



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



# ADSORÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO EM CARVÃO ATIVADO

AUTOR: GIOVANI SPIAZZI PRIGOL  
ORIENTAÇÃO: PROFESSORA DOUTORA LILIANA AMARAL FÉRIS  
COORIENTAÇÃO: ENGENHEIRA PAOLA DEL VECCHIO

PORTO ALEGRE, JULHO DE 2018.

## Sumário

SUMÁRIO .....	II
AGRADECIMENTOS.....	IV
RESUMO .....	V
LISTA DE FIGURAS .....	VI
LISTA DE TABELAS .....	VII
LISTA DE QUADROS .....	VIII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XI
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. OBJETIVO PRINCIPAL .....	2
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. FÁRMACOS.....	3
2.1.1. <i>Fármacos no meio ambiente</i> .....	4
2.1.2. <i>Diclofenaco sódico</i> .....	5
2.2. TECNOLOGIAS APLICADAS AO TRATAMENTO DE ÁGUAS E ESGOTOS.....	7
2.3. ADSORÇÃO.....	9
2.3.1. <i>Mecanismos de adsorção</i> .....	10
2.3.2. <i>Influência das variáveis no processo de adsorção</i> .....	10
2.3.3. <i>Cinética de adsorção</i> .....	11
2.3.4. <i>Isotermas de adsorção</i> .....	12
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
3.1. ESPECIFICAÇÃO DOS REAGENTES E DO SÓLIDO ADSORVENTE .....	14
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO ADSORVENTE .....	14
3.3. SOLUÇÕES AQUOSAS DE DICLOFENACO SÓDICO .....	14
3.4. EQUIPAMENTOS .....	14
3.5. ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	15
3.5.1. <i>Determinação do pH</i> .....	15
3.5.2. <i>Determinação do tempo de residência</i> .....	16

---

3.5.3.	<i>Determinação da concentração de sólido adsorvente</i>	16
3.5.4.	<i>Isoterma de adsorção</i>	16
3.5.5.	<i>Determinação da concentração de DCF</i>	17
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO ADSORVENTE	19
4.2.	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE CONTATO	20
4.3.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	22
4.4.	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDO ADSORVENTE	24
4.5.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	25
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	28
6.	REFERÊNCIAS	29

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos meus pais, Tânia e Augusto, e minha irmã, Gabriela, por sempre me incentivarem e apoiarem nas decisões que tomei e por todo o suporte emocional e financeiro.

Ao meu namorado Pedro, por me incentivar na escrita desse trabalho, por gerenciar muitas tarefas para mim e por me suportar emocionalmente.

A toda a minha família em Erechim que sempre torceu por mim e acreditou nos meus sonhos, vó, vó, tios, tias e primos.

À professora Liliana por ter aceitado meu pedido de orientação, disponibilizado espaço do laboratório e me direcionado na escrita desse trabalho. À Paola que me ajudou muito na escrita desse trabalho, sempre com muito bom humor e fez tudo parecer fácil e alcançável.

Às melhores amigas que a Engenharia me trouxe: Arielli, Cassandra, Fernanda, Luiza e Paola, por sempre me entenderem, partilharem dores e alegrias e sempre me fazerem rir.

À Rafaela com quem compartilho todos os dias de Andritz, e a todos os outros colegas e superiores que sempre me apoiaram e contribuíram com minha formação.

A todos vocês, meus sinceros agradecimentos.

## Resumo

A presença de poluentes emergentes em matrizes aquáticas, como os fármacos, é uma crescente preocupação ambiental. Mesmo em concentrações muito baixas, seus efeitos a longo prazo na natureza são ainda desconhecidos. Os fármacos merecem grande atenção enquanto contaminantes, visto que processos convencionais de tratamento de efluentes não conseguem removê-los com eficiência. O diclofenaco (DCF) é um anti-inflamatório amplamente utilizado no tratamento de diversos sintomas e que não requer prescrição médica. Ele é o composto apresenta a maior toxicidade aguda na classe dos anti-inflamatórios não esteroides. Entre os processos de tratamento disponíveis, a adsorção apresenta características promissoras sob os aspectos econômicos e de eficiência de remoção de poluentes. Neste contexto, o presente estudo teve por objetivo avaliar a remoção de DCF de soluções aquosas através da adsorção em carvão ativado comercial granular. Os experimentos realizados em batelada, consistiram no estudo da influência do tempo de adsorção e da concentração de sólido adsorvente, com o objetivo de se encontrar as condições ótimas de operação. O estudo cinético foi realizado pela comparação dos modelos de pseudoprimeira ordem (PPO) e pseudosegunda ordem (PSO). Além disto, foi construída a isoterma de equilíbrio para este sistema e os modelos de Freundlich e Langmuir foram ajustados aos dados experimentais. O pH utilizado em todos os experimentos foi o natural da solução, próximo a 5,5. Os melhores resultados foram obtidos no tempo de contato de 90 minutos e com a concentração de sólido adsorvente de 8 g L<sup>-1</sup>. Com estas condições obteve-se 80,3 % de remoção do poluente. O modelo cinético que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais foi o de pseudoprimeira ordem ( $R^2=0,994$ ), com os parâmetros  $q_1$  de 1,399 mg g<sup>-1</sup> e  $k_1$  igual a 0,021 min<sup>-1</sup>. Na avaliação das isotermas, o modelo de Freundlich apresentou o maior coeficiente de determinação ( $R^2$ ), igual a 0,99, com os parâmetros  $n$  igual a 2,411 e  $k_F$  de 0,900 L mg<sup>-1</sup>. Estes resultados indicaram que o processo de adsorção proposto apresenta grande potencial para a resolução do problema representado pela contaminação de diclofenaco em água e efluentes.

## Lista de figuras

<b>Figura 2.1.</b> Destino dos fármacos no meio ambiente (adaptado de WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2011). _____	4
<b>Figura 2.2.</b> Estrutura molecular do diclofenaco sódico (SIGMA-ALDRICH, 2018). _____	6
<b>Figura 3.1.</b> Agitador de Wagner (esquerda) e agitador de bancada refrigerado (direita).____	15
<b>Figura 3.2.</b> Curva de calibração do DCF por espectrofotometria UV/visível. _____	18
<b>Figura 4.1.</b> Concentração residual ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e remoção (%) do DCF em função do tempo de ensaio. _____	20
<b>Figura 4.2.</b> Quantidade adsorvida pelo tempo na adsorção do diclofenaco em carvão ativado e ajuste aos modelos cinéticos de PPO e PSO ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , $C_{\text{carvão}} = 4 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural – em torno de 5,5). _____	22
<b>Figura 4.3.</b> Concentração residual ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e remoção (%) do DFC em função da concentração de carvão ativado ( $\text{g L}^{-1}$ ). _____	24
<b>Figura 4.4.</b> Isotermas de adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado e ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich para a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ( $C_{\text{carvão}} = 8 \text{ g L}^{-1}$ , $t = 3 \text{ h}$ e pH natural). _____	27

## Lista de tabelas

<b>Tabela 4.1.</b> Adsorventes estudados na adsorção de DCF do meio aquoso (adaptado de BHADRA; SEO; JHUNG, 2016). _____	<b>19</b>
<b>Tabela 4.2.</b> Análise de variância para os ensaios de adsorção de DCF entre os tempos de 90, 120 e 150 minutos ( $\alpha=0,05$ ). _____	<b>21</b>
<b>Tabela 4.3.</b> Parâmetros dos ajustes dos modelos de PPO e PSO aos dados experimentais da cinética de adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado. _____	<b>23</b>
<b>Tabela 4.4.</b> Análise de variância para os ensaios de adsorção de DCF entre os tempos de 90, 120 e 150 minutos ( $\alpha=0,05$ ). _____	<b>25</b>
<b>Tabela 4.5.</b> Parâmetros dos modelos de Freundlich e Langmuir para adsorção de DFC a 25 °C. _____	<b>26</b>

## Lista de Quadros

**Quadro 2.1.** Estrutura molecular e propriedades físico-químicas do diclofenaco sódico (SIGMA-ALDRICH, 2018).\_\_\_\_\_ **6**

**Quadro 2.2.** Características de adsorção física e química (adaptado de RUTHVEN, 1985).\_\_\_\_\_ **10**

## Lista de símbolos

A – Absorbância

a – Coeficiente angular de reta

C – Concentração da solução aquosa ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_e$  – Concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_i$  – Concentração inicial de soluto na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$k_L$  – Constante de energia de sorção de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ )

$k_F$  – Constante de energia de sorção de Freundlich ( $\text{L mg}^{-1}$ )

$k_1$  – Constante de velocidade de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

$k_2$  – Constante de velocidade de pseudosegunda ordem ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

$M_S$  – Massa de sólido adsorvente (g)

N – Número de experimentos

n – Parâmetro empírico de Freundlich

$q_e$  – Quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{e,calc}$  – Quantidade adsorvida no equilíbrio calculada pelos modelos ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{e,exp}$  – Quantidade adsorvida no equilíbrio obtida experimentalmente ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$\overline{q_{e,exp}}$  – Quantidade média adsorvida no equilíbrio obtida experimentalmente ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{m\acute{a}x}$  – Constante de capacidade máxima de sorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_t$  – Quantidade de soluto adsorvido no tempo t ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_1$  – Capacidade máxima de adsorção pelo modelo de pseudoprimeira ordem ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_2$  – Capacidade máxima de adsorção pelo modelo de pseudosegunda ordem ( $\text{mg g}^{-1}$ )

t – Tempo (min)

$R^2$  – Coeficiente de determinação

UV – Ultravioleta

V – Volume de solução (L)

$\alpha$  – Significância nos testes estatísticos

## Lista de abreviaturas e siglas

AINE – Anti-inflamatório não esteroide

ANOVA – Analysis of variance – Análise de variância

ANVISA – Agência nacional de vigilância sanitária

DDA – Dose diária aceitável

DCF – Diclofenaco sódico

ETE – Estação de tratamento de esgoto

ETA – Estação de tratamento de água

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

P.A. – Pureza analítica

POA – Processo oxidativo avançado

pH – Potencial de hidrogênio

PPO – Pseudoprimeira ordem

PSO – Pseudosegunda ordem



## 1. Introdução

Os fármacos consistem em um grupo grande e diverso de compostos designados para efeitos específicos na medicina humana e veterinária. Com o aumento da expectativa de vida, uma das consequências é o aumento do consumo dessas substâncias e seu descarte ao meio ambiente. Apesar da maior atenção dada, nos últimos 15 anos, à presença de fármacos no meio ambiente, no Brasil esses poluentes ainda são introduzidos no meio ambiente sem tratamento específico, tendo impacto sobre as fontes de água, ecossistemas e saúde humana (KHETAN; COLLINS, 2007; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013; SCOTT *et al.*, 2018; STARLING; LEÃO; AMORIM, 2018).

Os produtos farmacêuticos chegam ao meio ambiente através de muitas rotas, incluindo excreção humana ou de animais, efluentes de águas residuais, lodos de esgoto tratado, resíduos industriais, resíduos médicos de instalações de saúde e veterinária, lixiviados de aterros sanitários e biossólidos, dentre outros. Entre os diversos fármacos existentes, o diclofenaco é um anti-inflamatório amplamente utilizado no tratamento de diferentes sintomas, além de apresentar a maior toxicidade aguda na classe dos anti-inflamatórios não esteroides. É frequentemente detectado em efluentes e águas de superfície, com concentrações que variam de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ . É a 12ª substância genérica mais vendida globalmente, o que por sua vez, resulta na presença constante do DCF em efluentes no mundo inteiro (ÁLVAREZ *et al.*, 2015; NIETO *et al.*, 2017; LONAPPAN *et al.*, 2018).

A presença dos compostos farmacêuticos em efluentes é reportada nas correntes tratadas em inúmeros estudos, mesmo após o efluente passar por processos convencionais, mostrando a ineficácia desses métodos em remover os poluentes emergentes e a necessidade de tratamentos específicos para tal (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009; ROSAL *et al.*, 2010; LONAPPAN *et al.*, 2018). Filtração por membranas, adsorção em carvão ativado e processos oxidativos avançados (POAs) são técnicas necessárias para remover fármacos antes de desinfecção química ou por UV. Em comparação com os demais métodos, a adsorção, foco do presente trabalho, apresenta vantagens como o baixo custo, a facilidade de operação, a não geração de compostos tóxicos e a possibilidade de regeneração do sólido adsorvente (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013; ÁLVAREZ *et al.*, 2015).

As propriedades físico-químicas de adsorventes e adsorvatos como hidrofobicidade, grupos funcionais de superfície, tamanho de poros, área de superfície externa e composição química determinam a eficiência de remoção juntamente com outros parâmetros experimentais, como pH e temperatura. O carvão ativado comercial, adsorvente utilizado neste trabalho, apresenta algumas vantagens frente à outros adsorventes como área superficial relativamente elevada, estrutura e distribuição dos poros favoráveis ao processo e possibilidade de regeneração (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

### 1.1. Objetivo principal

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar a remoção de diclofenaco sódico de soluções aquosas pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado comercial como sólido adsorvente.

### 1.2. Objetivos específicos

Os objetivos secundários consistem em avaliar a influência do tempo de contato entre as fases e a concentração de sólido adsorvente; realizar um estudo sobre a cinética do processo, e, por fim, realizar o estudo do equilíbrio de adsorção com a construção de uma isoterma de adsorção, com ajuste de dois modelos matemáticos de isotermas existentes na literatura à curva experimental.

## 2. Revisão bibliográfica

A problemática da presença de fármacos em corpos hídricos, os tratamentos empregados para sua remoção, além dos princípios de adsorção, serão abordados nesse capítulo para contextualização do presente trabalho.

### 2.1. Fármacos

Os fármacos consistem em um grupo grande e diverso de compostos designados para efeitos específicos na medicina humana e veterinária. São definidos como substâncias responsáveis por uma ação fisiológica ou farmacológica e usados em diagnóstico, alívio de sintomas, tratamento ou prevenção de doenças (KHETAN; COLLINS, 2007). Tanto as drogas prescritas quanto as não prescritas são uma preocupação de saúde pública, sendo causadoras de problemas – automedicação, drogas ilícitas, além de responsáveis pela qualidade de vida e longevidade – tratamento e cura de doenças.

A expectativa de vida brasileira aumentou de 54 anos, em 1960, para 75,5 anos, em 2016 (IBGE, 2016). Dessa forma, espera-se que o consumo e descarte ao meio ambiente de fármacos frequentemente consumidos por pessoas idosas também aumente no Brasil e no mundo, uma vez que essa é uma tendência internacional (STARLING; LEÃO; AMORIM, 2018).

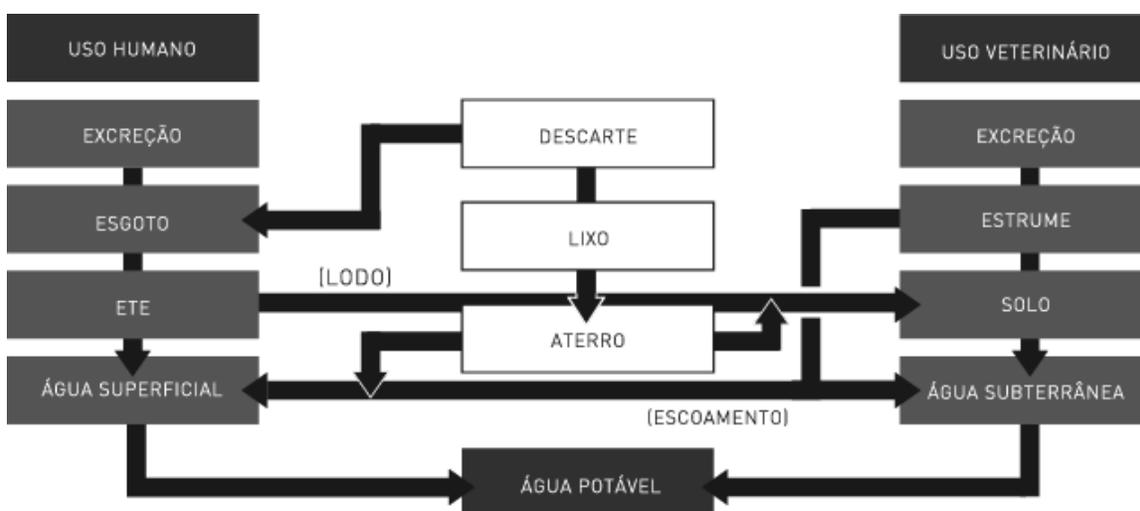
Nos últimos quinze anos, a atenção dada aos fármacos, hormônios e outros contaminantes presentes nos efluentes como químicos bioativos cresceu fortemente e, agora, este assunto é reconhecido como um problema ambiental global (SCOTT *et al.*, 2018). Estes poluentes ainda estão sendo introduzidos no meio ambiente sem tratamento específico, podendo ter impacto sobre as fontes de água, ecossistemas e saúde humana (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013).

Na Europa e Estados Unidos, as leis ambientais já foram atualizadas para incluir um programa de monitoramento de fármacos, assim como sua remoção nos tratamentos de efluentes (STARLING; LEÃO; AMORIM, 2018). Porém, a legislação brasileira ainda não foi revisada para incluir o monitoramento das fontes de água potável em termos da presença de fármacos (PEREIRA *et al.*, 2016; STARLING; LEÃO; AMORIM, 2018).

### 2.1.1. Fármacos no meio ambiente

Os produtos farmacêuticos chegam ao meio ambiente através de muitas rotas, incluindo excreção humana ou de animais, efluentes de águas residuais, lodos de esgoto tratado, resíduos industriais, resíduos médicos de instalações de saúde e veterinária, lixiviados de aterros sanitários e biossólidos, dentre outros (Figura 2.1). Estas substâncias e seus metabólitos sofrem atenuação natural por adsorção, diluição ou degradação no meio ambiente, dependendo de sua hidrofobicidade e biodegradabilidade e da temperatura (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2011).

**Figura 2.1.** Destino dos fármacos no meio ambiente (adaptado de WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2011).



Compostos farmacêuticos são desenvolvidos para ter efeito sobre os organismos em baixas concentrações, e muitos são altamente solúveis em água, principalmente para serem facilmente administrados (HOFMAN-CARIS *et al.*, 2017). Segundo Webb *et al.*, (2003), baseado na expectativa de vida e concentração das drogas presentes na água potável, durante a vida, para 90% dos compostos testados, chega-se a tomar 0,2 doses terapêuticas desses fármacos. Apesar do baixo número, ainda é necessário estabelecer uma dose diária aceitável (DDA) dos fármacos presentes no estudo.

A toxicidade dos fármacos já afeta muitos organismos aquáticos como algas, invertebrados, peixes e muitos tipos de plantas (CRANE; WATTS; BOUCARD, 2006). Há estudos que mostram tanto uma mudança no comportamento de peixes (MCCALLUM *et al.*, 2017) até casos de bioacumulação (ZENKER *et al.*, 2014; PUCKOWSKI *et al.*, 2016; GRABICOVA *et al.*, 2017). Entre as respostas analisadas, os autores observaram redução

do crescimento, aumento da biomassa e aumento da razão feminino / masculino em animais, em experimentos de exposição a sedimentos em baixas concentrações com diferentes produtos farmacêuticos (NIETO *et al.*, 2017).

Os grupos de fármacos mais comumente detectados nas matrizes aquáticas são: anti-inflamatórios e analgésicos (paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno, naproxeno e diclofenaco); antidepressivos (benzodiazepinas); antiepilépticos (carbamazepina); reguladores lipídicos (fibratos);  $\beta$ -bloqueadores (atenolol, propranolol e metropolol); anti-histamínicos e anti-úlceras (ranitidina e famotidina); antibióticos (tetraciclina, betalactamas, penicilinas, quinolonas, sulfonamidas, fluoroquinolonas, cloranfenicol e derivados de imidazol) e hormônios (17- $\alpha$ -etinilestradiol e 17- $\beta$ -estradiol) (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013).

A ocorrência de fármacos em recursos hídricos é mostrada desde estudos em 1970 nos Estados Unidos, onde foram detectados mais de 50 fármacos em 30 estados (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2011). No Brasil, estudos na região norte do país (onde não há tratamento de esgoto suficiente para a população) indicaram a ocorrência de diclofenaco, carbamazepina, metropolol e propranolol comparáveis com níveis encontrados nos rios da Europa. Isso pode significar uma baixa eficiência na remoção destes compostos pelos tratamentos convencionais, porém padrões de consumo, contexto epidemiológico, regulamentação e regras de prescrição variam muito de acordo com os países. A presença de diclofenaco, ibuprofeno, carbamazepina e atenolol foi detectada em concentrações similares em países como México e Argentina, confirmando a relação com outros países em desenvolvimento (STARLING; LEÃO; AMORIM, 2018).

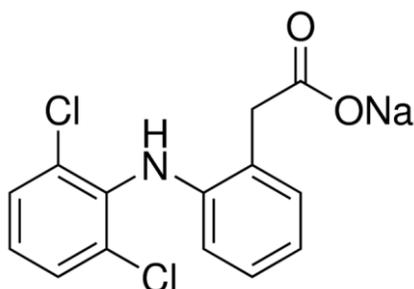
Ainda no Brasil, concentrações de ácido acetilsalicílico e paracetamol, maiores do que encontradas na Europa, foram detectadas em São Paulo. No mesmo estudo, foram encontrados diclofenaco e atenolol em 94% a 100% das amostras de água do mar testadas (STARLING; LEÃO; AMORIM, 2018), e antidepressivos foram detectados em amostras coletadas a 8,4 km de distância da fonte geradora. Alguns fármacos também são adsorvidos na argila ou lama e podem reaparecer em outros locais, levados por diversos agentes (MILLER *et al.*, 2018).

### 2.1.2. Diclofenaco sódico

O sal sódico do diclofenaco (DCF) (Figura 2.2) é um anti-inflamatório não esteroideal (AINE) que atua como um inibidor competitivo e irreversível da prostaglandina sintetase.

Suas atividades analgésica e anti-inflamatória são baseadas na prevenção da síntese de metabólitos do araquinodato via inibição da ciclooxigenase. Verifica-se que impede a conversão do ácido araquidônico em prostaglandinas, que medeiam o processo inflamatório (SIGMA-ALDRICH, 2018).

**Figura 2.2.** Estrutura molecular do diclofenaco sódico (SIGMA-ALDRICH, 2018).



O diclofenaco é um composto com a maior toxicidade aguda dentro dos anti-inflamatórios não esteroides. Foi incluído na Lista de Contaminantes Prioritários da União Europeia (2013/39/EU Directive) devido a sua eco toxicidade e baixa remoção em estações de tratamento de esgoto (ÁLVAREZ *et al.*, 2015). É frequentemente encontrado em efluentes e águas de superfície, com concentrações de aproximadamente 1 a 2  $\mu\text{g L}^{-1}$ , havendo casos cuja detecção seja de até 5.92  $\mu\text{g L}^{-1}$  (NIETO *et al.*, 2017).

Estima-se que cerca de  $1443 \pm 58$  toneladas de DCF sejam consumidas globalmente todos os anos, o que o torna a 12ª substância genérica mais vendida no mundo, com US\$  $1,61 \pm 15\%$  bilhões de vendas por ano. Esse grande consumo, por sua vez, resulta na presença constante do DCF em efluentes no mundo inteiro. A remoção e/ou degradação incompleta do DCF em estações de tratamento de água leva à sua presença em águas superficiais e mesmo em água potável. (LONAPPAN *et al.*, 2018).

**Quadro 2.1.** Estrutura molecular e propriedades físico-químicas do diclofenaco sódico (SIGMA-ALDRICH, 2018).

<b>Fórmula Molecular</b>	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NNaO}_2$
<b>Massa Molar</b>	294.05 $\text{g mol}^{-1}$
<b>Constante de Dissociação do Ácido (pKa)</b>	$\sim 4.1^a$
<b>Solubilidade em Água</b>	50 $\text{mg mL}^{-1}$ a 20 °C
<b>Tamanho da molécula</b>	0,96 × 0,97 nm <sup>b</sup>

<sup>a</sup> LLINÀS *et al.*, 2007. <sup>b</sup> TORRELLAS *et al.*, 2015.

Desde o início dos anos 2000, os efeitos ambientais do anti-inflamatório diclofenaco (DCF) tornaram-se uma preocupação crescente. Um dos gatilhos tem sido a quase extinção de várias espécies de abutres subcontinentais asiáticos devido ao consumo de carcaças de bovinos tratados com DCF, o que resultou em insuficiência renal, geralmente levando à morte. O mesmo cenário também é provável que se repita em abutres africanos. Vários estudos publicados desde o início dos anos 2000 mostraram que o diclofenaco é o fármaco mais frequentemente detectado no meio ambiente. Esse alto percentual de detecção pode ser explicado por seu alto uso em atendimento médico humano e veterinário (BONNE *et al.*, 2018).

## 2.2. Tecnologias aplicadas ao tratamento de águas e esgotos

Os compostos farmacêuticos são reportados em inúmeros estudos como ainda presentes na corrente de efluente, mesmo após os tratamentos convencionais, mostrando a ineficácia desses métodos em remover os poluentes emergentes (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009; ROSAL *et al.*, 2010; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013; LONAPPAN *et al.*, 2018).

O tratamento convencional em estações de tratamento de efluentes seguem algumas etapas, geralmente compostas de uma fase preliminar, primária e secundária. No tratamento preliminar, sólidos brutos como objetos grandes, trapos e areia são removidos, pois podem danificar o equipamento. No tratamento primário, uma operação física, geralmente sedimentação, é usada para remover os materiais flutuantes e sedimentáveis encontrados nas águas residuais. Além do tratamento físico, produtos químicos são adicionados para melhorar a remoção de sólidos suspensos e, em menor extensão, sólidos dissolvidos. No tratamento secundário, processos biológicos e químicos são usados para remover a maior parte da matéria orgânica. No tratamento avançado ou terciário, combinações adicionais de operações unitárias e processos são usados para remover sólidos suspensos residuais e outros constituintes que não são reduzidos significativamente pelo tratamento secundário convencional (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2014).

A natureza não biodegradável e a “pseudo-persistência” de muitos produtos farmacêuticos os fazem escapar aos processos de tratamento convencionais, permitindo-lhes alcançar os fluxos de água de superfície e distribuírem-se no ambiente (ROSAL *et al.*,

2010; RIGOBELLO *et al.*, 2013; DE FRANCO *et al.*, 2018; KANAKARAJU; GLASS; OELGEM, 2018).

Vários fármacos não são removidos com eficiência pelos processos de tratamento secundário. A remoção ineficaz de fármacos no tratamento secundário pode ser atribuída à transformação destes em subprodutos ou metabólitos e a conjugação de fármacos alvo. A exposição a antibióticos, agentes antibacterianos e  $\beta$ -bloqueadores pode induzir efeitos tóxicos ou inibitórios sobre as bactérias do lodo ativado e alterar a comunidade microbiana, resultando em baixa eficiência de remoção (YANG *et al.*, 2017).

Sobre o diclofenaco sódico, Rosal *et al.* (2010) reportaram 5% de remoção de DCF depois de tratamento biológico de efluente urbano e nenhuma remoção usando filtros de gotejamento e lodo ativado. Nieto *et al.* (2017) mencionaram uma remoção de DFC em torno de 22 a 39% em tratamentos convencionais. Rigobello *et al.* (2013) mostraram resultados de remoção de 15% de DFC usando cloração seguido de coagulação, floculação, sedimentação e filtração por areia. Já Yang *et al.* (2017) mostraram que menos de 28% do diclofenaco foi removido em tanques de sedimentação e menos de 25% foi removido durante o tratamento secundário.

A transformação de vários fármacos e produtos de cuidado pessoal em subprodutos que podem ser mais nocivos também foi identificada no processo de cloração. Portanto, o uso dos processos de tratamento terciário em ETEs, ou seja, tecnologias avançadas de tratamento, como filtração por membranas, adsorção em carvão ativado e processos oxidativos avançados (POAs) são comumente necessárias para remover fármacos antes de desinfecção química ou por UV (YANG *et al.*, 2017).

Processos de filtração de membrana, tais como nanofiltração e osmose inversa, são alternativas promissoras para a eliminação de fármacos de águas residuais. Esses processos geralmente mostram eficiências significativas de remoção de fármacos. No entanto, estas membranas ainda são ligeiramente permeáveis a alguns poluentes relativamente pequenos. Aproximadamente 60% de diclofenaco e naproxeno foram retidos por membranas, enquanto apenas uma pequena proporção de carbamazepina foi removida (YANG *et al.*, 2017). Em contrapartida,, membranas apresentam altos custos de material e de energia, além de muitos empecilhos de manutenção, como entupimento (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013).

Segundo Kanakaraju; Glass; Oelgem (2018), POAs comumente aplicados para o tratamento de efluentes farmacêuticos incluem três tipos: processos fotoquímicos (oxidação UV – UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foto-Fenton, fotocatalise); processos não fotoquímicos (Fenton, ozonização, ultrassom, sonólise, radiação) e processos híbridos ou combinados (ozonização fotocatalítica, fotoeletrocatalise). POAs podem alterar a polaridade e grupos funcionais dos fármacos alvo. Os resultados indicaram que as ETA convencionais equipadas com ozônio/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> melhoraram muito a remoção dessas moléculas.

De acordo com Yang *et al.* (2017), diclofenaco e ibuprofeno foram removidos em até 97% e 98%, respectivamente. No entanto, há uma preocupação substancial em relação à aplicação de POAs para remoção de produtos de cuidado pessoal. Por exemplo, há indícios de que os produtos de oxidação de certos fármacos geraram um risco maior de toxicidade aguda do que o composto de origem (ÁLVAREZ *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2017).

A adsorção, por sua vez, pode ser apresentada como uma alternativa na remoção de micropoluentes dos efluentes. Adsorventes comerciais, geralmente com caráter microporoso, foram testados na remoção desses compostos, levando a longos períodos de operação. Por outro lado, os carvões mesoporosos podem adsorver moléculas maiores, como corantes ou compostos orgânicos, proporcionando melhor desempenho cinético. (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013; ÁLVAREZ *et al.*, 2015).

Entre os adsorventes mais eficazes, o carvão ativado granular tem sido amplamente utilizado para remover contaminantes orgânicos de água. O carvão ativado demonstra ter alta capacidade de adsorção aliada a uma alta área superficial. Também é relativamente barato e pode ser facilmente regenerado (DE FRANCO *et al.*, 2018).

Já no estudo de YANG *et al.*, (2017), as taxas de eliminação variaram para diferentes tipos de produtos farmacêuticos. Por exemplo, as eficiências de remoção de mebeverina e diclofenaco foram 84% a 99%. Em contraste, a carbamazepina e o propranolol exibiram taxas de remoção relativamente baixas de 17% a 23%

### 2.3. Adsorção

A adsorção consiste em um fenômeno físico-químico em que componentes de uma fase fluida, denominados de adsorvatos, são transferidos para a superfície de uma fase sólida – adsorvente. Essa migração de uma fase para outra devido à existência de uma

diferença de concentração entre o fluido e a superfície do adsorvente como força motriz. Uma vez que o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção.

A adsorção se destaca como um método de tratamento eficaz para a remoção de vários contaminantes orgânicos emergentes, como os fármacos. Os carvões ativados de várias origens são os adsorventes convencionais estudados para a remoção de poluentes emergentes (LONAPPAN *et al.*, 2018).

### 2.3.1. Mecanismos de adsorção

O processo de adsorção pode ocorrer de duas maneiras. Aquele que consiste na troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato é conhecido como adsorção química ou quimissorção. O processo é chamado adsorção física ou fisissorção no caso em que o processo envolve forças de van der Waals. A fisissorção é um processo reversível, devido à magnitude das forças de van der Waals. Por outro lado, a quimissorção é um processo praticamente irreversível, devido à alteração da natureza química do adsorvato (HOMEM, 2001). As características gerais que diferenciam quimissorção de fisissorção podem ser sumarizadas na Tabela 2.2.

**Quadro 2.2.** Características de adsorção física e química (adaptado de RUTHVEN, 1985).

<b>Fisissorção</b>	<b>Quimissorção</b>
Baixo calor de adsorção (menor que 2 ou 3 vezes o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (maior que 2 ou 3 vezes o calor latente de vaporização)
Formação de monocamada ou multicamada. Não há dissociação das espécies adsorvidas. Somente significativa a baixas temperaturas.	Somente formação de monocamada. Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas. Possível em uma larga escala de temperatura.
Rápida, não ativada, reversível. Não há transferência de elétron embora possa haver polarização do adsorvato.	Ativada, pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente.

### 2.3.2. Influência das variáveis no processo de adsorção

As propriedades físico-químicas de adsorventes e adsorvatos como hidrofobicidade, grupos funcionais de superfície, tamanho de poros, área de superfície externa e

composição química determinam a eficiência de remoção juntamente com outros parâmetros experimentais, como pH, temperatura e tempo.

A adsorção, por ser um fenômeno de superfície, tem sua intensidade proporcional à área superficial específica. Quando as partículas do adsorvato são maiores, grande parte da superfície interna das partículas de adsorvato se torna indisponível. Portanto, volume específico de poros, além da distribuição do tamanho de poros são fatores importantes na adsorção. Pode-se citar os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e a natureza do material precursor como outros fatores influenciadores do processo (DOMINGUES, 2005; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Partículas podem interagir com adsorventes através de atração ou repulsão eletrostática, e essa interação varia de acordo com seus valores de pKa (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013). O DCF é considerado um ácido fraco, já que seu pKa está em torno de 4,1 (Tabela 2.1). Em pH ácido, Lonappan *et al.* (2018) reporta excelente remoção, que pode ser explicada com base na atração eletrostática entre o DCF carregado negativamente e a superfície positiva do carvão ativado. Além disso, mostrou que a eficiência de remoção foi reduzida em 60% com um aumento no pH para níveis básicos.

A energia cinética e a mobilidade das espécies do adsorvato podem sofrer um aumento com o aumento da temperatura, evidenciando o efeito da temperatura em processos de adsorção. Esse efeito deve-se principalmente a mudanças na constante da velocidade de adsorção. A alteração da temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico da solução. A taxa de difusão das moléculas do adsorvato sofrerá um aumento devido à diminuição da viscosidade da solução. Além disso, a temperatura pode influenciar no equilíbrio da adsorção, aumentando-o para um determinado adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

### 2.3.3. Cinética de adsorção

As quantidades adsorvidas em relação ao tempo de contato são importantes para avaliar a taxa e o tempo de equilíbrio de um sistema de adsorção. A análise de dados cinéticos é útil para a compreensão do projeto e do mecanismo de adsorção.

Com o desenvolvimento da teoria de equilíbrio de adsorção em superfícies sólidas heterogêneas, também foi desenvolvida a teoria da cinética de adsorção-dessorção em superfícies heterogêneas (DĄBROWSKI, 2001; NASCIMENTO *et al.*, 2014). A cinética de

adsorção é determinada pelas seguintes etapas: (1) difusão de moléculas da fase *bulk* (fluida) para o espaço de interface (superfície da partícula) – a chamada difusão externa; (2) difusão de moléculas no interior dos poros – difusão interna; (3) difusão de moléculas na fase superficial dos poros – difusão superficial.

Os modelos cinéticos de adsorção são baseados na etapa limitante do processo. Muitos modelos cinéticos foram estabelecidos para o estudo da adsorção de fármacos (AHMED, 2017). Dentre eles, os mais conhecidos e que foram usados nesse estudo: modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem.

O modelo de pseudoprimeira ordem (PPO) foi proposto por Lagergren (LAGERGREN, 1898). É a primeira equação de taxa a descrever este tipo de fenômeno, sendo largamente utilizada deste então. A Equação 2.1 descreve o modelo.

$$q_1 = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.1)$$

Onde:  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem;  $q_e$  e  $q_1$  correspondem, respectivamente, à quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo ( $t$ ), pelo modelo de PPO.

A cinética de pseudosegunda ordem (PSO) foi introduzida no meio da década de 80. No entanto, não se tornou popular até que Ho e McKay (HO; MCKAY, 1999) analisaram vários resultados experimentais retirados da literatura. O modelo é descrito pela Equação 2.2.

$$q_2 = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.2)$$

Onde:  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de pseudosegunda ordem;  $q_e$  e  $q_2$  correspondem, respectivamente, à quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo ( $t$ ), pelo modelo de PSO.

O modelo de PPO tem sido usado para reação reversível com um equilíbrio sendo estabelecido entre as fases líquida e sólida. Já o modelo de PSO assume que a etapa limitante seja a adsorção química (KUMAR; KING; PRASAD, 2006).

#### 2.3.4. Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção representam a relação de equilíbrio a uma dada temperatura entre a concentração na fase do fluido e a concentração nas partículas do adsorvente. Na

literatura encontra-se a correlação de dados de ensaios de adsorção com equações empíricas e semi-empíricas. Dentre estas equações, as que se destacam são as isotermas de Langmuir e de Freundlich.

O modelo de Langmuir pressupõe a ocorrência de uma monocamada de adsorção, uma vez que todos os sítios de ligação têm a mesma energia e são um número finito. Além disso, considera que a quantidade adsorvida pode atingir um limite quando a formação da monocamada estiver concluída. A Equação 2.3 descreve a equação de Langmuir (LANGMUIR, 1918):

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.3)$$

Onde:  $q_e$  quantidade adsorvida no equilíbrio, expressa em ( $mg\ g^{-1}$ );  $q_{m\acute{a}x}$  constante de capacidade máxima de sorção, expressa em ( $mg\ g^{-1}$ );  $K_L$  constante de energia de adsorção, expressa em ( $L\ mg^{-1}$ ); e  $C_e$  concentração do íon em equilíbrio, expressa em ( $mg\ L^{-1}$ ).

O modelo de Freundlich descreve uma adsorção multicamada devido à interação entre moléculas adsorvidas em superfícies heterogêneas. Neste caso, os sítios de adsorção têm energias diferentes e a quantidade adsorvida nunca atinge um valor máximo. A Equação 2.4 descreve a equação de Freundlich (FREUNDLICH, 1906):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

Onde:  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio, expressa em ( $mg\ g^{-1}$ );  $K_f$  a capacidade de adsorção, expressa em ( $mg\ g^{-1}$ ) ( $L\ mg^{-1}$ )<sup>1/n</sup>; e  $C_e$  concentração do adsorvato em equilíbrio, expressa em ( $mg\ L^{-1}$ ).

Os parâmetros empíricos  $K_f$  e  $1/n$  de Freundlich dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a capacidade de adsorção do adsorvente e com a intensidade de adsorção, respectivamente. O expoente  $1/n$  fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou não. Valores de  $1/n$  no intervalo  $0,1 < 1/n < 1$  representam condições de sorção favorável. Quanto mais próximo de 1 for o valor de  $1/n$ , mais favorável o processo será.

### 3. Materiais e métodos

Entre os meses de março e junho de 2018, todos os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP), situado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

#### 3.1. Especificação dos reagentes e do sólido adsorvente

O diclofenaco sódico (*2-[(2,6-Dichlorophenyl)amino]benzeneacetic acid sodium salt*) (pureza 99%) (DCF) utilizado em todos os experimentos foi obtido pela Sigma-Aldrich (D6899; lote: BCBK6371V). O sólido adsorvente utilizado foi o carvão ativo comercial granulado de origem vegetal da marca Labsynth (lote:144803), na granulometria de 10 a 16 mesh-tyler (diâmetro entre 2,0 e 1,18 mm), após peneiramento.

#### 3.2. Caracterização do sólido adsorvente

O sólido adsorvente foi caracterizado por análises de BET (Brunauer–Emmett–Teller) e BJH (Barrett-Joyner-Halenda) para avaliar, respectivamente, área superficial e volume e tamanho de poros da amostra. As análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. O equipamento usado foi um Analisador de tamanho de poros e área, modelo NOVA 4200e, marca Quantachrome.

#### 3.3. Soluções aquosas de diclofenaco sódico

Uma solução estoque de diclofenaco sódico na concentração de 500 mg L<sup>-1</sup> foi preparado utilizando-se o reagente P.A. e água deionizada. A partir dela, foram preparadas soluções em concentrações através a diluição da mesma, obedecendo-se a estequiometria das soluções.

#### 3.4. Equipamentos

Os equipamentos utilizados para os experimentos foram uma balança analítica Shimadzu modelo AY220, para pesagem do carvão ativado e DCF, um agitador magnético Fisaton, para o preparo de soluções, um agitador de Wagner modelo MA160, da marca Marconi (Figura 3.1) para a realização dos ensaios de adsorção e agitador (*shaker*) de bancada refrigerado Cientec modelo CT -712RN (Figura 3.1) para a construção da isoterma de adsorção. Para a análise da concentração de DCF, utilizou-se um espectrofotômetro Thermo Scientific, modelo Genesis 10S UV-VS no comprimento de onda característico de 276 nm.

**Figura 3.1.** Agitador de Wagner (esquerda) e agitador de bancada refrigerado (direita).



Fonte: Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP).

### 3.5. Ensaio de adsorção

Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Os ensaios de adsorção foram realizados em frascos *Schott* de 250 mL, com 50 mL de solução de DCF ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), com o pH natural da solução, em torno de 5,5. O carvão ativado, previamente pesado em balança analítica, foi adicionado em cada frasco de ensaio e o conjunto colocado sob agitação de  $28 \pm 2$  rpm, com tempo cronometrado.

Nestes ensaios foi avaliada a influência do tempo de contato entre fases e da concentração de sólido adsorvente, com objetivo de se obter as melhores condições de sorção para o DCF.

Na construção da isoterma de adsorção, por sua vez, variou-se a concentração inicial de DCF, e os frascos foram colocados em um agitador de bancada refrigerado, à temperatura controlada de  $25^\circ\text{C}$  e agitação de 200 rpm.

#### 3.5.1. Determinação do pH

Para todas as soluções o pH foi mantido como o natural da solução. O  $pK_a$  do DFC é em torno de 4.1 (LLINÀS *et al.*, 2007) e, pela sua baixa solubilidade em sua forma neutra, em meios ácidos o composto precipita, sendo removido da solução e apresentando falsos resultados de remoção (SAMAH *et al.*, 2018). Além disso, amostras coletadas de rios da

floresta tropical, de onde a maior parte da captação de água do país vem, apresenta pH em torno 5, como mostra Rigobello *et al.*, 2013.

### 3.5.2. Determinação do tempo de residência

Para este estudo foram utilizados os valores de pH natural e a concentração de sólido adsorvente como 4 g L<sup>-1</sup>. Utilizou-se 50 mL de solução de DCF (10 mg L<sup>-1</sup>), e o tempo foi variado nos valores pré-determinados de 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 e 150 minutos. Ao fim dos ensaios, as soluções foram analisadas.

### 3.5.3. Determinação da concentração de sólido adsorvente

Nesta etapa, foram utilizadas diferentes concentrações de carvão ativado (4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 e 30 g L<sup>-1</sup>) em 50 mL de solução de DCF (10 mg L<sup>-1</sup>), pelo tempo de 90 minutos, definido na etapa anterior. O pH utilizado nestes ensaios foi justificado no item 3.4.1. Após os ensaios, as soluções foram filtradas e analisadas.

### 3.5.4. Isoterma de adsorção

Com as melhores condições obtidas nos ensaios descritos nos itens 3.5.1, 3.5.2 e 3.5.3, foi construída uma isoterma de adsorção variando-se a concentração inicial de DCF nos valores de 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 400, 600 e 800 mg L<sup>-1</sup>. Os experimentos foram realizados em um agitador de bancada refrigerado sob a temperatura constante de 25°C e agitação de 200 rpm, utilizando-se 50 mL de solução por ensaio. As soluções foram filtradas e analisadas. De posse dos valores de concentração inicial e final em cada ponto foi possível calcular os valores de  $q_e$ , ou seja, a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de carvão, de acordo com a Equação 3.1:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{M_s} \times V \quad (3.1)$$

Onde:  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg L<sup>-1</sup>);  $C_i$  é a concentração inicial de adsorvato (mg L<sup>-1</sup>);  $C_e$  a concentração final ou de equilíbrio do adsorvato (mg L<sup>-1</sup>);  $V$  o volume de solução (L) e  $M_s$  a massa de sólido adsorvente (g).

A isoterma de equilíbrio foi plotada com os dados experimentais  $q_e$  (quantidade de soluto adsorvido na fase sólida) em função da concentração de equilíbrio  $C_e$ . Realizou-se um ajuste dos dados experimentais a dois modelos conhecidos de isoterma de adsorção: Langmuir e Freundlich. Para obtenção dos parâmetros e dos coeficientes de determinação

( $R^2$ ) dos modelos de isotermas analisados empregou-se o método dos erros mínimos quadráticos para regressão não linear. Utilizou-se a ferramenta Solver da planilha Microsoft Excel Office 2016 neste estudo.

O cálculo de  $R^2$  foi realizado fazendo-se uso da Equação 3.2.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(qe,calc - qe,exp)^2}{\sum(qe,exp - \overline{qe,exp})^2} \quad (3.2)$$

Onde:  $qe, calc$  é o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio calculado pelo modelo;  $qe, exp$  o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio obtido experimentalmente; e  $\overline{qe,exp}$  é a quantidade média – pelos valores da duplicata experimental – adsorvida no equilíbrio.

A estimativa do desvio padrão foi realizada com a Equação 3.3.

$$S = \sqrt{\frac{(qe,calc - qe,exp)^2}{N-1}} \quad (3.3)$$

Onde:  $qe, calc$  é o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio calculado pelo modelo;  $qe, exp$  a quantidade adsorvida no equilíbrio obtido experimentalmente e  $N$  o número de experimentos.

### 3.5.5. Determinação da concentração de DCF

A concentração de DCF nas soluções antes e após os ensaios de adsorção foi determinada pelo método de espectrofotometria na região do ultravioleta. As leituras foram realizadas com cubetas de quartzo no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 276 nm, característico do DCF. A remoção do DCF através dos experimentos foi avaliada com a diferença entre a concentração inicial e a concentração final de DCF, após a adsorção.

A curva de calibração foi construída a partir de soluções padrão de DCF nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 mg L<sup>-1</sup>, e as absorbâncias respectivas se relacionaram através de uma equação de reta obtida por regressão linear. A equação utilizada para relacionar absorbância e concentração de soluto (Equação 3.4) é oriunda da Lei de Beer-Lambert (SKOOG *et al.*, 2014).

$$C = \frac{A}{a} \quad (3.4)$$

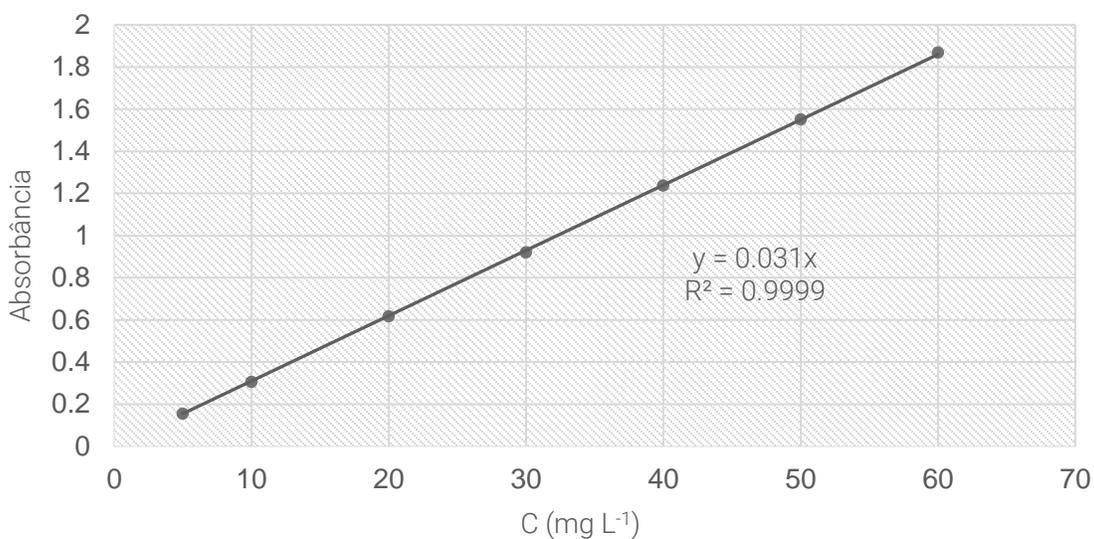
Onde:  $C$  é a concentração de soluto em  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $A$  é a absorbância medida em 276 nm;  $a$  é o coeficiente angular da reta de calibração.

A reta obtida por regressão linear (Figura 3.2), com coeficiente de ajuste  $R^2$  no valor de 0,9999, obedece à Equação 3.5.

$$A_{276} = 0.031 \times C \quad (3.5)$$

Onde:  $A_{276}$  é a absorbância no comprimento de onda característico de 276 nm;  $C$  é a concentração de DCF em solução, em  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Figura 3.2.** Curva de calibração do DCF por espectrofotometria UV/visível.



A remoção percentual é obtida pela Equação 3.6.

$$R = \frac{(c_i - c_f)}{c_i} \times 100 \quad (3.6)$$

Onde:  $R$  é a remoção percentual de DCF;  $C_i$  é a concentração inicial de soluto (nominal);  $C_f$  é a concentração final de soluto.

## 4. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos através dos experimentos são apresentados e discutidos nesse capítulo. O objetivo é mostrar o comportamento cinético da adsorção do diclofenaco sódico bem como determinar as condições mais favoráveis para esta.

### 4.1. Caracterização do sólido adsorvente

Algumas das propriedades relevantes e informativas para esse trabalho foram investigadas em análises BET e BJH. Essas propriedades são a área superficial, o raio médio dos poros e o volume total de poros. Na análise BET, uma área superficial de  $644,18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  foi determinada. Na Tabela 4.1 são relacionadas algumas áreas superficiais BET ( $AS_{\text{BET}}$ ) de carvões ativados encontrados na literatura. Há indícios de que uma maior área superficial e maior volume total de poros adsorventes aumentam a porcentagem de remoção de fármacos da solução aquosa (SATHISHKUMAR *et al.*, 2015; SAUCIER *et al.*, 2015; BHADRA; SEO; JHUNG, 2016).

**Tabela 4.1.** Adsorventes estudados na adsorção de DCF do meio aquoso (adaptado de BHADRA; SEO; JHUNG, 2016).

Adsorvente	Referência	$AS_{\text{BET}} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$
Carvão ativado de resíduo agrícola	(BACCAR <i>et al.</i> , 2012)	793
Carvão ativado de casca de cacau	(SAUCIER <i>et al.</i> , 2015)	619
Carvão ativado de <i>Terminalia catappa</i>	(SATHISHKUMAR <i>et al.</i> , 2015)	514
Carvão ativado de caroço de azeitonas	(LAROUS; MENIAI, 2016)	84
Carvão ativado comercial (média)	(BHADRA; SEO; JHUNG, 2016)	870
Carvão ativado utilizado nesse trabalho		644

É possível perceber que o carvão ativado utilizado nesse trabalho tem uma área superficial menor do que a média dos carvões ativados comerciais, que varia de 800 a  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (SATHISHKUMAR *et al.*, 2015; BHADRA; SEO; JHUNG, 2016; BHADRA *et al.*, 2017), mas, ainda assim, próximo à média dos descritos na Tabela 4.1.

Através da análise BJH, obteve-se um resultado de  $1,92 \text{ nm}$  para o raio médio dos poros, uma área superficial de poros de  $23,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e um volume de poros de  $0,027 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Torrellas *et al.* (2015) reportaram valores entre  $0,57$  e  $0,81 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para o volume de poros e  $2,7 \text{ nm}$  para o raio de poro dos carvões ativados feito a partir de caroço de pêsego. Saucier *et al.* (2015) apresentaram carvões que variam de  $0,27$  a  $0,32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  de volume de poros e  $4,8$  a  $5,5 \text{ nm}$  de raio para carvões ativados a partir da casca do fruto de cacau.

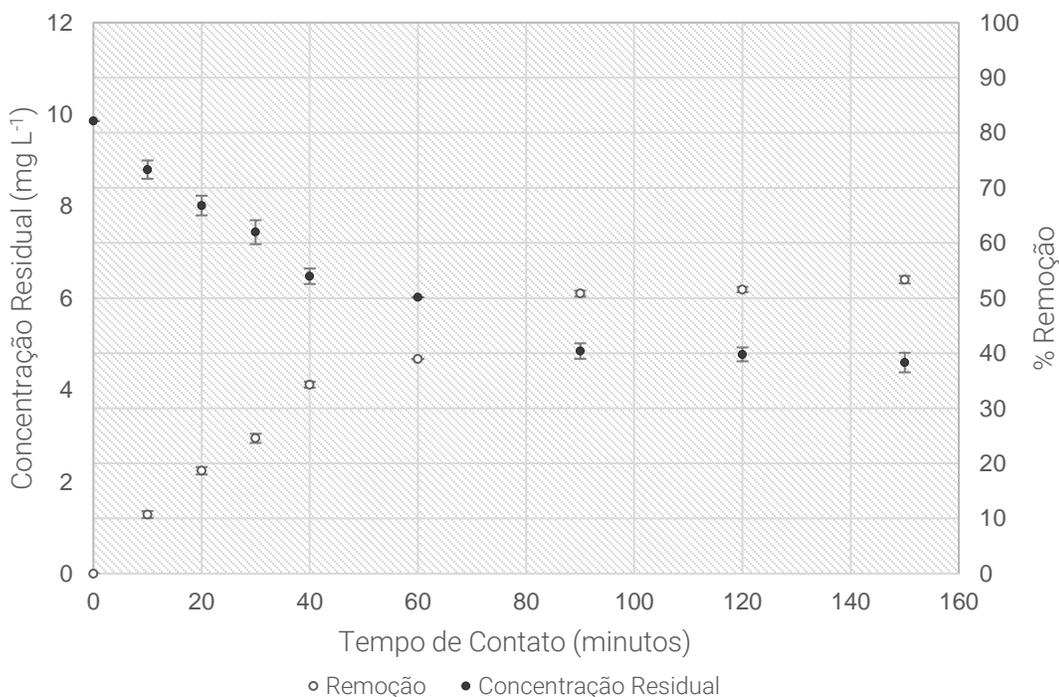
Bhadra; Seo; Jhung (2016) utilizaram carvões ativados oxidados de volume de poros igual a 0,32 a 0,56 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.

Fica visível, portanto, que talvez devido ao fato do carvão utilizado nos experimentos possuir menor área superficial, volume médio e raio de poros quando comparado aos trabalhos apresentados, seja esperada uma menor capacidade de adsorção (em miligramas de diclofenaco por grama de carvão) e a utilização de uma quantidade maior de adsorvente para alcançar remoções similares.

## 4.2. Determinação do tempo de contato

A influência do tempo de contato e a cinética de adsorção do DCF em carvão ativado foram investigadas avaliando a influência de diferentes tempos de contato do processo. Como resultado da revisão sobre o tópico do pH no item 3.5.1, foi mantido o pH natural da solução de diclofenaco – em torno de 5,5 – para a condução desses ensaios. A Figura 4.1 apresenta os efeitos referentes à remoção e às concentrações. Barras de erro foram adicionadas aos marcadores para evidenciar a acuracidade dos resultados.

**Figura 4.1.** Concentração residual (mg L<sup>-1</sup>) e remoção (%) do DCF em função do tempo de ensaio.



A partir da análise da Figura 4.1, percebe-se um aumento considerável na taxa de remoção percentual de diclofenaco até que um equilíbrio de adsorção se estabeleça. O

equilíbrio é atingido quando não há mais transferência de massa ocorrendo entre a fase fluida e a fase adsorvida no sólido. O DCF é removido da fase fluida até atingir cerca de 52% ( $q_t = 1,252 \text{ mg g}^{-1}$ ) no tempo de 90 minutos, chegando a uma capacidade máxima de adsorção de  $1,314 \text{ mg g}^{-1}$  no tempo de 150 min. Uma análise de variância (ANOVA – fator único) foi realizada a fim de comparar os dados dos tempos de 90, 120 e 150 minutos com a significância ( $\alpha$ ) de 0,05 e, então, verificar se o equilíbrio foi atingido e a partir de qual tempo. Os resultados do teste são mostrados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2.** Análise de variância para os ensaios de adsorção de DCF entre os tempos de 90, 120 e 150 minutos ( $\alpha=0,05$ ).

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,004	1	0,004	0,002	0,965	7,709
Dentro dos grupos	8,215	4	2,054			
<b>Total</b>	<b>8,219</b>	<b>5</b>				

Como o valor-P entre os tempos analisados é maior que  $\alpha$ , pode-se inferir que, estatisticamente, os valores de 90, 120 e 150 minutos não apresentam distinção entre si. Sendo assim, quanto menor o tempo despendido para a remoção de DCF do meio, menor o consumo energético e menor são os custos do processo. Portanto, o tempo ideal escolhido para a adsorção de DCF foi de 90 minutos, visando um consumo menor de energia e maior eficiência do processo de adsorção.

Em um estudo utilizando carvão ativado feito de cascas de *Terminalia catappa* que apresenta  $A_{\text{BET}}$  (área superficial BET) de  $514 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  – próxima da  $A_{\text{BET}}$  do carvão ativado utilizado neste trabalho, Sathishkumar *et al.* (2015) mostraram um aumento de adsorção com o aumento de tempo de contato até um máximo de 120 minutos, que foi determinado como tempo de equilíbrio. Torrellas *et al.* (2015) mostraram em seu estudo uma máxima capacidade de adsorção de cerca de  $20 \text{ mg g}^{-1}$ , após um período de 120 minutos, porém o sólido empregado possuía volume de poros cerca de 20 a 30 vezes maior do que o deste trabalho, além de uma área superficial 2 vezes maior.

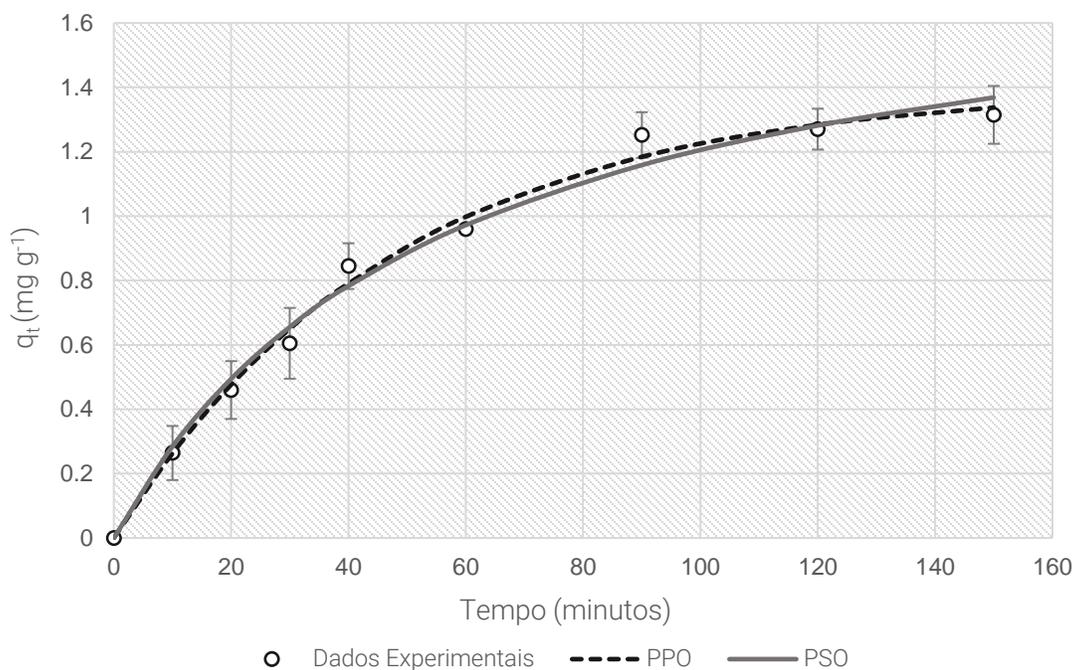
Como demonstrado por Saucier *et al.* (2015), o equilíbrio foi atingido com aproximadamente 100 minutos em experimentos de adsorção utilizando carvão ativado a partir do casca do fruto de cacau. A área superficial desse adsorvente é muito próxima à do carvão utilizado no presente trabalho ( $A_{\text{SBET}} = 619 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Entretanto, como mencionado no item 4.1, o volume de poros é cerca de 10 vezes maior ( $0,27$  a  $0,32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), o que

configura ao carvão de cacau um uma capacidade de adsorção de cerca  $35 \text{ mg g}^{-1}$ , maior do que a encontrada no carvão comercial utilizado neste trabalho.

### 4.3. Cinética de adsorção

Com o objetivo de investigar o mecanismo e a cinética de adsorção do DCF em carvão ativado comercial, uma curva da quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente,  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) em função do tempo foi construída. Neste trabalho, dois dos principais modelos cinéticos foram selecionados para ajuste aos dados experimentais: a cinética de pseudoprimeira ordem (Equação 2.1), pseudosegunda ordem (Equação 2.2). Na Figura 4.2, constam os pontos obtidos experimentalmente e as curvas teóricas do ajuste dos modelos de PPO e PSO aos dados experimentais, para comparação.

**Figura 4.2.** Quantidade removida pelo tempo na adsorção do diclofenaco em carvão ativado e ajuste dos modelos cinéticos de PPO e PSO ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{\text{carvão}} = 4 \text{ g L}^{-1}$  e pH natural – em torno de 5,5).



Pelo gráfico da Figura 4.2, tanto o modelo de PPO quanto o PSO assemelham-se aos dados experimentais. Portanto, para melhor comparar os ajustes realizados, a Tabela 4.3 apresenta os parâmetros cinéticos e os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) de ambos modelos.

**Tabela 4.3.** Parâmetros dos ajustes dos modelos de PPO e PSO aos dados experimentais da cinética de adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado.

<b>Modelo de pseudoprimeira ordem</b>		
<b>q<sub>1</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
1,399	0,021	0,994
<b>Modelo de pseudosegunda ordem</b>		
<b>q<sub>2</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>k<sub>2</sub> (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
1,880	0,009	0,989

O modelo de PPO fez a melhor predição da quantidade de diclofenaco sódico adsorvida no equilíbrio que, experimentalmente, foi de 1,314 mg g<sup>-1</sup>. Além disso, é também o que visualmente reproduziu melhor o comportamento da curva da quantidade adsorvida, e o que apresenta melhor coeficiente de determinação entre os dois modelos, apesar dos valores serem muito similares. Assim, durante o processo de adsorção, a transferência de massa da fase fluida para os sítios ativos disponíveis para adsorção ocorre tendo como força motriz a diferença de concentração (LAGERGREN, 1898). Desta forma, a concentração de DCF na fase fluida desempenhou um papel significativo na adsorção de DCF.

Em um estudo utilizando carvão ativado feito a partir de madeira de pinheiro, Lonappan *et al.* (2018) mostraram que, mesmo com um coeficiente de correlação próximo à unidade, o modelo de pseudosegunda ordem não indicou um valor de quantidade adsorvida que fosse igual ou comparável com a capacidade de adsorção observada experimentalmente. O modelo de pseudoprimeira ordem, mesmo com R<sup>2</sup> de 0,938, apresentava quantidade adsorvida calculada muito próxima da experimental. Sendo assim, foi escolhido o modelo PPO como mais adequado àquele processo de adsorção.

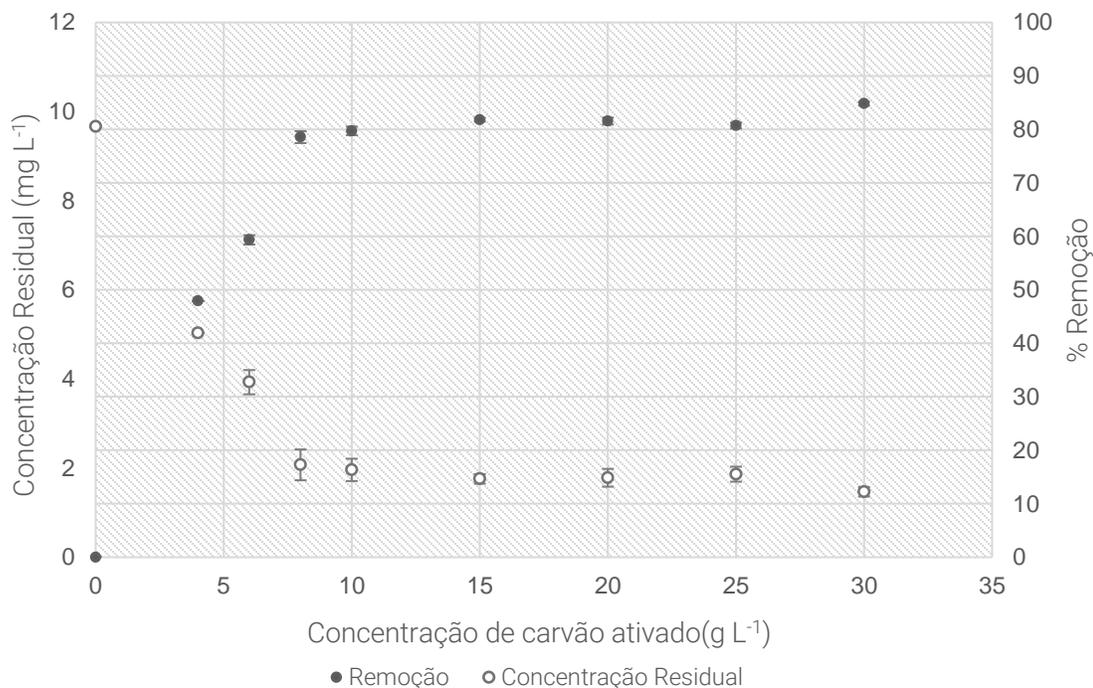
Em muitos estudos da literatura (SATHISHKUMAR *et al.*, 2015; SAUCIER *et al.*, 2015; BHADRA; SEO; JHUNG, 2016; LAROUS; MENIAI, 2016) o modelo de pseudosegunda ordem foi apontado como descritivo da cinética de adsorção de diclofenaco, sugerindo que a etapa limitante da taxa de adsorção corresponda à quimissorção. A diferença desses estudos para o apresentado neste trabalho pode estar relacionado às diferenças entre os grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes, como investigado por Bhadra *et al.* (2017), e ao baixo volume de poros determinado na análise BJH do carvão ativado.

#### 4.4. Determinação da concentração de sólido adsorvente

Os ensaios referentes à influência da concentração de carvão ativado granular na remoção de DCF em solução aquosa foram feitos em pH natural da solução (aproximadamente 5,5), com um tempo de contato de 90 minutos a temperatura de 25 °C.

Na Figura 4.3, os resultados referentes à remoção (marcadores preenchidos) e às concentrações residuais (marcadores vazados) serão evidenciados. Barras de erro foram adicionadas aos marcadores para evidenciar a acuracidade dos resultados.

**Figura 4.3.** Concentração residual ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e remoção (%) do DFC em função da concentração de carvão ativado ( $\text{g L}^{-1}$ ).



Observa-se que, com o aumento da concentração de carvão ativado no sistema, a eficiência na remoção de DCF aumenta gradativamente até a concentração de 30  $\text{g L}^{-1}$ , equivalente a 85% de remoção, em que é obtida uma concentração residual de 1,45  $\text{mg L}^{-1}$  de diclofenaco. Entretanto, a partir de 8  $\text{g L}^{-1}$  (80,3 % de remoção) observa-se que a concentração não diminuiu de forma representativa e que a capacidade de adsorção, isto é, a quantidade adsorvida por unidade de massa, diminuiu.

Para verificar se os conjuntos de dados são estatisticamente distintos ou não, utilizou-se um teste de variância (ANOVA - fator único) no *software* Excel para comparar as

remoções, utilizando as concentrações de carvão de 8, 10, 15, 20, 25 e 30 g L<sup>-1</sup>. A análise foi realizada com uma significância ( $\alpha$ ) igual a 0,05 e está sumarizada na Tabela 4.4. O teste ANOVA demonstrou que o percentual de remoção obtido com essas concentrações não apresenta diferença significativa – o valor-P é maior que 0,05. Dessa forma, foi utilizada a concentração de 8 g L<sup>-1</sup> de carvão em solução nos estudos realizados posteriormente, procurando manter a viabilidade econômica e a minimização de resíduos.

**Tabela 4.4.** Análise de variância para os ensaios de adsorção de DCF entre os tempos de 90, 120 e 150 minutos ( $\alpha=0,05$ ).

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,334	1	0,334	0,061	0,810	4,965
Dentro dos grupos	54,589	10	5,459			
<b>Total</b>	<b>54,924</b>	<b>11</b>				

Um aumento na eficiência de remoção com dosagem de adsorvente pode ser atribuído ao aumento da área de superfície e à disponibilidade de mais sites de adsorção (NAZARI; ABOLGHASEMI; ESMAIELI, 2016). Segundo Sadaf; Bhatti (2014), a diminuição da capacidade de adsorção com o aumento na concentração de adsorvente pode ser explicada pelo fato de que, em altas doses de adsorvente, ocorre a agregação de adsorvente devido à saturação de sítios ativos e interação com as partículas.

#### 4.5. Isotermas de adsorção

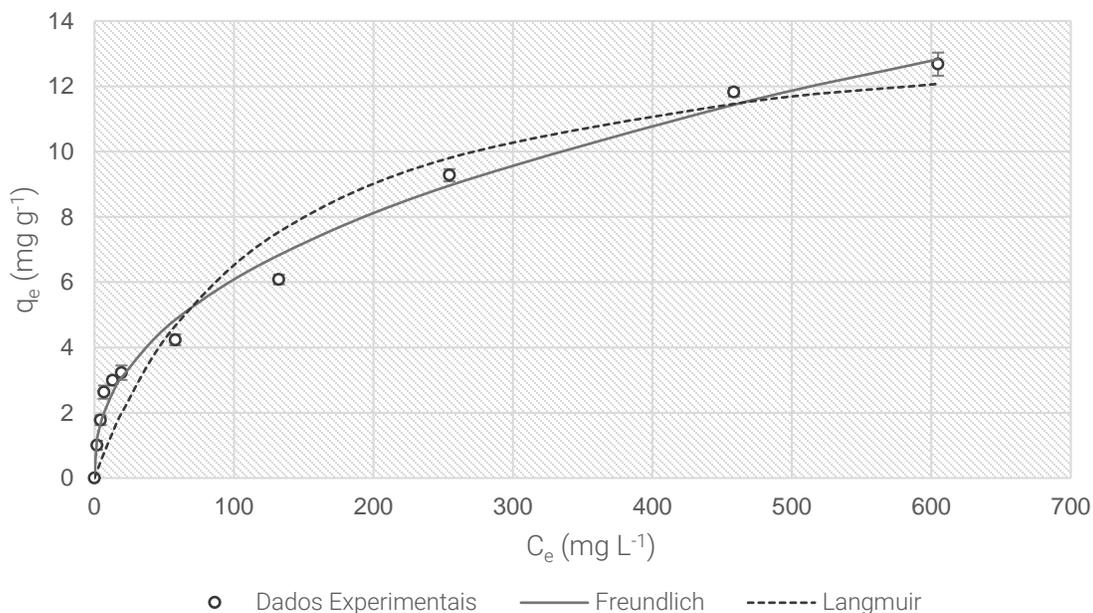
As isotermas de adsorção são modelos matemáticos que relacionam a concentração residual de soluto na solução com a quantidade adsorvida do mesmo, como adsorvato, no sólido adsorvente. Foi avaliada a adsorção com diferentes concentrações de DFC utilizando as condições obtidas nos estudos anteriores – pH natural, concentração de adsorvente de 8 g L<sup>-1</sup>. A temperatura para realização das isotermas foi de 25 °C e o tempo de contato utilizado nos experimentos foi de 3 horas, superior ao melhor tempo encontrado nas condições anteriores, de forma a garantir que fosse atingido o equilíbrio de adsorção mesmo em altas concentrações de diclofenaco.

Para fazer a análise dos dados experimentais, dois modelos de isotermas reportados na literatura foram utilizados: Langmuir e Freundlich. O método de regressão não-linear foi adotado. Os parâmetros obtidos para cada modelo, assim como os respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) são apresentados pela Tabela 4.5.

**Tabela 4.5.** Parâmetros dos modelos de Freundlich e Langmuir para adsorção de DFC a 25 °C.

Freundlich		
n	$k_F$ (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
2,411	0,900	0,990
Langmuir		
$q_{máx}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
14,520	0,008	0,937

Para comparação dos modelos de isotermas, a isoterma de adsorção obtida para o DCF bem como o ajuste dos modelos de Freundlich e Langmuir está representada na Figura 4.4.

**Figura 4.4.** Isotermas de adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado e ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich para a temperatura de 25 °C ( $C_{carvão} = 8$  g L<sup>-1</sup>,  $t = 3$  h e pH natural).

Pela análise das curvas da Figura 4.4, pode-se inferir que a quantidade adsorvida continua aumentando com o aumento da concentração de equilíbrio, sem atingir um patamar. Tal comportamento é característico da isoterma de Freundlich, pois esta prevê que a adsorção não é restrita a uma monocamada, como é o caso da premissa da isoterma de Langmuir, podendo haver a formação de camadas sobrepostas de adsorvato, característica da fisissorção. Além disso, o modelo de Freundlich apresentou maior coeficiente de determinação em comparação ao modelo de Langmuir, conforme mostra a Tabela 4.5.

Os resultados mostram que o valor de  $1/n$  no modelo de Freundlich é menor que a unidade, sugerindo que o carvão ativado tem uma natureza superficial heterogênea – consideração que o modelo de Langmuir não faz - e é favorável para o processo de adsorção de diclofenaco. Um valor de  $n$  maior que 1 indica condições positivas para a ligação entre diclofenaco e carvão ativado (SATHISHKUMAR *et al.*, 2015). Na literatura, assim como neste trabalho, relata-se que o mecanismo de adsorção de diclofenaco em carvão ativado e outros adsorventes pode ser melhor explicado pela equação de Freundlich (ÁLVAREZ *et al.*, 2015; DE FRANCO *et al.*, 2018).

## 5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

O objetivo desse trabalho foi estudar a remoção de diclofenaco sódico de soluções aquosas em processo de adsorção em batelada, utilizando-se carvão ativado comercial como sólido adsorvente. A influência da concentração de sólido adsorvente e do tempo de contato entre as fases foi estudada. Todos os ensaios foram realizados usando pH natural da solução, em torno de 5,5. O tempo de residência mais adequado foi de 90 minutos e a concentração de sólido adsorvente que revelou a melhor condição experimental foi a de  $8 \text{ g L}^{-1}$ , com uma remoção de 80,3% de DFC.

Nos estudos cinéticos, o modelo de pseudoprimeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais ( $R^2 = 0,994$ ), indicando que a taxa de adsorção é proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida em um dado momento ( $q_t$ ) e a quantidade máxima adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ).

Nos estudos de equilíbrio, o modelo matemático de Freundlich se ajustou de forma satisfatória os dados experimentais, com coeficiente de determinação igual a 0,99. Com este resultado pode-se concluir que o mecanismo de adsorção não é limitado a uma monocamada, podendo haver a formação de camadas sobrepostas de adsorvato, característica da fisissorção.

Conclui-se que a adsorção do diclofenaco sódico nas condições estudadas demonstrou ser uma alternativa eficaz para tratar águas e efluentes que contaminados com fármacos como o DFC, uma vez que índices de remoção acima de 80% são satisfatórios para uma molécula complexa como a estudada.

Como sugestões para complementação a este trabalho, sugere-se analisar a composição superficial do adsorvente para avaliar a afinidade do carvão ativado e DFC; estudar a regeneração do sólido adsorvente; realizar testes com carvão ativado de fontes sustentáveis; avaliar a influência da temperatura, pela construção de isotermas em diferentes temperaturas e estudo termodinâmico; estudar o processo de adsorção contínuo em leito fixo; estudar o processo de adsorção multicomponente e com efluentes reais, como os de origem hospitalar, bem como a caracterização e quantificação por componente dos mesmos. Sugere-se também um estudo de viabilidade econômica para definir os parâmetros mais eficientes para o processo.

## 6. Referências

AHMED, M. J. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 274–282, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.073>>.

ÁLVAREZ, S.; RIBEIRO, R. S.; GOMES, H. T.; SOTELO, J. L.; GARCÍA, J. 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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2014.11.001>>.

BACCAR, R.; SARRÀ, M.; BOUZID, J.; FEKI, M.; BLÁNQUEZ, P. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. **Chemical Engineering Journal**, v. 211–212, n. 2012, p. 310–317, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.099>>.

BHADRA, B. N.; AHMED, I.; KIM, S.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 50–58, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.127>>.

BHADRA, B. N.; SEO, P. W.; JHUNG, S. H. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 301, p. 27–34, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.143>>.

BONNE, B.; GOMEZ, E.; COURANT, F.; ESCANDE, A.; FENET, H. Diclofenac in the marine environment: A review of its occurrence and effects. v. 131, n. December 2017, p. 496–506, 2018.

CRANE, M.; WATTS, C.; BOUCARD, T. Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals. **Science of the Total Environment**, v. 367, n. 1, p. 23–41, 2006.

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

DE FRANCO, M. A. E.; DE CARVALHO, C. B.; BONETTO, M. M.; DE PELEGRINI SOARES, R.; FÉRIS, L. A. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 181, p. 145–154, 2018.

DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um Produto Natural (Cortiça) como Adsorvente de Pesticidas Piretróides em Águas. p. 198, 2005.

FREUNDLICH, H. M. . Over the adsorption in solution. **J. Phys. Chem**, v. 57, p. 385–470, 1906.

GRABICOVA, K.; GRABIC, R.; FEDOROVA, G.; FICK, J.; CERVENY, D.; KOLAROVA, J.; TUREK, J.; ZLABEK, V.; RANDAK, T. Bioaccumulation of psychoactive pharmaceuticals in fish in an effluent dominated stream. **Water Research**, v. 124, p. 654–662, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.018>>.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HOFMAN-CARIS, C. H. M.; SIEGERS, W. G.; VAN DE MERLEN, K.; DE MAN, A. W. A.; HOFMAN, J. A. M. H. Removal of pharmaceuticals from WWTP effluent: Removal of EfOM followed by advanced oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 514–521, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.154>>.

HOMEM, E. M. Remoção de Chumbo , Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado. p. 132, 2001. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000239265>>.

IBGE. **Expectativa de vida no Brasil sobe para 75,5 anos em 2015**. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/editoria/saude/2016/12/expectativa-de-vida-no-brasil-sobe-para-75-5-anos-em-2015>>.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEM, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water : A review. v. 219, 2018.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water Research**, v. 43, n. 2, p. 363–380, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>>.

KHETAN, S. K.; COLLINS, T. J. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment : A Challenge to Green Chemistry. 2007.

KUMAR, Y. P.; KING, P.; PRASAD, V. S. R. K. Equilibrium and kinetic studies for the biosorption system of copper ( II ) ion from aqueous solution using *Tectona grandis* L . f . leaves powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1211–1217, 2006.

- LAGERGREN, S. Y. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakad. Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898. Disponível em: <[https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84999143646&origin=SingleRecordEmailAlert&dgcid=scalert\\_sc\\_search\\_email&txGid=BC81928C1802E221B1A9A8D8F9963BDB.wsnAw8kcdt7IPYLO0V48gA%253a21%5Cnhttp://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0167428](https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84999143646&origin=SingleRecordEmailAlert&dgcid=scalert_sc_search_email&txGid=BC81928C1802E221B1A9A8D8F9963BDB.wsnAw8kcdt7IPYLO0V48gA%253a21%5Cnhttp://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0167428)>.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.
- LAROUS, S.; MENIAI, A. H. Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 24, p. 10380–10390, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.096>>.
- LLINÀS, A.; BURLEY, J. C.; BOX, K. J.; GLEN, R. C.; GOODMAN, J. M. Diclofenac solubility: Independent determination of the intrinsic solubility of three crystal forms. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 50, n. 5, p. 979–983, 2007.
- LONAPPAN, L.; ROUISSI, T.; KAUR BRAR, S.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. **Bioresource Technology**, v. 249, n. October 2017, p. 386–394, 2018.
- MCCALLUM, E. S.; KRUTZELMANN, E.; BRODIN, T.; FICK, J.; SUNDELIN, A.; BALSHINE, S. Exposure to wastewater effluent affects fish behaviour and tissue-specific uptake of pharmaceuticals. **Science of the Total Environment**, v. 605–606, p. 578–588, 2017.
- MILLER, T. H.; BURY, N. R.; OWEN, S. F.; MACRAE, J. I.; BARRON, L. P. A review of the pharmaceutical exposome in aquatic fauna. **Environmental Pollution**, v. 239, p. 129–146, 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749117352375>>.
- NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.l.: s.n.]
- NAZARI, G.; ABOLGHASEMI, H.; ESMAIELI, M. Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 357–365, 2016.
- NIETO, E.; CORADA-FERNÁNDEZ, C.; HAMPEL, M.; LARA-MARTÍN, P. A.; SÁNCHEZ-ARGÜELLO, P.; BLASCO, J. 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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.171>>.

PEREIRA, C. D. S.; MARANHO, L. A.; CORTEZ, F. S.; PUSCEDDU, F. H.; SANTOS, A. R.; RIBEIRO, D. A.; CESAR, A.; GUIMARÃES, L. L. Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. **Science of the Total Environment**, v. 548–549, p. 148–154, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.051>>.

PUCKOWSKI, A.; MIODUSZEWSKA, K.; ŁUKASZEWICZ, P.; BORECKA, M.; CABAN, M.; MASZKOWSKA, J.; STEPNOWSKI, P. Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment: A review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 127, p. 232–255, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2016.02.049>>.

RIGOBELLO, E. S.; DANTAS, A. D. B.; DI BERNARDO, L.; VIEIRA, E. M. Removal of diclofenac by conventional drinking water treatment processes and granular activated carbon filtration. **Chemosphere**, v. 92, n. 2, p. 184–191, 2013.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. Á.; PRADOS-JOYA, G. Chemosphere Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water . A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013.

ROSAL, R.; RODRÍGUEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; PETRE, A.; GARCÍA-CALVO, E.; GÓMEZ, M. J.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 578–588, 2010.

RUTHVEN, D. M. Physical Adsorption and the Characterization of Porous Adsorbents. In: **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. [s.l: s.n.]19p. 433.

SADAF, S.; BHATTI, H. N. Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 541–553, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.004>>.

SAMAH, N. A.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J.; SEBASTIÁN, R. M.; VALIENTE, M.; LÓPEZ-MESAS, M. Molecularly imprinted polymer for the removal of diclofenac from water: Synthesis and characterization. **Science of the Total Environment**, v. 631–632, p. 1534–1543, 2018.

SATHISHKUMAR, P.; ARULKUMAR, M.; ASHOKKUMAR, V.; MOHD YUSOFF, A. R.; MURUGESAN, K.; PALVANNAN, T.; SALAM, Z.; ANI, F. N.; HADIBARATA, T. Modified phyto-waste Terminalia catappa fruit shells: a reusable adsorbent for the removal of

micropollutant diclofenac. **RSC Advances**, v. 5, n. 39, p. 30950–30962, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA11786G>>.

SAUCIER, C.; ADEBAYO, M. A.; LIMA, E. C.; CATALUÑA, R.; THUE, P. S.; PROLA, L. D. T.; PUCHANA-ROSETO, M. J.; MACHADO, F. M.; PAVAN, F. A.; DOTTO, G. L. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p. 18–27, 2015.

SCOTT, T.; PHILLIPS, P. J.; KOLPIN, D. W.; COLELLA, K. M.; FURLONG, E. T.; FOREMAN, W. T.; GRAY, J. L. Science of the Total Environment Pharmaceutical manufacturing facility discharges can substantially increase the pharmaceutical load to U . S . wastewaters. **Science of the Total Environment**, v. 636, p. 69–79, 2018.

SIGMA-ALDRICH. **Diclofenac sodium salt**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma>>.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Skoog and West's Fundamentals of Analytical Chemistry**. [s.l: s.n.]

STARLING, M. C. V. M.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Occurrence, Control And Fate Of Contaminants Of Emerging Concern In Environmental compartments In Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, n. October 2017, p. 0–1, 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389418302759>>.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery**. [s.l: s.n.]

TORRELLAS, S. Á.; GARCÍA LOVERA, R.; ESCALONA, N.; SEPÚLVEDA, C.; SOTELO, J. L.; GARCÍA, J. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 788–798, 2015.

WEBB, S.; TERNES, T.; GIBERT, M.; OLEJNICZAK, K. Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water. **Toxicology Letters**, v. 142, n. 3, p. 157–167, 2003.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Pharmaceuticals in Drinking-water. **Geneva: World Health Organization.**, v. 50, p. 600–3, 2011. Disponível em: <<http://www.who.int/iris/handle/10665/44630>>.

YANG, Y.; OK, Y. S.; KIM, K. H.; KWON, E. E.; TSANG, Y. F. Occurrences and removal of

pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 596–597, p. 303–320, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>>.

ZENKER, A.; CICERO, M. R.; PRESTINACI, F.; BOTTONI, P.; CARERE, M. Bioaccumulation and biomagnification potential of pharmaceuticals with a focus to the aquatic environment. **Journal of Environmental Management**, v. 133, p. 378–387, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.017>>.