

Artigo

Remoção de Alprazolam em Águas Contaminadas: Avaliação de Adsorventes Alternativos

Pereira, V. C.;* do Nascimento, P. M. K. B.; Nunes, C. N.; de Lima, L. S.; Gimenes, M. L.; Yassue-Cordeiro, P. H.; Quináia, S.P.

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (3), 893-908. Data de publicação na Web: 20 de maio de 2019

<http://rvq.sbq.org.br>

Removal of Alprazolam in Contaminated Waters: Evaluation of Alternative Adsorbents

Abstract: The presence of drugs in aquatic environments is an emerging problem, since the removal of drugs in conventional water and sewage treatment systems has not shown to be efficient. The application of alternative adsorbent materials may be a resource to be exploited in economically viable treatment processes. Materials that are normally discarded in nature, such as industrial waste, can be reused in treatment systems, improving their efficiency and adding value to industrial waste. Examples of these are boiler shell residues, *Resíduo de casca de caldeira* (RCC) in Portuguese, which is a non-activated carbonaceous material, from the burning of biomass to generate heat, and a residue generated in the process of bleaching chewable candies (activated charcoal of pinus with diatomaceous earth, *carvão ativado pulverizado de pinus com terra diatomácea* -DT, 70:30 in portuguese) used in food industries. In this work, we sought the removal of Alprazolam in aqueous media through the use of these adsorbent materials. The adsorbents were characterized as their physico-chemical properties and adsorption studies in batch and fixed bed columns were performed to evaluate their efficiency. The results obtained for the characterization were: Surface area of the CAPP / TD: 217.4 m² g⁻¹ and the RCC of 349.54 m² g⁻¹, both presented p*H*_{pec} above of 8 and basic pH. The CAPP / TD presented higher particle sizes, lower iodine number and higher amount of ash when compared to RCC. The batch studies showed ALP removal of 69 % in 60 min and 85 % in 90 min for RCC and CAPP / TD, respectively. The best conditions for the removal of ALP in fixed bed were pH = 6; T = 30 °C; V = 1.3 mL min⁻¹ for RCC and pH = 4; T = 25 °C; V = 0.56 mL min⁻¹ for CAPP / TD. For both residues, no matrix interference was observed. The study demonstrated that both adsorbents were efficient for the removal of ALP, and can be applied for the treatment of the environmental aqueous samples.

Keywords: Emerging pollutant; adsorption; industrial carbonaceous waste.

Resumo

A presença de fármacos em ambientes aquáticos é um problema emergente, pois a remoção dos mesmos em sistemas de tratamentos de águas e esgotos convencionais não se tem mostrada eficiente. A aplicação de materiais adsorventes alternativos pode ser um recurso a ser explorado em processos de tratamento economicamente viáveis. Materiais que normalmente são descartados na natureza, como resíduos industriais, podem ser reutilizados em sistemas de tratamentos, melhorando a eficiência dos mesmos e agregando valor ao rejeito industrial. Exemplos destes, são os resíduos de casca de caldeiras (RCC), que é um material carbonáceo não ativado, proveniente da queima de biomassa para gerar calor, e de um resíduo gerado no processo de clareamento de balas mastigáveis (carvão ativado de pinus com terra diatomácea - CAPP-DT, 70:30) usado em indústrias de alimentos. Neste trabalho, buscou-se a remoção de alprazolam (ALP) em meio aquoso através da utilização desses materiais adsorventes. Os adsorventes foram caracterizados quanto as suas propriedades físico-químicas e estudos de adsorção em batelada e em coluna de leito fixo foram realizados para avaliar a eficiência dos mesmos. Os resultados obtidos com a caracterização foram: área superficial do CAPP/TD de: 217,4 m² g⁻¹ e do RCC de 349,54 m² g⁻¹, p*H*_{pec} de ambos acima de 8 e pH básicos. O CAPP/TD apresentou maiores tamanhos de partícula, menor número de iodo e maior quantidade de cinzas quando comparado ao RCC. Os estudos em batelada apresentaram remoção de ALP de 69 % (60 min) e 85 % (90 min) para RCC e CAPP / TD, respectivamente. As melhores condições para a remoção de ALP em leito fixo foram pH = 6,0; T = 30 °C; Vazão= 1,3 mL min⁻¹ para o RCC e pH = 4,0 ; T = 25 °C; Vazão = 0,56 mL min⁻¹ para CAPP / TD. Nenhuma interferência de matriz foi observada para ambos os resíduos. O estudo demonstrou que os adsorventes foram eficientes para a remoção de ALP e, podem ser aplicados para o tratamento de amostras ambientais aquosas.

Palavras-chave: Contaminante emergente; adsorção; resíduos carbonáceos industriais.

* Universidade Estadual do Centro-Oeste, Departamento de Química, R. Simeão Varela de Sá 3, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

 vanessa.carvalho2005@gmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20190062](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190062)

Remoção de Alprazolam em Águas Contaminadas: Avaliação de Adsorventes Alternativos

Vanessa C. Pereira,^{a,*} Patricia M. K. B. do Nascimento,^a Chalder N. Nunes,^b Marcelino L. Gimenes,^c Patricia H. Y. Cordeiro,^c Liliane S. de Lima,^a Sueli P. Quinária^a

^a Universidade Estadual do Centro-Oeste, Departamento de Química, R. Simeão Varela de Sá 3, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

^b Alphacarbo Industrial LTDA, Estrada Municipal Benedito de Paula Louro s/n, BR277 km 342, CEP 84100-970, Guarapuava-PR, Brasil.

^c Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Av. Colombo 5790, Bloco D90, CEP 87020-680, Maringá-PR, Brasil.

* vanessa.carvalho2005@gmail.com

Recebido em 24 de novembro de 2018. Aceito para publicação em 11 de março de 2019

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais adsorventes

2.2. Caracterização dos adsorventes

2.3. Quantificação do ALP por Voltametria de Pulso Diferencial

2.4. Ensaios para avaliação do tempo de equilíbrio na Remoção do ALP

2.5. Estudo do efeito da dosagem dos adsorventes na sorção de ALP

2.6. Estudo em coluna de leito fixo

2.7. Remoção de ALP em amostras reais fortificadas

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos resíduos

3.2. Remoção de ALP usando os materiais alternativos

4. Conclusão

1. Introdução

Com o maior consumo de medicamentos, tanto pela indústria agropecuária como pela população, fármacos vêm sendo encontrados mais frequentemente em estações de

tratamento de esgotos e águas superficiais.^{1,2}

O principal meio de aporte de fármacos no ambiente aquático ocorre através das estações de tratamento de esgoto (ETEs), estes compostos orgânicos, bem como seus metabolitos podem permanecer inalterados mostrando-se resistentes ao tratamento,

assim como podem ser parcialmente ou completamente degradados.³ O alprazolam (ALP), é um contaminante emergente e pertence a um grupo de substâncias denominado benzodiazepínicos (BDZs), que são fármacos ansiolíticos que atuam sobre o sistema nervoso central (SNC) e possuem efeitos sedativos e hipnóticos.⁴

Nunes *et al.* (2015), detectaram $5,9 \mu\text{g L}^{-1}$ de ALP em águas do Rio Cascavel em Guarapuava-PR/Brasil. Em seu artigo, citam que esta concentração foi superior à determinada em várias partes da Europa, especialmente na Espanha.⁵ Miranda (2017), avaliou a fotodegradação do ALP através de irradiação UV demonstrando que a molécula foi degradada somente após 212 h de irradiação, indicando que no meio ambiente o ALP pode ser muito persistente.⁶ Estudos também relataram a presença de ALP em concentrações que variaram de 1 a 10 ng g^{-1} em lodo de esgoto.^{7,8} Também foram estimadas taxas de remoções em ETEs que variaram de 30 a 35 %.^{9,10} Wu *et al.* (2015), determinaram 15 fármacos psiquiátricos, sendo oito benzodiazepínicos, quatro antidepressivos, um antiepiléptico e dois metabólitos de benzodiazepínicos em efluentes, águas superficiais, água potável e águas residuais em Xangai. As concentrações variaram de abaixo de ng L^{-1} a $68,2 \text{ ng L}^{-1}$. A concentração de ALP variou de 1,9 a $4,3 \text{ ng L}^{-1}$ nas águas do rio Huangpu, concentração média de $2,5 \text{ ng L}^{-1}$ em águas superficiais, de $2,4 \text{ ng L}^{-1}$ para água potável e $4,9 \text{ ng L}^{-1}$ em efluentes de águas residuais.¹⁰

Estações do ano, pH do meio, temperatura e luz solar são fatores que podem interferir no destino e na degradação dos fármacos no ambiente.¹¹ Para que haja eficácia na remoção de poluentes em estações de tratamento convencionais, podem ser efetuados diversos processos físicos, químicos e biológicos em distintas etapas, porém, inúmeras vezes esses processos não são suficientes na remoção de fármacos.¹¹ Existem métodos mais avançados para remoção destes compostos tais como oxidação química, radiação ultravioleta (UV), reatores de membrana, adsorção em carvão ativado, filtração por membranas entre

outros.¹² Dentre estes, a adsorção tem se destacado na remoção de poluentes na água como um processo de separação e purificação e tem sido o foco de estudo de diversas áreas, seja tecnológica, biológica ou aplicações em indústrias e na proteção ambiental.¹³⁻¹⁷ A adsorção é considerada um dos tratamentos mais eficientes para águas e esgoto e vem sendo muito utilizada para reduzir as concentrações de poluentes em efluentes industriais.¹⁸

Badia-Fabregat *et al.* (2015), utilizaram o sistema MBR seguida de uma unidade de osmose reversa para quantificar diversos fármacos, onde para o ALP foi detectado uma concentração de $0,008 \mu\text{g L}^{-1}$ em um sistema sem adição de nutrientes e a remoção obtida foi de 100 %, já para um sistema com adição de nutrientes o ALP ficou abaixo do limite de detecção.¹⁹ Fincur *et al.* (2017) avaliaram a fotodegradação do ALP em suspensão de água através de diferentes processos oxidativos avançados, onde diferentes efeitos foram testados como tipo de irradiação (UVA, VIS, solar), fotocatalizador (ZnO, P25), pH, etc. O sistema UVA / ZnO mostrou-se mais eficiente. Em fotólise direta o ALP foi decomposto em 26 % durante 60 min de degradação, porém com o ZnO, foi degradado a uma taxa de 99,2 % em 10 min e na presença de P25 usando o mesmo tempo, foi obtido 83,1 % de degradação. Os estudos foram realizados com 20 mL de ALP ($0,03 \text{ mmol L}^{-1}$).²⁰ Gabarron *et al.* (2016) estudaram o comportamento da adsorção de fármacos psiquiátricos com carvão ativado granular e relataram remoções de praticamente 100 % para alprazolam, diazepam e lorazepam e 80 % para carbamazepina, apontando para a eficiência da utilização de carvões ativados para a remoção destes fármacos.²¹

Sendo assim, os resíduos industriais carbonáceos podem ser adsorventes alternativos na remoção de poluentes em efluentes. Nos dias atuais é imprescindível realizar processos sustentáveis de gestão de resíduos, para a finalidade de uma melhora ambiental, além de apresentarem uma perspectiva econômica de valor imensurável.^{22,23} Portanto, este trabalho busca

a remoção (ALP) em meio aquoso através da utilização de resíduos industriais como materiais adsorventes. Os adsorventes avaliados neste trabalho foram um resíduo proveniente do processo de clareamento de balas mastigáveis (carvão ativado de pinus com terra diatomácea - CAPP/TD) e um resíduo gerado na queima de biomassa em caldeiras (RCC).

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais adsorventes

Os dois materiais adsorventes estudados no presente trabalho, resíduo de casca de caldeira (RCC) e uma mistura (70:30) de carvão ativado de pinus pulverizado contendo terras diatomáceas (CAPP/TD) foram devidamente caracterizados e avaliados quanto à sua capacidade de adsorção. Para a caracterização, um carvão ativado de pinus (CAPP) foi usado como material de referência na comparação das propriedades físico-químicas com os materiais alternativos.

O CAPP possui 90 % das partículas menores do que 45 micrômetros determinada conforme ABNT NBR 12075,²⁴ seu processo de ativação foi físico, utilizando água e oxigênio como agentes oxidantes e temperatura de ativação de 600-800 °C e o tempo de residência no forno foi de 4 a 6 horas.

O RCC utilizado neste trabalho foi proveniente da queima incompleta de biomassa (resíduos de pinus e/ou eucalipto) em caldeiras para geração de vapor na indústria madeireira e afins, sem nenhum tipo de pós-tratamento.

O CAPP/TD é um resíduo sólido composto por uma mistura de carvão ativado e terras diatomáceas (70:30) usado na purificação de xaropes em indústrias de balas.²⁵ O resíduo CAPP/TD utilizado neste trabalho foi recuperado através de limpeza com etanol 95 % e reativação a 800°C por 15 min, conforme descrito por de Lima *et al.* (2017).²⁵

Como adsorvato foi utilizado o fármaco ALP, 8-cloro-1-metil-6-fenil-4H-s-triazolo[4,3-a][1,4]benzodiazepina (Pharmanostra, Rio de Janeiro, RJ, BR).

2.2. Caracterização dos adsorventes

A caracterização dos materiais adsorventes se deu pela avaliação de parâmetros físico-químicos. Foi realizada a determinação do potencial zeta em cada material, utilizando o método de equilíbrio em sistema em batelada empregando um Zeta Sizer Nano Series zs-90 - Malvern. Massas de 100 mg de cada material foram adicionadas às alíquotas de 10 mL de solução de cloreto de sódio 0,1 mol L⁻¹ com pH ajustados entre 1 e 12. Medidas de pH foram realizadas antes e após 24 h de agitação em uma incubadora (Tecnal TE - 420) a temperatura ambiente e 170 rpm. A área superficial de cada material foi obtida pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) 26 através da adsorção de N₂ a 77 K, utilizando o equipamento Quantachrome NovaWin.

Para obtenção do tamanho de partícula das amostras, preparou-se uma suspensão dos materiais em água e realizou-se as medidas em um aparelho Zeta Sizer Nano Series zs-90 - Malvern. A morfologia e a composição química dos resíduos carbonáceos foram investigadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o aparelho Hitachi High Tech TM 3000 acoplado a um EDS Swif ED 3000 em 15Kv., o teor de cinzas foi obtido de acordo com o método(ASTM D 2866-94),²⁷ densidade aparente(ABNT NBR 12076),²⁸ pH(ASTM D 3838-80)²⁹ e análise de iodo de acordo com o método ASTM D 4607-94.³⁰ Os grupos ácidos e básicos foram determinados através do método de titulação de Boehm.³¹ Primeiramente foram adicionados separadamente 500 mg de cada material carbonáceo em 25 mL de NaOH (0,1 mol L⁻¹),

NaHCO₃ (0,05 mol L⁻¹), Na₂CO₃ (0,05 mol L⁻¹) e HCl (0,1 mol L⁻¹). As amostras foram colocadas sob agitação por 24 h, então as soluções foram filtradas e alíquotas de 10 mL foram tituladas com HCl (0,1 mol L⁻¹) ou NaOH (0,1 mol L⁻¹). Os grupos carboxílicos foram calculados pela neutralização com NaHCO₃, os grupos lactônicos pela diferença entre os resultados da neutralização com NaHCO₃ e Na₂CO₃ e os grupos fenólicos pela diferença dos dados obtidos com a neutralização de Na₂CO₃ e NaOH. Os grupos básicos foram obtidos através da quantidade de HCl que reagiu com a superfície dos materiais carbonáceos.^{32,33}

2.3. Quantificação do ALP por Voltametria de Pulso Diferencial

As determinações do ALP foram realizadas por voltametria de pulso diferencial – PD - AdsCSV (Methrom 757VA Computrace) utilizando uma metodologia previamente validada por Nunes *et al.* (2015).⁵ A cela eletroquímica foi composta por três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o de gota pendente de mercúrio (HMDE). Os parâmetros utilizados foram potencial de acumulação de -0,8 V, tempo de acumulação de 120 s, taxa de varredura de 25 mV s⁻¹, tempo de equilíbrio de 5 s, tempo de pulso de 40 ms e amplitude de pulso de 80 mV. As soluções foram diluídas em tampão fosfato pH 7,0 e água na proporção 1:9.

2.4. Ensaios para avaliação do tempo de equilíbrio entre sorvente e adsorvato

Foi avaliado o tempo de contato entre o ALP e os resíduos adsorventes por batelada e em coluna de leito fixo. Para isso, foram preparadas soluções (100 mL) contendo ALP (1,005 mg L⁻¹) com 0,009 g de CAPP/TD e 0,007 g de RCC. As soluções foram agitadas usando Incubadora TECNAL TE-420, temperatura ambiente e 170 rpm e em tempos determinados as mesmas foram filtradas com filtro qualitativo e o ALP residual medido por PD- AdsCSV. Os mesmos ensaios foram repetidos usando-se carvão comercial pulverizado de pinus (CAPP) para comparação de resultados.³⁴

2.5. Estudo do efeito da dosagem dos adsorventes na sorção de ALP

Este experimento foi realizado de acordo com a norma ASTM D 3860-98.³⁵ Foram fixadas a concentração de ALP (1 mg L⁻¹) e o tempo de contato (60 min) para o RCC e para CAPP / TD (90 min) a partir do estudo do tempo de equilíbrio. As massas foram variadas em (0,0011; 0,0018; 0,0036; 0,0054; 0,0073; 0,011) e (0,0014; 0,0023; 0,0046; 0,0069; 0,009; 0,014) para RCC e CAPP / TD respectivamente, então foram adicionadas a seus respectivos erlenmeyers e agitadas em Incubadora TECNAL TE-420, temperatura ambiente e 170 rpm pelo tempo definido, então foram filtradas utilizando filtro qualitativo, retiradas as alíquotas e diluídas em tampão fosfato e água para a concentração final de 10 µg L⁻¹.

Os resultados foram apresentados graficamente relacionando o adsorvato na fase líquida e sólida (Equação 1)

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

]

Em que,

C₀ = Concentração inicial

C_e = Concentração final

V = Volume da solução

m = massa das amostras (RCC, CAPP / TD)

2.6. Estudo em coluna de leito fixo

As colunas de leito fixo foram preparadas usando-se seringas com diâmetro de 5,5 mm e massa fixa dos resíduos (CAPP/TD = 0,0924 g; RCC = 0,0726 g). Como as densidades dos resíduos são diferentes, as alturas de compactação das colunas também foram desiguais, sendo de 2,5 cm para RCC e 1,9 cm para CAPP / TD. Nas extremidades de cada coluna foram adicionadas aproximadamente 0,01 g de algodão para impedir vazamentos dos resíduos. As soluções de ALP ou de limpeza das colunas foram passadas pelas mesmas com o auxílio de uma bomba peristáltica (Ismatec). As soluções de limpeza para a coluna de CAPP / TD foram HCl 2 mol L⁻¹ e água ultrapura e da coluna de RCC apenas água. Parâmetros para remoção de ALP em leito fixo foram otimizados por meio de um planejamento fatorial 2³, através das variáveis pH, temperatura e vazão de fluxo da bomba através da coluna. Avaliou-se dois níveis e um ponto central em duplicata para estimar o erro experimental. Para a coluna preenchida com CAPP/TD, utilizou-se os pH de 4, 6 e 8; temperaturas de 25, 30, 40 °C, e vazões de fluxo da bomba peristáltica de 0,56, 0,78 e 0,96 mL min⁻¹. Os níveis usados no planejamento fatorial para a coluna de RCC foram os mesmos em relação ao pH e temperatura, no entanto, variou-se as vazões da bomba peristáltica em 0,9, 1,3 e 1,7 mL min⁻¹. As concentrações do ALP usadas neste estudo foram de 150 mg L⁻¹ para o CAP/TD e de 50 mg L⁻¹ para o RCC. Os resultados do planejamento fatorial foram avaliados no nível de 95 % de confiança com o auxílio do software Minitab for windows versão 16.1.2.

2.7. Remoção de ALP em amostras reais fortificadas

Amostras de água coletadas em um lago de água doce, apresentando valores de pH de 7,86 e oxigênio dissolvido de 10 mg L⁻¹ a uma temperatura de 25,5 °C foram utilizadas no

estudo. As amostras foram enriquecidas com ALP (150 mg L⁻¹ para CAPP / TD; 50 mg L⁻¹ para RCC) para verificação da adsorção do fármaco frente a presença de possíveis interferentes naturais presentes na amostra real. Os parâmetros de remoção usados nos procedimentos foram pH 4, temperatura ambiente e vazão de 0,56 mL min⁻¹ para CAPP / TD; pH 6, T = 30 °C e vazão = 1,3 mL min⁻¹ para o RCC.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos resíduos

As características químicas e físicas de um material podem indicar a capacidade que o mesmo tem em sorver substâncias orgânicas e inorgânicas. A Tabela 1 apresenta os parâmetros medidos nos dois materiais carbonáceos na amostra de carvão ativado comercial (CAPP) que foi usada para comparação nos testes de adsorção.

A comparação entre os dois materiais alternativos em estudo mostra que o RCC apresentou um menor percentual de cinzas em relação ao CAPP / TD, porém ambos os resíduos apresentaram maiores quantidades de cinzas quando comparado ao carvão comercial (CAPP). O elevado teor de cinzas pode estar relacionado com a presença de compostos inorgânicos no material carbonáceo, assim como pode estar associado ao método de ativação.^{36,37} O número de iodo foi menor para o RCC e para o CAPP/TD quando comparado ao CAPP. Esse resultado já era esperado, visto que o CAPP era um carvão ativado novo, enquanto os outros dois resíduos são rejeitos recuperados. Um elevado valor de número de iodo indica que o CAPP possui maior quantidade de microporos e também maior área superficial seguida do RCC e CAPP/TD, respectivamente, porém, deve-se considerar que este parâmetro está mais relacionado a adsorção de moléculas de baixo peso molecular.³⁸⁻³⁹

Tabela 1. Caracterização físico-química dos materiais carbonáceos.

Parâmetro	RCC	CAPP / TD	CAPP
Cinzas (%)	24,06	40,62	10,70
n° de Iodo	330,76	195,11	701,23
pH	10,01	8,90	6,85
pH _{PCZ}	9,75	8,84	8,02
Tamanho de partícula (nm)	2483	4716	2963

Resíduo de Casca de Caldeira (RCC); Carvão ativado de pinus e terras diatomáceas (CAPP/TD); Carvão ativado de pinus pulverizado (CAPP)

Os resíduos apresentaram caráter básico, enquanto que o CAPP demonstrou caráter neutro. Esses resultados corroboram com os teores de cinzas, pois quanto maior a porcentagem de cinzas maior a basicidade dos carvões. Entre os três materiais, o RCC apresentou menor tamanho de partícula. Quanto menor o tamanho da partícula, maior o contato durante a passagem dos líquidos pelos poros do material e conseqüentemente sugere-se uma maior adsorção³⁸. Porém, deve-se salientar que a superfície das partículas tem total influência nos processos de adsorção.^{40,41} Todos os resíduos apresentaram pH_{pcz} maiores que 8. O ALP (pka 2,4) quando presente em meio ácido, possui estrutura positiva e não será bem removido pelos materiais propostos, pois ambos sofrerão repulsão devido à presença das cargas positivas. No entanto, em meio alcalino o ALP apresenta cadeia fechada com carga neutra e poderá ter maior afinidade pelos materiais sorventes que apresentam pH_{pcz} 8.^{42,43} Com relação a área superficial (Tabela 2), o RCC apresentou maior área superficial e maior volume de poros que o CAPP/TD; embora menores que o CAPP. Observou-se também que o CAPP/TD possui poros maiores e maior porcentagem de mesoporos. A análise de área superficial mostrou concordância com as medidas de número de iodo, pois o material carbonáceo com maior área superficial e maior volume de microporos foi o CAPP seguido do RCC e CAPP/TD.

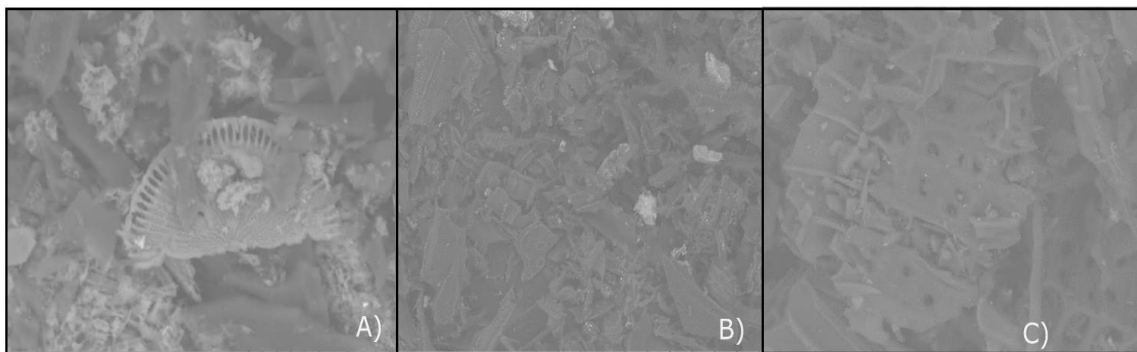
A Figura 1 apresenta imagens de MEV da superfície dos materiais CAPP/TD, RCC e CAPP. Apesar dos materiais serem todos carbonáceos, existem diferenças entre os poros e tamanhos de partículas que podem influenciar na seletividade e na aplicação destes resíduos.⁴² Resultados semelhantes a imagem de MEV do CAPP (Figura 1 C) são relatados por Lima (2013).⁴⁴

O RCC (Fig.1B) possui formato de cascas e se assemelha a micrografia do CAPP, isso por que a maior parte da sua composição é proveniente da queima de pinus. No resíduo CAPP/TD (Fig.1A) observa-se a presença das terras diatomáceas (forma de leque e espinha de peixe) misturada com o carvão de pinus. É notório que os tamanhos de poros e partículas das terras diatomáceas são maiores do que do material pinus. Através da titulação de Boehm (Tabela 2) observa-se que os grupos básicos estão presentes em maior quantidade que os grupos ácidos, tanto para o RCC quanto para o CAPP/ TD, o que é coerente com os pHs alcalinos destes resíduos. O CAPP apresentou maior quantidade de grupos ácidos em sua superfície e também foi coerente com o pH do mesmo. Os resultados apresentados para o CAPP estão concordantes com os apresentados por Lima (2013),⁴⁴ os quais apresentaram um total de 0,579 mEq /g para grupos ácidos e 0,437 para grupos básicos.

Tabela 2. Análise de BET, grupos ácidos e básicos nos materiais carbonáceos

Material	RCC	CAPP/TD	CAPP
Área Superficial BET($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	349,5	217,4	636,3
Volume total dos poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	220,3	169,1	447,6
Tamanho médio dos poros(Å)	12,6	15,5	14,1
Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	180,5	112,8	334,1
% microporos (método DR)	81,9	66,7	74,6
Grupos carboxílicos (mEq g^{-1})	0	0	0
Grupos lactônicos (mEq g^{-1})	0	0	0,27
Grupos fenólicos (mEq g^{-1})	0	0	0,25
Total Grupos ácidos (mEq g^{-1})	0	0	0,52
Grupos básicos (mEq g^{-1})	2,09	2,79	0,44

Resíduo de Casca de Caldeira (RCC); Carvão ativado de pinus pulverizado e terras diatomáceas (CAPP / TD); Carvão ativado de pinus pulverizado (CAPP)

**Figura 1.** Imagens de MEV: A) CAPP/TD- (x2K); B) RCC (x500); C) CAPP- (x1.0K)

A análise de EDS demonstrou que o RCC e CAPP são constituídos basicamente de C e O. O CAPP/TD possui além de C e O, uma quantidade significativa de Si e Ca, o que o diferencia dos demais. A presença de Si é característica das terras diatomáceas pois a sílica (SiO_2) hidratada é o principal componente, o que também explica a maior quantidade de O presente.^{45,46}

3.2. Remoção de ALP em meio aquoso usando os materiais alternativos

A Figura 2 apresenta os gráficos de tempo de equilíbrio entre o ALP e os materiais alternativos usando sistema em batelada. Para o CAPP /TD o equilíbrio foi atingido em 90 min, removendo 85 % do ALP. Observa-se que nos primeiros 5 min já ocorreu uma remoção de 32,9 % para CAPP/TD, e de 34,8 % para o RCC. Porém, quando se aumenta o tempo de contato para 30 min por exemplo, a adsorção do RCC (49,5 %) foi menor que a do CAPP/TD (71,6 %), indicando que mesmo quando a adsorção de superfície diminui, o CAPP/TD continua apresentando uma boa remoção em locais menos disponíveis no interior das partículas adsorventes.⁴⁷

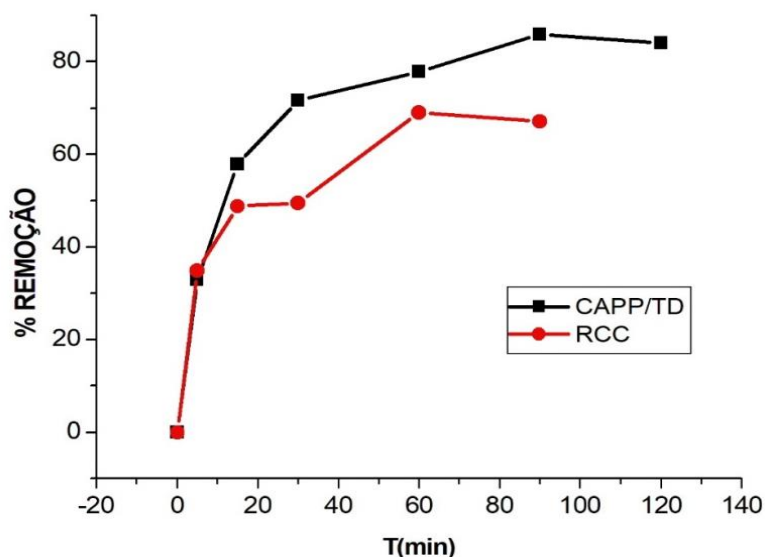


Figura 2. Tempo de equilíbrio entre ALP ($1,005 \text{ mg L}^{-1}$) e os resíduos CAPP/TD e RCC (ensaios em batelada)

Para comparar a eficiência dos materiais carbonáceos na remoção do ALP (1 mg L^{-1}), utilizou-se uma massa fixa de cada material, sob um tempo de contato de 90 min. Os percentuais de remoção obtidos foram 100,0%; 87,5% e 67,1% para CAPP; CAPP/TD e RCC, respectivamente. O CAPP apresentou excelente remoção do ALP (100%), pois ele era um carvão ativado comercial virgem. Os outros adsorventes, apesar de serem resíduos carbonáceos, apresentaram bons percentuais de remoção. O CAPP/TD foi mais eficiente que o RCC, esse comportamento pode estar relacionado ao fato de que o CAPP/TD apresenta maior tamanho médio de poros e maior percentual de mesoporos, favorecendo assim a adsorção de moléculas maiores como ALP, porém é importante ressaltar que o

CAPP/TD passa por um processo de purificação conforme descrito por de Lima *et al.* (2017),²⁵ enquanto que o RCC não passa por nenhum tipo de processo, seja de purificação ou de ativação, portanto não apresenta custos além da retirada do resíduo do local. Ambos os resíduos são vantajosos para a aplicação em ETEs, pois são materiais carbonáceos, atuam como adsorventes e proporcionam uma ótima aplicabilidade ambiental.

A figura 3 apresenta as isotermas de sorção para o CAPP/TD e RCC, respectivamente. As quais de acordo com a classificação de Giles *et al.* (1974),⁴⁸ se enquadram no tipo H e subgrupo 3 para o CAPP/TD e no tipo L e subgrupo 4 para RCC.

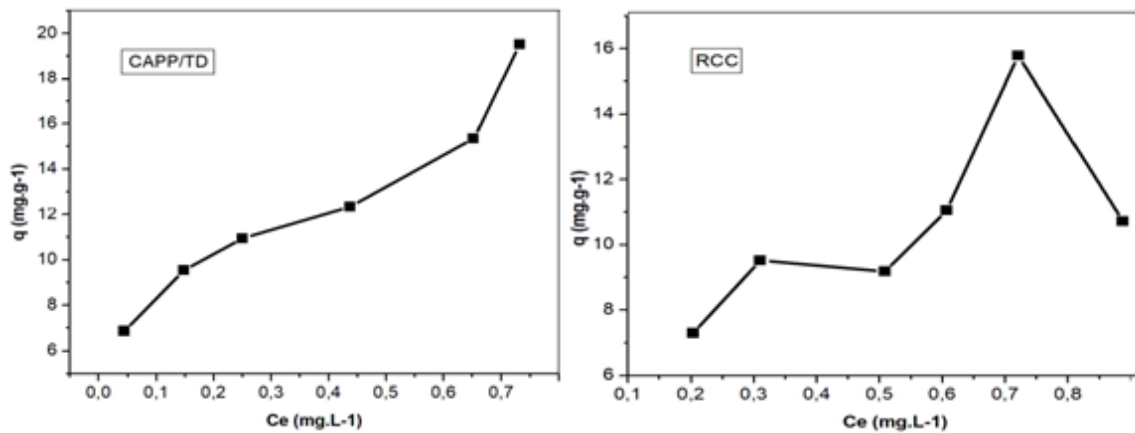


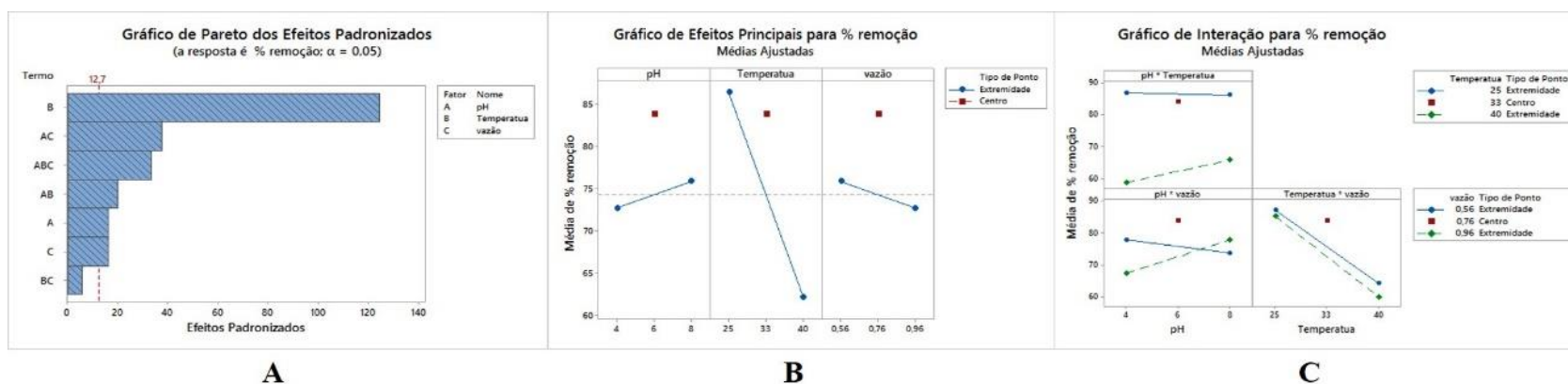
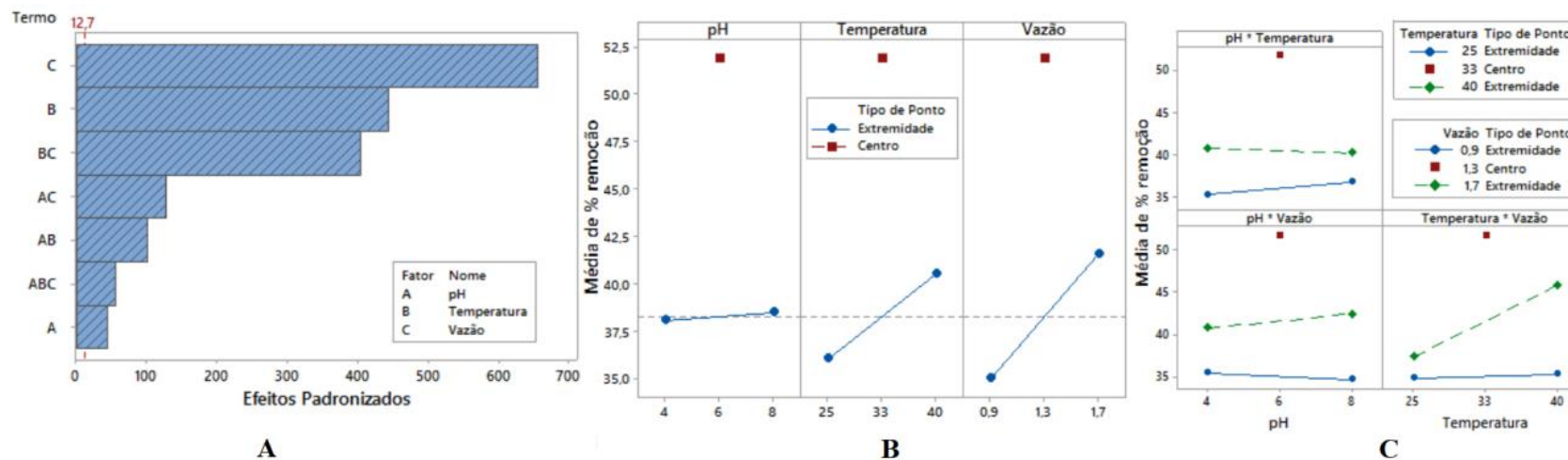
Figura 3. Isotherma de sorção para o resíduo CAPP/TD e RCC (ALP=1 mg L⁻¹)

Para avaliar a eficiência de remoção do ALP usando colunas de leito fixo, avaliou-se alguns parâmetros de forma multivariada através de um fatorial 2³. A Tabela 3 apresenta a seqüência dos ensaios e resultados obtidos na

remoção do ALP usando o RCC e CAPP/TD e as Figuras 4 e 5 apresentam os gráficos de Pareto, dos valores dos efeitos principais e interações entre as variáveis avaliadas nos dois materiais adsorventes.

Tabela 3. Planejamento fatorial 2³ para RCC e CAPP/TD

Ensaio	pH	T	Vazão	% Remoção	
				RCC	CAPP/TD
1	+	+	+	46,44	70,47
2	-	+	+	45,20	49,57
3	+	-	+	38,42	85,47
4	-	-	+	36,25	85,34
5	+	+	-	34,01	60,93
6	-	+	-	36,42	67,72
7	+	-	-	35,19	86,61
8	-	-	-	34,46	88,19
9	0	0	0	51,12	87,95
10	0	0	0	51,10	87,56



A partir do gráfico de Pareto (Figura 4A) pode-se obter a informação de que a vazão, isoladamente, foi o efeito mais importante para o resíduo RCC, sendo de $\pm 655,6$ vezes o erro padrão. Apesar de todos os fatores e combinações apresentarem-se importantes, todas as interações que envolveram o pH não foram tão influentes no processo quanto as demais. O gráfico de efeitos principais (Figura 4B) também confirmou a menor influência da variação do pH entre os parâmetros avaliados. Com o aumento da temperatura e da vazão ocorreu uma pequena melhora na adsorção do ALP. No entanto, a melhor resposta foi obtida no ponto central, com remoção de 51,8 %. O estudo deste planejamento para o RCC demonstrou apresentar efeito de curvatura significativo, ou seja, não pode ser determinada uma condição ótima, visto que não se pode ajustar ao modelo linear. Para determinar a condição ótima seria necessário um planejamento de superfície de resposta, porém, neste trabalho sugere-se a aplicação destes resíduos em ETEs nas quais o controle destas variáveis não é simples de se realizar, por isso, apenas avaliou-se a influência das mesmas na remoção do ALP. Em ETEs, tanto a variação de pH quanto a de temperatura pode impactar na remoção dos contaminantes, porém cada micropoluentes apresenta comportamento diferente a influência dessas variáveis.⁴⁹ Existem estudos que apontam que uma temperatura elevada é favorável em ETEs devido as atividades microbianas,^{50,51} e ainda outros, como o de Suarez *et al.* (2010),⁵² que independem da variação de temperatura. O gráfico de interação da temperatura e da vazão (Figura 4C) apresentou maior interação seguido das relações pH/vazão e pH/temperatura. Observa-se que tanto em temperatura de 40 °C como em 25 °C, a vazão 1,7 mL.min⁻¹ se sobressai sobre a vazão inferior, porém em temperatura de 40 °C e vazão de 1,7 mL.min⁻¹ há uma grande melhora na resposta de remoção. Na interação entre pH e vazão, observa-se que tanto em pH 8 quanto em pH 4, a maior vazão proporciona melhor resposta. Quando se avalia a interação pH e temperatura, observa-se que as taxas de remoção independem do pH, mas são maiores

a 40 °C do que em relação a 25 °C. A 40 °C há uma leve diminuição da taxa de remoção com o aumento do pH e em 25 °C ocorre o fenômeno inverso. Em todas as interações o ponto central apresentou melhor remoção de ALP usando o RCC. Para o resíduo de CAPP/TD, os fatores e níveis avaliados foram pHs 4, 6 e 8; temperaturas de 25, 30 e 40 °C, vazões de 0,56, 0,78 e 0,96 (mL min⁻¹). A concentração de ALP em solução foi fixada em 150 mg L⁻¹. A temperatura foi o efeito mais importante (± 124 vezes o erro padrão) seguido do efeito de interação entre o pH e a vazão ($\pm 37,7$ vezes o erro padrão).

A interação entre temperatura e vazão não apresentou efeito significativo como pode ser verificado no gráfico de Pareto (Figura 5A). O gráfico de efeitos principais (Figura 5B) confirma a elevada influência da temperatura neste processo. Em uma temperatura menor se obtém um maior percentual de remoção do ALP. Em estações de tratamento de águas residuais, a mudança sazonal da temperatura pode ter influência na remoção de contaminantes emergentes, na biodegradação e partição (sorção e volatilização) de micropoluentes. Hai *et al.* (2011) relataram que o uso de temperaturas elevadas (45 °C) pode diminuir a remoção de micropoluentes.⁵¹ Na variação do pH e vazão, os pontos intermediários apresentaram melhor resposta, já nas extremidades não se notou muita diferença, mas mesmo com pouca diferença pode-se observar que a vazão de 0,56 mL min⁻¹ apresentou 75,9 % de remoção. Em pH 8 ocorreu uma leve melhora de 3,2 % na resposta em relação ao pH 4. Em pH 4, a carga do adsorvente é positiva e o ALP também se encontra com carga positiva, o que pode gerar uma repulsão e assim apresentar menor adsorção. Em pH 8, a carga do adsorvente encontra-se quase nula e a molécula do ALP encontra-se em cadeia fechada com carga neutra na superfície. Já em pH 6, ocorreu uma remoção de 83,8 %. Neste pH, a molécula do ALP encontra-se neutra e a carga superficial do adsorvente encontra-se positiva. No gráfico de interação (Figura 5C) os fatores temperatura e vazão não apresentaram efeito de interação

significativo. Na interação entre o pH e a vazão, verificou-se que com vazão de 0,96 mL min⁻¹ o aumento de pH 4 para 8 elevou as taxas de remoção em 10,5 %, efeito contrário foi observado com vazão de 0,56 mL min⁻¹, no entanto, há uma maior remoção com a combinação de pH e vazão intermediária. O efeito de interação entre pH e temperatura mostrou que 25 °C há pouca influência do pH nas taxas de remoção, sendo estas maiores que 80 %, na temperatura de 40 °C por sua vez, o aumento do pH de 4 para 8 elevou a taxa de remoção em 7 %.

Após elucidar as interações entre os parâmetros, foi avaliado a remoção de ALP em amostra de água natural utilizando os melhores parâmetros obtidos com os planejamentos. Amostras de água de lago e água ultrapura foram dopadas com 50 mg L⁻¹ (para RCC) e 150 mg L⁻¹ (para CAPP/TD) de ALP para avaliar o efeito de matriz sobre a eficiência de absorção dos materiais. Quando usado o RCC como material adsorvente, 84,2 % do ALP foram removidos tanto da amostra real como da água ultrapura. Para a coluna contendo o CAPP/TD, 79,3 e 74,2 % do ALP foram removidos da amostra real e da água ultrapura, respectivamente, indicando não ocorrer interferência de matriz durante a remoção do fármaco. As colunas removeram quantidades significativa dos fármacos, 42,10 mg L⁻¹ em RCC e 118,86 mg L⁻¹ com CAPP/TD, valores estes extremamente maiores do que os normalmente encontrados em ETEs, que estão na faixa de ug L⁻¹ ou ng L⁻¹.⁵³

4. Conclusão

Os resíduos apresentaram-se como bons adsorventes como demonstrou o estudo de caracterização quando comparado ao carvão ativado comercial CAPP e podem ser aplicados para remoção de ALP em águas, de acordo com os dados de tempo de contato - em batelada (remoção de 87,5 % CAPP/TD e 67,1 % RCC) e em amostras reais usando coluna de leito fixo (remoção de 42,10 mg L⁻¹ para RCC e 118,86 mg L⁻¹ para o CAPP/TD). O CAPP/TD

apresentou uma melhor remoção para este contaminante, mas o RCC também se destacou por não apresentar nenhum tipo de pós-tratamento, podendo ser utilizado sem demais custos além da retirada do local. A aplicabilidade destes resíduos em estações de tratamento de esgoto pode gerar benefícios ambientais tanto pela remoção do CE quanto pela utilização destes materiais.

Agradecimentos

À Alphacarbo Industrial Ltda por ceder os resíduos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao CNPq pelas bolsas de pesquisa concedidas.

Referências Bibliográficas

- ¹ Richard, J.; Boergers, A.; Vom eyser, C.; Bester, K.; Tuerk, J.; Toxicity of the micropollutants Bisphenol A, Ciprofloxacin, Metoprolol and Sulfamethoxazole in water samples before and after the oxidative treatment. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **2014**, *217*, 506. [CrossRef]
- ² Tambosi, J. L.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2008. [Link]
- ³ Bila, D. M.; Dezotti, M.; Fármacos no meio ambiente. *Química Nova* **2003**, *26*, 523. [CrossRef]
- ⁴ Carvalho, A. J. P.; Dordio, A. V.; Ramalho, J. P. P.; A DFT study on the adsorption of benzodiazepines to vermiculite surfaces. *Journal of Molecular Modeling* **2014**, *20*, 2336. [PubMed]

- ⁵ Nunes, C. N.; Pauluk, L. E; Dos anjos, V. E; Lopes, M. C.; Quináia, S. P.; New approach to the determination of contaminants of emerging concern in natural water: study of alprazolam employing adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Springer-Verlag* **2015**, *407*, 6171. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁶ Miranda, L; Pereira, V. C; Machado, C. S; Torres, Y.R; Dos Anjos, V.E; Quináia, S. P. Direct Determination of Nimesulide in Natural Waters and Wastewater by Cathodic Stripping Voltammetry. *Environmental Contamination and Toxicology* **2017**, *73*, 631. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Mastroianni, N; Postigo, C; De Alda, L. M.; Barceló, D. Illicit and abused drugs in sewage sludge: Method optimization and occurrence. *Journal of Chromatography A* **2013**, *29*, 1322. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Subedi, B; Lee, S; Moon, H. B; kannan, k. Psychoactive pharmaceuticals in sludge and their emission from wastewater treatment facilities in Korea. *Environmental Science Technoly* **2013**, *47*, 13321. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Esteban, S; Valcárcel, Y; Catalá, M; Castromil, G. Psychoactive pharmaceutical residues in the watersheds of Galicia. *Gaceta Sanitaria* **2012**, *26*, 457. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Wu, M; Xiang, J; Que, C; Chen, F; Xu, G. Occurrence and fate of psychiatric pharmaceuticals in the urban water system of Shanghai, China. *Chemosphere* **2015**, *138*, 486. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹¹ Sousa, I. E. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Fernando Pessoa, Brasil, 2015. [[Link](#)]
- ¹² Verlicchi, P.; A.L Aukidy, M.; Zambello, E.; Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-A review *Science of the Total Environment* **2012**, *429*, 123. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Cooney, D. O.; *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, CRC Press: Florida, 1999.
- ¹⁴ Crini, G.; Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science* **2005**, *30*, 38. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Dabrowski, A.; Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, *93*, 135. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Gurgel, L. V. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil, 2007. [[Link](#)]
- ¹⁷ Mckay, G.; *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. CRC Press: Boca Raton, 1996. [[Link](#)]
- ¹⁸ MOREIRA, S. de A; *Dissertação de Mestrado em Saneamento Ambiental*, Universidade Federal do Ceará, 2008. [[Link](#)]
- ¹⁹ Badia-Fabregat, M.; Lucas, D; Gros, M; Rodríguez-Mozaz, S; Barceló, D; Caminal, G; Vicent, T. Identification of some factors affecting pharmaceutical active compounds (PhACs) removal in real wastewater. Case study of fungal treatment of reverse osmosis concentrate. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *283*, 663. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁰ Fincur, N. L; Krstic, J. B; Sibul, F. S; Sojic, D. V; Despotovic, V. N; Banic, B. D; Agbaba, J. R; Abramovic, B. F. Removal of alprazolam from aqueous solutions by heterogeneous photocatalysis: Influencing factors, intermediates, and products. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *307*, 1105. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Gabarrón, S; Gernjak, W; Valero, F; Barceló, A; Petrovic, M; Rodriguez-Roda, I. Evaluation of Emerging Contaminants in a Drinking Water Treatment Plant using Electrodialysis Reversal Technology. *Journal of Hazardous Materials* **2016**, *309*, 192. [[CrossRef](#)]
- ²² Liguori, R., Faraco, V.; Biological processes for advancing lignocellulosic waste biorefinery by advocating circular economy. *Bioresource Technology* **2016**, *215*, 13. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²³ C. P., Silva; Jaria, G.; Otero, M.; Esteves, V. I.; Calisto, V. Waste-based alternative

- adsorbents for the remediation of pharmaceutical contaminated waters : Has a step forward already been taken ?. *Bioresource Technology* **2018**, *250*, 888. [CrossRef]
- ²⁴ ABNT NBR 12075. Carvão ativado pulverizado - Determinação granulométrica. [Link]
- ²⁵ Lima, D. L. S.; Quinaia, S. P.; Yanarico, V. N. O. Recuperação e Reaproveitamento da Mistura de Carvão Ativado e Terras Diatomáceas Usada em Processos de Purificação de Xaropes. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 1853. [CrossRef]
- ²⁶ Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309. [CrossRef]
- ²⁷ ASTM D 2866-94 (Reapproved 1999). Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. [Link]
- ²⁸ ABNT NBR 12076 – Determinação da Massa Específica Aparente. [Link]
- ²⁹ ASTM. D 3838-80. Standard test method for pH of activated carbon, 2000. [Link]
- ³⁰ ASTM D 4607-94(Reapproved 1999). Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. [Link]
- ³¹ Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* **1994**, *32*, 759. [CrossRef]
- ³² Barbosa, C. S; Santana, S. A. A; Bezerra, C. W. B; Silva, H. A. S. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Química Nova* **2014**, *37*, 447. [CrossRef]
- ³³ Fierro, V; Torné-Fernandéz, V; Montane, D; Celzard, C. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *111*, 276. [CrossRef]
- ³⁴ Nascimento, R. F. DO.; Lima, A. C. A. D.; Vidal, C. B.; Melo, D. D. Q.; Raulino, G. S. C.; *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Imprensa Universitária: Fortaleza, 2014.
- ³⁵ ASTM D3860-98. Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. [Link]
- ³⁶ Castilla, M. C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* **2004**, *42*, 83. [CrossRef]
- ³⁷ Zago, J. F; *Tese de doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2010. [Link]
- ³⁸ Di Bernardo, L.; Dantas, Â. D. B. Métodos e técnicas de tratamento de água. *Engenharia Sanitaria e Ambiental* **2006**, *11*, 107. [CrossRef]
- ³⁹ Brandão, P. C; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2006. [Link]
- ⁴⁰ Leusch, A.; Volesky, B. The influence of film diffusion on cadmium biosorption by marine biomass. *Journal of Biotechnology* **1995**, *43*, 1. [CrossRef]
- ⁴¹ Tarley, C. R. T.; Arruda, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere* **2004**, *54*, 987. [CrossRef]
- ⁴² Cho, M. J; Scahill, T. A; Hester, J. B. Kinetics and Equilibrium of the Reversible Alprazolam Ring-Opening Reaction **1983**, *72*, 356. [PubMed]
- ⁴³ Bacalum, E.; Cheregi, M.; David, V. Retention behaviour of some benzodiazepines in solid-phase extraction using modified silica adsorbents having various hydrophobicities. *Revue Roumaine Chimie* **2015**, *60*, 891. [Link]
- ⁴⁴ De Lima, L. S.; Quinaia, S. P.; Melquiades, F.L.; de Biasi, G. E. V.; Garcia, J.R. Characterization of activated carbons from different sources and the simultaneous adsorption of Cu, Cr, and Zn from metallurgic effluent. *Separation and Purification Technology* **2014**, *122*, 421. [CrossRef]
- ⁴⁵ Souza, G. P.; Filgueira, M.; Rosenthal, R.; Holanda, J. N. F.; Caracterização de material

- compósito diatomáceo natural. *Cerâmica* **2003**, *49*, 40. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ França, S. C. A.; Luz, A. B.; Inforçati, P. F.; Em: Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações, 2008, Cap. 20. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Tsang, D. C.; Hu, J.; Liu, M. Y.; Zhang, W.; Lai, K. C.; Lo, I. M. Activated Carbon Produced from Waste Wood Pallets: Adsorption of Three Classes of Dyes. *Water, Air, and Soil Pollution* **2007**, *184*, 141. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Giles, C. H.; D'Silva, A. P.; Easton, I. A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid And Interface Science* **1974**, *47*, 766. [[Link](#)]
- ⁴⁹ Luo, Y; Guo, W; Ngo, H.H; Nghiem, L. D; Hai, F. I. H; Zhang, J; Liang, S; Wang, X.C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment* **2014**, *473*,619. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁰ Nie, Y.; Qiang, Z.; Zhang, H.; Ben, W. Fate and seasonal variation of endocrine-disrupting chemicals in a sewage treatment plant with A/A/O process. *Separation and Purification Technology* **2012**, *84*, 9. [[CrossRef](#)]
- ⁵¹ Hai, F. I.; Tessmer, K.; Nguyen, L. N.; Kang, J.; Price, W. E., Nghiem, L. D. Removal of micropollutants by membrane bioreactor under temperature variation. *Journal of Membrane Science* 2011, *383*, 144. [[CrossRef](#)]
- ⁵² Suarez, S.; Lema, J. M.; Omil, F. Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research* **2010**, *44*, 3214. [[CrossRef](#)]
- ⁵³ Mendoza, A.; Rodríguez-Gil, J. L.; González-Alonso, S.; Mastroianni, N.; López De Alda, M.; Barceló, D.; Valcárcel, Y. Drugs of abuse and benzodiazepines in the Madrid Region (Central Spain): Seasonal variation in river waters, occurrence in tap water and potential environmental and human risk. *Environment International* **2014**, *70*, 76. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]