletrólito de alumina	-	75	ER	6	Dao et al. (2020)
	-	98	ST		

[a] Capacidade máxima de adsorção em monocamada estimada pelo modelo de Langmuir, [b] Capacidade calculada a partir do modelo de Hills, Cap. Ads. = Capacidade de adsorção, Rem.= Remoção, ST= Sintética, ER= Efluente real.

A adsorção de CIP tem é influenciada por meio da variação pH, pois apresenta dois pontos isoelétricos (pKa_1= 6,1 e pKa_2=8,7), sendo que em pH<5,56 o composto é catiônico (grupo amino protonado) e em pH>8.77, a forma é aniônica (grupo de ácido carboxílico desprotonado), assim o pH influência na interação eletrostática com a superfície do adsorvente, pois em um meio com densidade positiva e superfície positiva, há repulsão eletrostática, o que desfavorece a adsorção (Antonelli et al., 2020; Sun et al., 2020).

Paracetamol / Acetaminofeno

O acetaminofeno também conhecido como paracetamol (PRC), é um dos antipiréticos e analgésicos mais comuns do mundo, usado para aliviar dores de várias doenças, como dor de cabeça e febre (Rodriguez-Narvaez et al., 2017). Na literatura relata-se que cerca de 58-68% do PCR é excretada pela urina e assim este é encontrado em águas subterrâneas, superficiais, potável, residuais municipais e principalmente em estações de tratamento de águas residuais (Gogoi et al., 2018; Żur et al., 2018). O PRC possui potencial bioacumulativo nos organismo aquáticos, sendo que sua degradação forma compostos carcinogênicos e tóxicos (4-aminofenol), que pode causar mutação as céculas humanas (Żur et al., 2018; Pi e al., 2017).

A Tabela 5, mostra alguns estudos recentes, utilizando a adsorção para remoção do paracetamol.

Tabela 5. Estudos de remoção de paracetamol por adsorção.

Adsorvente	Cap. Ads. (mg g^{-1})	Rem. (%)	Principais parâmetros		Ref.
			Tipo de solução	pH	
Lodo de fábrica de celulose pirolisado	16,79[a]	-	ER		Coimbra et al. (2019)
Carvão ativado a partir de cascas de castanha	411,00[c]	-	ST	7	Lima et al. (2019)
Carvão ativado comercial	203,00[b]	-	ER	7	Nguyen et al. (2020)
Carvão ativado de lodo de bebida	145,40[a]	-	ST	8	Streit et al. (2021)

[a] Capacidade máxima de adsorção em monocamada estimada pelo modelo de Sips, [b] Capacidade máxima de adsorção em monocamada estimada pelo modelo de Langmuir, [c] Capacidade calculada a partir do modelo de Liu, Cap. Ads. = Capacidade de adsorção, Rem.= Remoção, ST= Sintética, ER= Efluente real.

O acetaminofeno é um ácido fraco (pKa= 9,38), sendo que em pH<pKa sua forma predominante é a

protonada e ao contrário em pH>pKa sua forma é a desprotonada (Quesada et al., 2019). Deste modo, estudos como os de Nguyen et al. (2020) e Quesada et al. (2019), mostram que em uma faixa de pH 2-10, não houve diferença significativa na capacidade de adsorção, o que mostra que as interações eletrostáticas entre o fármaco e materiais estudados não descrevem o principal mecanismo de adsorção.

Amoxicilina

A amoxicilina (AMX) é um antibiótico beta-lactâmico, da classe das penicilinas, utilizado em animais e humanos no combate de infecções causadas por bactérias (Samarghandi et al., 2019). Este composto é encontrado em água superficiais, residuais domésticas e industriais, devido a 80% da AMX ser excreta pela urina após 2 h de consumo (Demirezen et al., 2019). Os produtos de degradação da AMX, podem ser ainda mais tóxicos, e assim gerar resistência bacteriana, que reduz a eficácia do medicamento e assim um aumento na dose de consumo (Gozlan et al., 2013; Asku e Tunç, 2005).

A Tabela 6, apresenta estudos recentes, utilizando a adsorção para remoção da amoxicilina, com destaque para os mais que utilizam biossama em seu desenvolvimento, como caroço de oliva e azeitona.

Tabela 6. Estudos de remoção de amoxicilina por adsorção

Adsorvente	Cap. Ads. (mg g^{-1})*	Rem. (%)	Principais parâmetros		Ref.
			Tipo de solução	pH	
Composto magnético com caroço de oliva	238,1	-	ST	6	Jafari et al. (2018)
	-	97,9	ER		
Nanofibra de carbono com óxido de zinco	156	-	ST	7,5	Chaba e Nomngongo (2019)
	-	100	ER		
Saccharomyces cerevisiae	5	-	ST	5	Samarghandi et al. (2019)
Carvão ativado a partir de biomassa de azeitona	-	94,4	ST	7	Rodrigues et al. (2020)

* Capacidade máxima de adsorção em monocamada estimada pelo modelo de Langmuir, Cap. Ads. = Capacidade de adsorção, Rem.= Remoção, ST= Sintética, ER= Efluente real.

O pH da solução de AMX afeta na ionização dos contaminantes e na carga superficial do adsorvente, e assim na adsorção e em seus mecanismos, sendo o predominante por atração eletrostática. A AMX possui três diferentes pontos isolétricos (pKa_1=2,68, pKa_2=7,49 e pKa_3=9,63), sendo que cada um refere-se a um grupo funcional que são os carboxílicos, aminos e hidroxílicos fenólicos, respectivamente (Homsirikamol et al. , 2016). Assim em pH<pKa_1 ocorre a protonação do grupo amino (forma catiônica) e ao inverso em pH>pKa_3 obtem-sê a desprotonação do grupo hidroxila fenólica no qual a molécula é duplamente carregada na forma negativa. Entre as faixas de pKa_1 e pKa_2, há a predomiância da forma zwitteriônica, com desprotonação do grupo carboxílico e por fim entre o pKa_2 e pKa_3 observa-se a forma desprotonada de grupos carboxílicos e amina (Pezoti et al., 2016).

Tetraciclina

A tetracilina (TC) é uma classe de antibiótico, utilizado em humanos e animais no tratamento de doenças não infecciosas, como artrite reumatóide e câncer (Costa et al., 2020). A TC é pouco adsorvido por humanos e animais, sendo que cerca de 80-90% de seu composto original é excretado, e tem sido detectado em solo, esterco e nas águas de todo o mundo (Pan e Chu, 2017). Além disso, este fármaco pode provocar a proliferação de bactérias resistentes, que pode afetar o ecossitema e saúde humana (Aljeborre e Alshirifi, 2018).

Na Tabela 7, encontra-se estudos de adsorção para remoção de tetracilina.

Tabela 7. Estudos de remoção de tetraciclina por adsorção.

Adsorvente	Cap. Ads. (mg g^{-1})*	Rem. (%)	Principais parâmetros		Ref.
			Tipo de solução	pH	
Cinza de palma ativada	244,63	-	ST	4	Khanday e Hameed (2018)
Biochar de esterco de vaca	26,73	-	ST	6	Zhang et al. (2019)
Carvão ativado	-	92,7	ST	4	Costa et al. (2020)
	-	99,4	ER		
Argila/ Hidroxiapatita	32,17	-	ER	-	Martínez-Olivas et al. (2020)
	61,46	-	ST	-	

* Capacidade máxima de adsorção em monocamada estimada pelo modelo de Langmuir, Cap. Ads. = Capacidade de adsorção, Rem.= Remoção, ST= Sintética, ER= Efluente real.

Na Tabela 7, destaca-se o carvão ativado e as cinzas de palma proporcionaram as maiores capacidades de adsorção de TC, além disso, nota-se a possibilidade de utilizar dois materias em conjunto, como a hidroxiapatita com a argila.

O pH influência na adsorção da TC, por possuir três pontos isoelétricos, ou seja, valores de pKa de 3,3; 7,7 e 9,7. Assim, em pH<3,3 a forma predomiante é catiônica (TCH_3^+), entre a faixa de pH 3,3-7,7 é a forma zwitterion ($TCH_2^{\pm}$) e em pH>7,7 adquire forma aniônica (TCH^- e TC^{2-}) (Zhang et al., 2019). Portanto, a adsorção da TC depende do pH do meio e carga da superfície do material. No estudo de Khanday e Hameed (2018), utilizou pH 4 em razão do adsorvente possuir carga superficial negativa, logo nesta faixa a quantidade de grupos protonados era maior, o que favorece uma atração eletrostática TC-adsorvente.

Atenolol

O atenolol (ATN) é pertence ao grupo dos β-bloqueadores mais prescritos, utilizado para tratar doenças cardiovasculares, angina, hipertenção, reduzir a chance de ataques cardíacos e controlar as formas de arritmias (Dehdashti et al. 2019).

O ATN não é totalmente metabolizado pelo corpo humano e assim cerca de 90% é excretado de forma inalterada pela urina (Haro et al., 2017). Esse composto tem sido detectado em águas resíduais, em razão da ineficácia na remoção deste poluente em estações de tratamentos de água municipais e hospitalares, sendo que sua presença é encontrada em níveis que variam de 2,3 e 1,7 μg L^{-1} em afluente e efluente, respectivamente, superior ao nível permitido (10 ng L^{-1}) (Dehdashti et al. 2019; Hu et al., 2015).

Os efeitos do ATN foram testados em organismos aquáticos, no qual apresentaram potencial tóxico, devido a alteração do ritmo cardíaco e diminuição da mobilidade de espermatozóides (Cleuvers, 2005).

Na Tabela 8, encontra-se estudos, que utilizam a adsorção como método para a remoção de atenolol.

O ATN possui influência do pH, sendo que o pKa do fármaco é de 9,6, a partir disto, relata-se que em pH<pKa o ATN adquire forma catiônica, com densidade positiva (H^+) e ao inverso, ou seja, em pH>pKa, o composto adquire forma aniônica devido a protonação dos grupos aminos, o que resulta em uma aumento da prensença de OH^- (Marques et al., 2018).

Similar ao reportado na adsorção de outros fármacos, na Tabela 8 nota-se que o carvão ativado de fonte residual proporcinou alta capacidade de adsorção de ATN, além disso, hidrogeis e metais organico prorosso favoreceram remoções superior e igual a 90%, respectivamente.

Tabela 8. Estudos de remoção de atenolol por adsorção.

Adsorvente	Cap. Ads. (mg g^{-1})*	Rem. (%)	Principais parâmetros		Ref.
			Tipo de solução	pH	
Carvão ativado de galhos de macieiras	555,60	-	ST	-	Marques et al (2018)
Hidrogel acrilamida e ácido maleico	-	94,2	ST	6	Mhammed e Faiq, (2019)
Nanotubos de carbono	61,76	-	ST	6	Dehdashti et al. (2019)
Metais orgânicos porosos	-	90,0	ER	-	Rojas et al. (2021)

*Capacidade máxima de adsorção em monocamada estimada pelo modelo de Langmuir, Cap. Ads. = Capacidade de adsorção, Rem.= Remoção, ST= Sintética, ER= Efluente real.

CONCLUSÃO

A revisão bibliográfica apresentada, abordou os principais contaminantes emergentes presentes em água residuais, e sua remoção por meio da técnica de adsorção. Os poluentes emergentes relatados foram a cafeína, diclofenaco, carbamazepina, ciprofloxacina, paracetamol/acetaminofeno, amoxicilina, tetraciclina e atenolol.

De modo geral, observou-se que o uso de carvões comerciais ou obtidos a partir fontes residuais apresentaram altas capacidade de adsorção e/ou remoção desses fármacos de meio aquoso.

O avanço de tecnologias sustentáveis para a remoção de contaminantes emergentes da água impacta positivamente vários dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), portanto, é necessária a continuidade de estudos que acerca dessa temática, que engloba aspectos ambientais e de saúde pública.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPERGS pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

ALJEBOREE, A. M., ALSHIRIFI, A. N. Adsorption of Pharmaceuticals as emerging contaminants from aqueous solutions on to friendly surfaces such as activated carbon: A review. **Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**, v. 10, n. 9, p. 2252-2257, 2018.

ALMEIDA, G.A.; WEBER, R.R. Fármacos na represa Billings. **Revista Saúde e Ambiente**, v. 6, n. 2, p.7 13, 2005.

AL-OMAR, M.A. Ciprofloxacin: physical profile. **Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology**, v. 31, p. 163-178, 2005.

ÁLVAREZ, S.; RIBEIRO, R. S.; GOMES, H. T. et al. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 229-238, 2015.

ANTONELLI, R.; MALPASS, G. R. P.; SILVA, M. G. C. et al. Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 104553, 2020.

ASHIQ, A.; ADASSOORIYA, N. M.; SARKAR, B. et al. Municipal solid waste biochar-bentonite composite for the removal of antibiotic ciprofloxacin from aqueous media. **Journal of Environmental Management**, v. 236, p. 428-435, 2019.

ASKU, Z.; TUNÇ, Ö. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 2, p. 831-847, 2005.

BHATTACHARYA, S.; BANERJEE, P.; DAS, P. et al. Removal of aqueous carbamazepine using graphene oxide nanoplatelets: process modelling and optimization. **Sustainable Environment Research**, v. 20, p. 17, 2020.

BUERGE, I. J.; POIGER, T.; MÜLLER, M. D. et al. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 4, p. 691-700, 2003.

CAO, E.; DUAN, W.; WANG, A. et al. Oriented growth of poly(m-phenylenediamine) on *Calotropis gigantea* fiber for rapid adsorption of ciprofloxacin. **Chemosphere**, v. 171, p. 223-230, 2017.

CARVALHO, C. O.; RODRIGUES, D. L. C., LIMA, É. C. et al. Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies on the adsorption of ciprofloxacin by activated carbon produced from Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 4690-4702, 2019.

CHABA, J.M.; NOMNGONGO, P.N. Effective adsorptive removal of amoxicillin from aqueous solutions and wastewater samples using zinc oxide coated carbon nanofiber composite. **Emerging Contaminants**, v. 5, p. 143-149, 2019.

CLEUVERS, M. Initial risk assessment for three β-blockers found in the aquatic environment. **Chemosphere**, v. 59, p. 199-205, 2005.

COIMBRA, R. N.; CALISTO, V.; FERREIRA, C. I. A. et al. Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by adsorption onto pyrolyzed pulp mill sludge. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, p. 3611-3620, 2019.

COIMBRA, R. N.; ESCAPA, C.; PANIAGUA, S. et al. Adsorptive removal of diclofenac from ultrapure and wastewater: a comparative assessment on the performance of a polymeric resin and activated carbons. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 27914-27923, 2016.

COSTA, L. R. C., RIBEIRO, L. M.; HIDALGO, G. E. N. et al. Determination of optimal operating parameters for tetracycline removal by adsorption from synthetic and real aqueous solutions. **Journal of Environmental Science and Health, Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 55, n. 14, p. 1615-1623, 2020.

CUNHA, M. R.; LIMA, E. C.; CIMIRRO, N. F. M. G. et al. Conversion of *Eragrostis plana* Nees leaves to activated carbon by microwave-assisted pyrolysis for the removal of organic emerging contaminants from aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 23315-23325, 2018.

DAO, T. H.; NGUYEN, N. T.; NGUYEN, M. N. et al. Adsorption behavior of polyelectrolyte onto alumina and application in ciprofloxacin removal. **Polymers**, v. 12, n. 7, p. 1551, 2020.

DE ROSSI, A.; RIGUETO, C. V. T.; DETTMER, A. et al. Synthesis, characterization, and application of *Saccharomyces cerevisiae*/alginate composites beads for adsorption of heavy metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 104009, 2020.

DEHDASHTI, B.; AMIN, M. M.; GHOLIZADEH, A. et al. Atenolol adsorption onto multi-walled carbon nanotubes modified by NaOCl and ultrasonic treatment; kinetic, isotherm, thermodynamic, and artificial neural network modeling. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 17, p. 281-293, 2019.

DEMIREZEN, D. A.; YILDIZ, Y. Ş.; YILMAZ, D. D. Amoxicillin degradation using green synthesized iron oxide nanoparticles: Kinetics and mechanism analysis. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 11, p. 100219, 2019.

DOTTO, G. L.; MCKAY, G. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 103988, 2020.

DUAN, W.; WANG, N.; XIAO, W. et al. Ciprofloxacin adsorption onto different micro-structured tourmaline, halloysite and biotite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 269, p. 874-881, 2018.

FATIMA, S.; ASIF, N.; AHMAD, R. et al. Toxicity of NSAID drug (paracetamol) to nontarget organism-*Nostoc muscorum*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 35208-35216, 2020.

GOGOI, A.; MAZUMDER, P.; TYAGI, V. K. et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, p. 169-180, 2018.

GOZLAN, I.; ROTSTEIN, A.; AVISAR, D. Amoxicillin-degradation products formed under controlled environmental conditions: Identification and determination in the aquatic environment. **Chemosphere**, v. 91, n. 7, p. 985-992, 2013.

HARO, N. K.; VECCHIO, P. D.; MARCILIO, N. R. et al. Removal of atenolol by adsorption – Study of kinetics and equilibrium. **Journal of Cleaner Production**, v. 154, p. 214-219, 2017.

HOMSIRIKAMOL, C.; SUNSANDEE, N.; PANCHAROEN, U. et al. Synergistic extraction of amoxicillin from aqueous solution by using binary mixtures of Aliquat 336, D2EHPA and TBP. **Separation and Purification Technology,** v. 162, p. 30-36, 2016.

HU, Y.; FITZGERALD, N. M.; LV, G. et al. Adsorption of atenolol on kaolinite. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 897870, 2015.

JAFARI, K.; HEIDARI, M.; RAHMANIAN, O. Wastewater treatment for Amoxicillin removal using magnetic adsorbent synthesized by ultrasound process. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 45, p. 248-256, 2018.

JARIA, G.; SILVA, C. P.; OLIVEIRA, J.A.B.P. et al. Production of highly efficient activated carbons from industrial wastes for the removal of pharmaceuticals from water-A full factorial design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 370, p. 212-218, 2019.

KENT, J.; TAY, J. Treatment of 17α-ethinylestradiol, 4-nonylphenol, and carbamazepine in wastewater using an aerobic granular sludge sequencing batch reactor. **Science of the Total Environment**, v. 652, p. 1270-1278, 2019.

KHANDAY, W. A.; HAMEED, B. H. Zeolite-hydroxyapatite-activated oil palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption. **Fuel**, v. 215, p. 499-505, 2018.

KRAMER, R. D.; MIZUKAWA, A.; IDE, A. H. et al. Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 3, p. 657-667, 2015.

LADU, F.; MWAFFO, V.; LI, J. et al. Acute caffeine administration affects zebrafish response to a robotic stimulus. **Behavioural Brain Research**, v. 289, p. 48-54, 2015.

LERMAN, I.; CHEN, Y.; XING, B. et al. Adsorption of carbamazepine by carbon nanotubes: Effects of DOM introduction and competition with phenanthrene and bisphenol A. **Environmental Pollution**, v. 182, p. 169-176, 2013.

LIMA, D. R.; BANDEGHARAEI, A. H.; THUE, P. S. et al. Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 583, p. 123966, 2019.

MALLEK, M.; CHTOUROU, M.; PORTILLO, M. et al. Granulated cork as biosorbent for the removal of phenol derivatives and emerging contaminants. **Journal of Environmental Management**, v. 223, p. 576-585, 2018.

MARÇAL, L.; FARIA, E. H.; NASSAR, E. J. et al. Organically modified saponites: SAXS study of swelling and application in caffeine removal. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 20, p. 10853-10862, 2015.

MARQUES, S. C. R.; MESTRE, A. S.; MACHUQUEIRO, M. et al. Apple tree branches derived activated carbons for the removal of β-blocker atenolol. **Chemical Engineering Journal**, v. 345, p. 669-678, 2018.

MARTÍNEZ-OLIVAS, A.; TORRES-PÉREZ, J.; BALDERAS-HERNÁNDEZ, P. et al. Oxytetracycline sorption onto synthetized materials from hydroxyapatite and aluminosilicates. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 231, p. 264, 2020.

MERSAL, G. A. M. Experimental and computational studies on the electrochemical oxidation of caffeine at pseudo carbon paste electrode and its voltammetric determination in different real samples. **Food Analytical Methods**, v. 5, p. 520-529, 2012.

MHAMMED, A. A. A.; FAIQ, K. F. Adsorption of atenolol drug from aqueous solution by poly (AAM_MA) hydrogel and used in drug delivery system: Study kinetic and thermodynamic. **Research Journal of Pharmacy and Technology,** v. 12, n. 10, p. 4678-4682, 2019.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1452-1462, 2011.

NGUYEN, D. T.; TRAN, H. N.; JUANG, R. S. et al. Adsorption process and mechanism of acetaminophen onto commercial activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104408, 2020.

NIETO, E.; CORADA-FERNÁNDEZ, C.; HAMPEL, M. et al. Effects of exposure to pharmaceuticals (diclofenac and carbamazepine) spiked sediments in the midge, *Chironomus riparius* (Diptera, Chironomidae). **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 715-723, 2017.

OLIVEIRA, G.; CALISTO, V.; SANTOS, S. M. et al. Paper pulp-based adsorbents for the removal of pharmaceuticals from wastewater: A novel approach towards diversification. **Science of The Total Environment**, v. 631, p. 1018-1028, 2018.

PAN, M.; CHU, L.M. Fate of antibiotics in soil and their uptake by edible crops. **Science of the Total Environment**, v. 599-600, p. 500-512, 2017.

PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C. et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778-788, 2016.

PI, N.; NG, J.Z.; KELLY, B.C. Bioaccumulation of pharmaceutically active compounds and endocrine-disrupting chemicals in aquatic macrophytes: results of hydroponic experiments with *Echinodorus horemanii* and *Eichhornia crassipes*. **Science of the Total Environment**, v. 601-602, p. 812-820, 2017.

QUESADA, H. B.; BAPTISTA, A. T. A.; CUSIOLI, L. F. et al. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. **Chemosphere**, v. 222, p. 766-780, 2019.

QURESHI, T.; MEMON, N.; MEMON, S. Q. et al. Evaluation of hydrochar efficiency for simultaneous removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous system using surface response methodology. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 10, p. 9796-9804, 2019.

RIGUETO, C. V. T.; NAZARI, M. T.; ROSSETO, M. et al. Emerging contaminants adsorption by beads from chromium (III) tanned leather waste recovered gelatin. **Journal of Molecular Liquids**, v. 330, p. 115638, 2021a.

RIGUETO, C. V. T.; NAZARI, M. T.; SOUZA, C. F. et al. Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: An overview of opportunities and challenges. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, p. 101231, 2020.

RIGUETO, C. V. T.; ROSSETO, M.; NAZARI, M. T. et al. Adsorption of diclofenac sodium by composite beads prepared from tannery wastes-derived gelatin and carbon nanotubes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 105030, 2021b.

RIVERA-JAIMES, J. A.; POSTIGO, C.; MELGOZA-ALEMÁN, R. M. et al. Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 613-614, p. 1263-1274, 2018.

RODRIGUES, D. L. C.; MACHADO, F. M.; OSÓRIO, A. et al. Adsorption of amoxicillin onto high surface area–activated carbons based on olive biomass: kinetic and equilibrium studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 41394-41404, 2020.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; GOONETILLEKE, A. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review, **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361-380, 2017.

ROJAS, S.; NAVARRO, J. A. R.; HORCAJADA, P. Metal–organic frameworks for the removal of the emerging contaminant atenolol under real conditions. **Dalton Transactions**, v. 50, p. 2493-2500, 2021.

SAMARGHANDI, M. R.; ASGARI, G.; SHOKOOHI, R. et al. Removing amoxicillin antibiotic from aqueous solutions by *Saccharomyces cerevisiae* bioadsorbent: kinetic, thermodynamic and isotherm studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 152, p. 306-315, 2019.

SANTIAGO, S.; ROLL, D.M.; RAY, C. et al. Effects of soil moisture depletion on vegetable crop uptake of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 20, p. 20257-20268, 2016.

SANTOS-SILVA, T. G.; MONTAGNER, C. C.; MARTINEZ, C. B. R. Evaluation of caffeine effects on biochemical and genotoxic biomarkers in the neotropical freshwater teleost *Prochilodus lineatus*. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 58, p. 237-242, 2018.

SOTELO, J. L.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S. et al. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 7, p. 967-974, 2012.

SOUSA, J. C. G.; RIBEIRO, A. R.; BARBOSA, M. O. et al. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. **Journal of Hazardous Materials**, v. 334, p. 146-162, 2018.

STREIT, A. F. M.; COLLAZZO, G. C.; DRUZIAN, S. P. et al. Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry. **Chemosphere**, v. 262, p. 128322, 2021.

SUN, Y.; ZHOU, T.; LI, W. et al. Amino-functionalized alginate/graphene double-network hydrogel beads for emerging contaminant removal from aqueous solution. **Chemosphere**, v. 241, p. 125110, 2020.

VAN TRAN, T.; NGUYEN, D. T. C.; LE, H. T. et al. Optimization, equilibrium, adsorption behavior and role of surface functional groups on graphene oxide-based nanocomposite towards diclofenac drug. **Journal of Environmental Sciences**, v. 93, p. 137-150, 2020.

YANALA, S. R.; PAGILLA, K. R. Use of biochar to produce reclaimed water for irrigation use. **Chemosphere**, v. 251, p. 126403, 2020.

YANG, G. C. C.; TANG, P.L.; YEN, C.H. Removal of micropollutants from municipal wastewater by graphene adsorption and simultaneous electrocoagulation/electrofiltration process. **Water Science & Technology**, v. 75, n. 8, p. 1882-1888, 2017.

ZHANG, P.; LI, Y.; CAO, Y. et al. Characteristics of tetracycline adsorption by cow manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures. **Bioresource Technology**, v. 285, p. 121348, 2019.

ZHANG, Q. Q.; YING, G. G.; PAN, C. G. et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 11, p. 6772-6782, 2015.

ŻUR, J.; WOJCIESZYŃSKA, D.; HUPERT-KOCUREK, K. et al. Paracetamol-toxicity, and microbial utilization. *Pseudomonas moorei* KB4 as a case study for exploring the degradation pathway. **Chemosphere**, v. 206, p. 192-202, 2018.